



Industria y Comercio

Organización y
Digitalización CSA Ltda

OP

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-108829

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

DIAMINO-1,3,5-TRIAZINAS SUSTITUIDAS EN N CON RADICALES BICICLICOS,

PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACION, COMPOSICIONES DE LAS MISMAS, Y

SU USO COMO HERBICIDAS Y REGULADORES DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE AG

DOMICILIO

MONHEIM, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

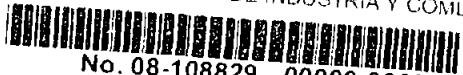
22. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-108829- -00000-0000

Fecha: 2008-10-10 17:49:50 Dep: 2020 NULCREACION
Tra: 11 PATENTE IYII Eje: 379 FASE NACIONAL II
Act: 411 PRESENTACION Folios: 196

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 11 Nov. 2008

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.
☐ Capítulo I.
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: BAYER CROPSCIENCE AG
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.

Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim,
Alemania

Domicilio: Monheim,
Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Kiemens MINN
Rossertstrasse 61,
65795 Hattersheim,
Alemania

3. Martin HILLS
Am Itzelgrund 5b,
65510 Idstein,
Alemania

5. Christopher ROSINGER
Am Hochfeld 33,
65719 Hofheim,
Alemania

2. Hansjörg ETRICH
Am Stegskreuz 3b,
65719 Hofheim,
Alemania

4. Heinz KEHNE
Ittisweg 7a,
65719 Hofheim,
Alemania

6. Dieter FEUCHT
Am Burggraben 7A,
65760 Eschborn,
Alemania

5

PCT (86)
Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/002799 Fecha: 29 de marzo de 2007
Publicación Internacional No. WO 2007/115695 A1 Fecha: 18 de octubre de 2007

6

Título (54)
DIAMINO-1,3,5- TRIAZINAS SUSTITUIDAS EN N CON RADICALES BICICLICOS,
PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACION, COMPOSICIONES DE LAS MISMAS,
Y SU USO COMO HERBICIDAS Y REGULADORES DEL CRECIMIENTO DE LAS
PLANTAS

7

Clasificación Internacional (51) C07D 251/018

8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>DE</u>	(32) Fecha <u>11 de abril de 2006</u>	(31) Número de Solicitud <u>10 2006 016 885.2</u>

9

Comprobante de pago No.: 08-77,523**Fecha: 29 de septiembre de 2008**

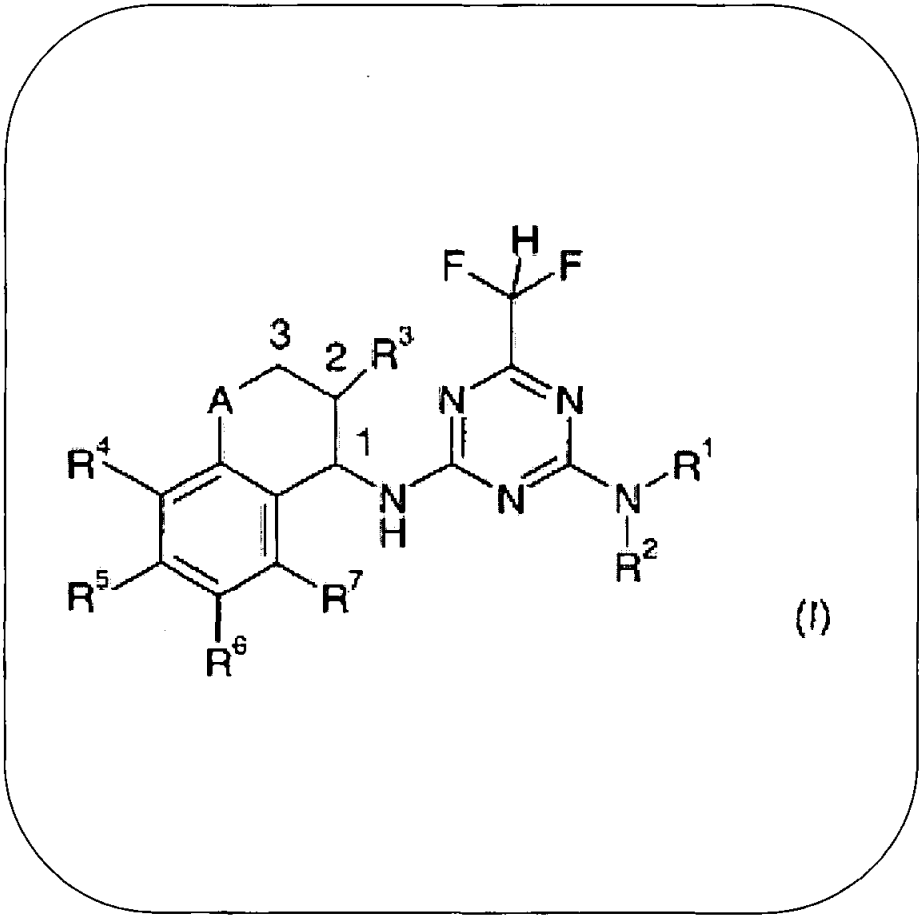
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.oo.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ 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.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

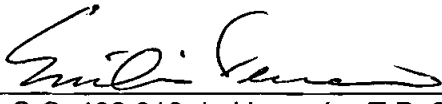
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA: 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/115695 A1

Descripción:

Páginas 76 en el idioma original

Páginas 75 en español

Reivindicaciones: Número (s) 11

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒ **Forma PCT/IB/306.** Notificación de la inscripción del cambio de solicitante de **BAYER CROPSCIENCE GMBH** a **BAYER CROPSCIENCE AG.**
4. ☒ **Forma PCT/IPEA/409.** Informe Preliminar Internacional sobre Patentabilidad.
5. ☒ Extracto de publicación.

**NO REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF- ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Bayer CropScience AG

domiciliado (s) en/of Alfred-Nobel-Str. 50,

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

No. 03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration ~~DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA M~~ ~~FO~~ ~~BEFORE a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and~~ ~~in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice.~~ If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons.

Administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los
onales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes
suntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y
diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas,
defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales,
enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de
origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio,
cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos;
b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor,
oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial,
nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la
protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles,
penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con
estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos
promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan
sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del
proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de
agentes oficiosos.

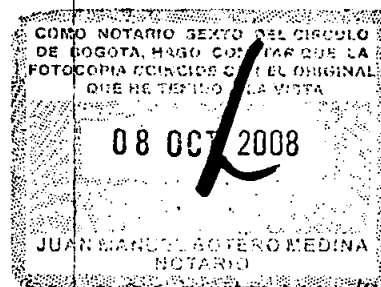
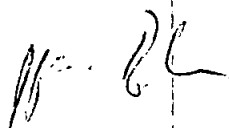
with or without jurisdiction, specially those administrative,
administrative contentious and judicial, as well as before
Arbitration Court, in all matters concerning the following: a)
Obtainment of patents, utility models and industrial designs;
the registration of trademarks, collective, defensive and service
marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain
names, vegetal varieties and denominations of origin; its
renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary
cancellation; and the registration of licenses of use of the above
rights; b) Actions of unfair competition, protection to the
consumer, oppositions or observations, administrative or Court
cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the
action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and
in general the civil, penal, and administrative suits relating to
those rights; actions and suits instituted by me (us) or against
me (us). And that in all the above matters they may substitute
this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts
of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done
by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003
en/in Leverkusen
por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Firma

Signature

Bayer CropScience AG



7

AUTENTICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El suscrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de
Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo
de Secretaria
de la compañía Bayer CropScience AG

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a
las leyes de Alemania

que la dirección de dicha compañía es Alfred Nobel-Str.
50, 40789 Monheim, Alemania

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los
documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature
of

Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse
is authentic, that the signatory currently acts in the position of
secretaries

of the company Bayer CropScience AG

a company currently existing and organized under the laws of
Germany

that the address is Alfred-Nobel-Str. 50,
40789 Monheim, Germany

and that the signatory has the power to grant this document.

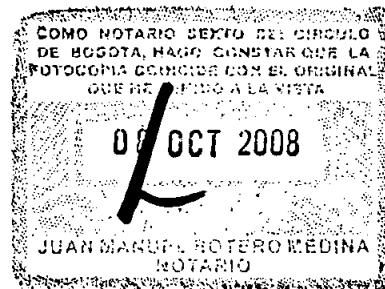
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon
examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



URNr. 242/2003

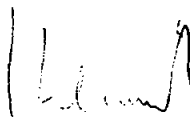
Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

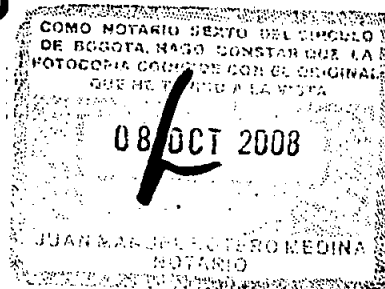
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

Ich bescheinige aufgrund Einsicht in das Handelsregister des
Amtsgerichts Langenfeld - HRB 3990 -, daß die genannten Herren
berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in
Monheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 12. Februar 2003


Notar



ARBEITSMITTEL
(Convention de La Haye du 5 octobre 1954)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von
Dirk Heiderhoff

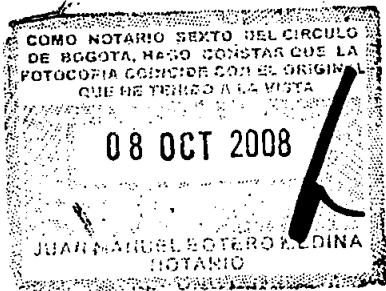
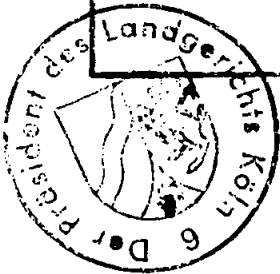
3. in seiner Eigenschaft als Notar

4. die ist versehen mit dem ~~Stempel~~ Siegel des ~~(des)~~
Notars Dirk Heiderhoff
in Leverkusen

5. in Köln
Bestätigt 17. FEB 2003
6. durch den Vicepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 482/03

9. Stempel/Siegel: 10. Unterschrift:
Carsten Caliebe



13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

9

TRADUCCION OFICIAL No. 9450

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

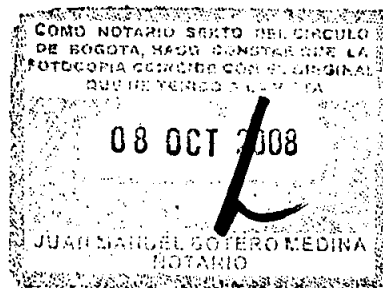
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 12 de febrero 2003 en Leverkusen, Alemania, por los señores Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse.

Autenticación en español e inglés de las firmas antecedentes y certificació de existencia de la sociedad por el notario de Leverkusen, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen.



LUZ ARRIAGA DE HERBER
Firma de Luz Arriaga de Herber

10

Protocolo notarial 242/2003

Certifico la autenticidad de la firma antecedentes puestas
ante mí por los señores

1. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,
2. Dr. Axel Bader, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,

a quienes conozco en persona.

Certifico, por haber tenido la lista el registro de comercio del Juzgado Municipal de Langenfeld -HRB 3990- que los mencionados señores están facultados, en su calidad de apoderados, para representar individualmente a la firma Bayer CropScience Aktiengesellschaft, domiciliada en Monheim am Rhein.

Leverkusen, 12 de febrero 2003

(Hilo y oblea notarial)

Fdo.: firma ilegible, Notario

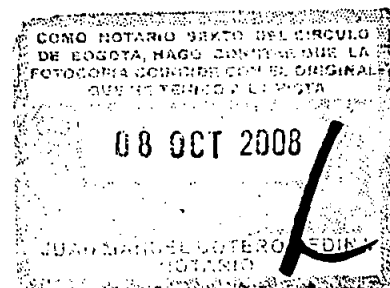
Costas

Art. 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-



ATA APLICADA DEL NOTARIO
RECONOCIDA POR EL JUDICIAL
F. Cutero
Reconocida por el J. J. J. J. J.

11

Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	EUROS 5,28
Total	EUROS 38,28

Fdo.: Heiderhoff, notario

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario en
Leverkusen

Certificado

5. en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello

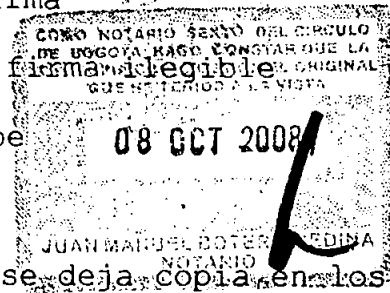
10. Firma

El Presidente del

Fdo.: *[Firma ilegible]*

Tribunal Regional de Colonia

Caliebe



ES TRADUCCIÓN FIEL COMPLETA, de la cual se deja copia en los
archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 14 de marzo 2003.

[Firma manuscrita]
1994 APOSTILLA DE LA HAYE
TRADUCCIÓN FIEL COMPLETA
Notario Heiderhoff, Colonia

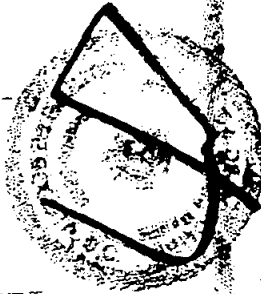
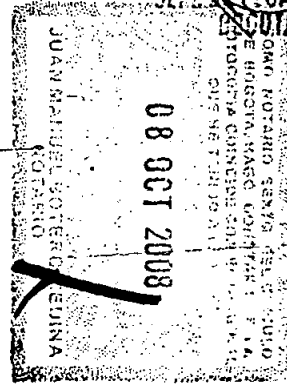
MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208993
J. Arango de D.
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

1803 MAR 18 P 12:24

JEFES DE LEGACIONES
BOGOTA D.C.



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, MANIFIESTO CONFORME A LOS DECRETOS 900 (R) Y 901 (R) POR
LOS CUALES FUESE POR
J. Arango de D.
IDENTIFICADOS CON C.C. No. (s)
(ES) (SON) AUTENTICADOS
SANTAFE DE BOGOTA 18 MAR 2008

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.09/02 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

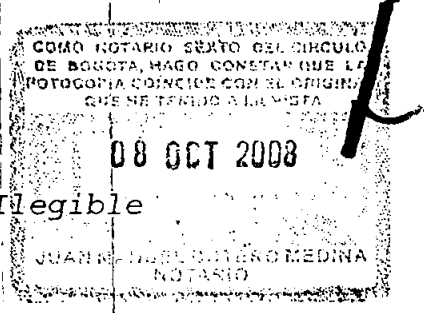
A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 de enero de 2003 y otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4° No. 72-35.

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003
en Leverkusen
por Dr. Axel Brader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible



(ANEXO)

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifican la firma anterior del Doctor Axel Bader y del Doctor Ralf-Rüdiger Jesse como

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 19991

Secretarios de Bayer CropScience AG, una sociedad actualmente existente y organizada de acuerdo a las leyes de Alemania y con dirección en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania. Dado y firmado en Leverkusen el 12 de febrero del 2003.

Firma Ilegible
Notario Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 17 de febrero de 2003 bajo el número **482/03**.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4268/WPCL002G/COLO 13549-841-002-0

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE SE TIENE A LA VISTA
08 OCT 2008
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

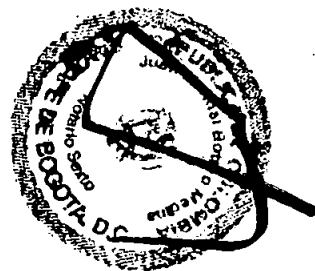
208992
D.F. Vargas
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 18 P 12:24

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
108 OCT 2008
JUAN MANUEL DE LA ROSA
NOTARIO



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LAS AUTENTICACIONES
MASS) PRESUNTA POR

D.F. Vargas

IDENTIFICADOS CON C.C. No. (S)

ES(SON) AUTENTICAS)

SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR 2003

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
18 October 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/115695 A1

(51) International Patent Classification:
C07D 251/18 (2006.01) A01N 43/68 (2006.01)
C07D 407/12 (2006.01)

FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Am Burggraben 7A, 65760
Eschborn (DE).

(21) International Application Number:
PCT/EP2007/002799

(22) International Filing Date: 29 March 2007 (29.03.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10 2006 016 885.2 11 April 2006 (11.04.2006) DE

(71) Applicant (for all designated States except US): BAYER
CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): MINN, Klemens
[DE/DE]; Rosserstrasse 61, 65795 Hattersheim (DE). DI-
ETRICH, Hansjörg [DE/DE]; Am Stegskreuz 3b, 65719
Hofheim (DE). HILLS, Martin [GB/DE]; Am Itzel-
grund 5b, 65510 Idstein (DE). KEHNE, Heinz [DE/DE];
Iltisweg 7a, 65719 Hofheim (DE). ROSINGER, Christo-
pher [GB/DE]; Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE).

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

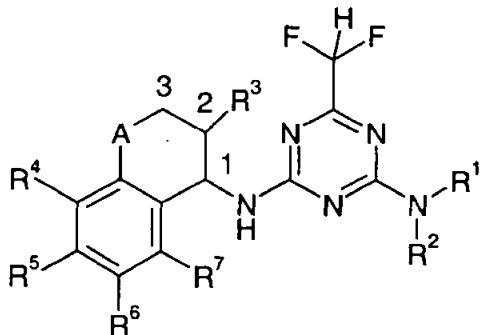
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: DIAMINO-1,3,5-TRIAZINES N-SUBSTITUTED WITH BICYCLIC RADICALS, PROCESS FOR THEIR PREPA-
RATION, COMPOSITIONS THEREOF, AND THEIR USE AS HERBICIDES AND PLANT GROWTH REGULATORS



(I)

(57) Abstract: Diamino-1,3,5-triazines N-substituted with
bicyclic radicals, process for their preparation, compositions
thereof, and their use as herbicides and plant growth regula-
tors. The invention relates to an optically active compound
of formula (I) or a salt thereof, wherein the various symbols
are as defined in claim 1, or relates to processes for their
preparation, to compositions thereof, and to their use as her-
bicides or plant growth regulators.

WO 2007/115695 A1

J S

Title

- 5 Diamino-1,3,5-triazines N-substituted with bicyclic radicals, process for their preparation, compositions thereof, and their use as herbicides and plant growth regulators

Description

10

The invention relates to the field of agrochemicals, particularly agrochemicals for the control of weeds or undesired vegetation and for plant protection.

Background of the invention

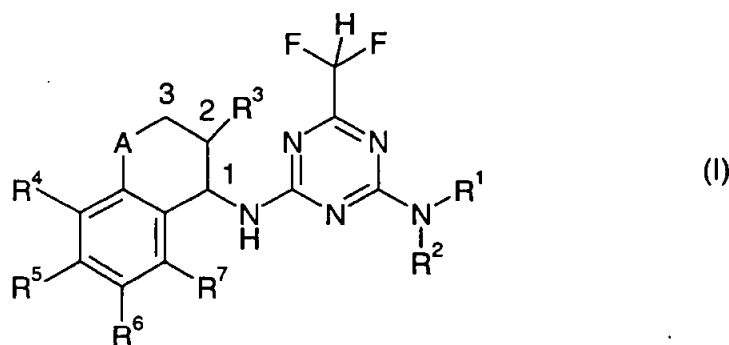
15

- WO-A-97/31904 describes the preparation of 2-amino-4-bicyclyl-amino-1,3,5-triazines and their use as herbicides and plant growth regulators. The reference generically describes various amino-1,3,5-triazine derivatives which are substituted with some radicals comprising one or more centers of chirality in principle. WO-A-2004/069814 describes specific optical isomers of 2-amino-4-bicyclyl-amino-1,3,5-triazines. Some of the specifically described active substances do not have optimal applicational properties, i. e. they have disadvantages when used, for example have an insufficient herbicidal action against harmful plants, too rigid applicational limitations related to weather, climate and/or soil conditions, too narrow a spectrum
- 20 against weeds or too little crop selectivity.
- 25

- It has now been found that surprisingly specific 2,4-diamino-1,3,5-triazines, bearing substituted bicyclic radicals at one amino group and specific radicals at the triazine ring possess advantageous applicational properties compared with known
- 30 structurally close compounds. For instance, they are very active herbicides which can be used for the control of a range of harmful weeds, having surprising potent herbicidal efficacy or scope of weed spectrum to be controlled.

Detailed Description of the Invention

The present invention relates to compounds of formula (I) or salts thereof,



5

in which:

R^1 and R^2 are each independently H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)haloalkyl, (C₃-C₄)alkenyl, (C₃-C₄)haloalkenyl, (C₃-C₄)alkynyl, (C₃-C₄)haloalkynyl or an acyl radical,

R^3 is H, (C₁-C₆)alkyl, (C₁-C₆)alkoxy, (C₂-C₆)alkenyl, (C₂-C₆)alkinyl, (C₂-C₆)alkenyloxy or (C₂-C₆)alkinyloxy, preferably H, (C₁-C₆)alkyl or (C₁-C₆)alkoxy,

R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are each independently H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy, CN, (C₂-C₆)alkenyl, (C₂-C₆)alkinyl, (C₂-C₆)alkenyloxy or (C₂-C₆)alkinyloxy, but at least one of them is (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy, CN, (C₂-C₆)alkenyl, (C₂-C₆)alkinyl, (C₂-C₆)alkenyloxy or (C₂-C₆)alkinyloxy, preferably

R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are each independently H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy or CN, but at least one of them is (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy or CN,

A is CH₂, O or a direct bond.

For reference purposes in formula (I) certain ring carbon atoms are marked from 1 to 3. In the chemical names for the compounds of formula (I) the substituents R^4 ,

R^5 , R^6 and R^7 are numbered consecutively according to IUPAC nomenclature wherein the numbering starts with the saturated ring beginning with the carbon atom attached to the nitrogen of the amino group and anti-clockwise to the aromatic ring

17

while leaving the C-atoms of the bridge without number. For instance if A is a CH₂ group R⁴ is in position 5, R⁵ in position 6, R⁶ in position 7 and R⁷ in position 8; if A is a direct bond R⁴ is in position 4, R⁵ in position 5, R⁶ in position 6 and R⁷ in position 7. If A is a heteroatom the numbering of the position R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ depends on whether the heteroatom position is numbered 1 or the carbon atom attached to the amino group is numbered 1.

The compounds of the formula (I) can form salts by addition of a suitable inorganic or organic acid such as, for example, HCl, HBr, H₂SO₄ or HNO₃, or a mono- or bifunctional carboxylic acid or sulfonic acid, to a basic group such as, for example, amino or alkylamino.

In the present patent specification, including the accompanying claims, the aforementioned substituents have the following meanings:

15 Halogen means fluorine, chlorine, bromine or iodine.

The term "halo" before the name of a radical means that this radical is partially or completely halogenated, that is to say substituted by F, Cl, Br or I in any combination.

The expression "(C₁-C₆)alkyl" means an unbranched or branched non-cyclic saturated hydrocarbon radical having 1, 2, 3, 4, 5 or 6 carbon atoms (indicated by a range of C-atoms in the parenthesis), such as, for example a methyl, ethyl, propyl, isopropyl, 1-butyl, 2-butyl, 2-methylpropyl or tert-butyl radical. The same applies to alkyl groups in composite radicals such as "alkoxyalkyl".

Alkyl radicals and also in composite groups, unless otherwise defined, preferably have 1 to 4 carbon atoms.

"(C₁-C₆)Haloalkyl" means an alkyl group mentioned under the expression

"(C₁-C₆)alkyl" in which one or more hydrogen atoms are replaced by the same number of identical or different halogen atoms, such as monohaloalkyl, perhaloalkyl, CF₃, CHF₂, CH₂F, CHFCH₃, CF₃CH₂, CF₃CF₂, CHF₂CF₂, CH₂FCHCl, CH₂Cl, CCl₃, CHCl₂ or CH₂CH₂Cl.

"[(C₁-C₄)alkoxy](C₁-C₆)alkyl" means (C₁-C₆)alkyl which is substituted by (C₁-C₄)alkoxy.

"(C₁-C₆)Alkoxy" means an alkoxy group whose carbon chain has the meaning given under the expression "(C₁-C₆)alkyl". "Haloalkoxy" is, for example, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ or OCH₂CH₂Cl.

"(C₂-C₆)Alkenyl" means an unbranched or branched non-cyclic carbon chain having a number of carbon atoms which corresponds to this stated range and which contains at least one double bond which can be located in any position of the respective unsaturated radical. "(C₂-C₆)alkenyl" accordingly denotes, for example, the vinyl, allyl, 2-methyl-2-propenyl, 2-butenyl, pentenyl, 2-methylpentenyl or the hexenyl group.

"(C₂-C₆)alkynyl" means an unbranched or branched non-cyclic carbon chain having a number of carbon atoms which corresponds to this stated range and which contains one triple bond which can be located in any position of the respective unsaturated radical. "(C₂-C₆)alkynyl" accordingly denotes, for example, the propargyl, 1-methyl-2-propynyl, 2-butyne, or 3-butyne group.

"(C₃-C₆)cycloalkyl" denotes monocyclic alkyl radicals, such as the cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl or cyclohexyl radical.

"(C₄-C₆)cycloalkenyl" denotes a carbocyclic, nonaromatic, partially unsaturated ring having 4 to 6 carbon atoms, for example 1-cyclobutenyl, 2-cyclobutenyl, 1-cyclopentenyl, 2-cyclopentenyl, 3-cyclopentenyl, or 1-cyclohexenyl,

2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl, 1,3-cyclohexadienyl or 1,4-cyclohexadienyl.

An acyl radical is, in a broad sense, the radical of an organic acid which is formed formally by removing an OH group, for example the radical of a carboxylic acid and radicals of acids derived therefrom, such as thiocarboxylic acid, unsubstituted or

N-substituted iminocarboxylic acids or the radical of carbonic monoesters, unsubstituted or N-substituted carbamic acid, unsubstituted or N-substituted thiocarbamic acid, sulfonic acids, sulfinic acids, phosphonic acids, and phosphinic acids. Acyl is, for example, formyl, alkylcarbonyl such as [(C₁-C₄)alkyl]carbonyl, phenylcarbonyl, alkyloxycarbonyl, phenyloxycarbonyl, benzyloxycarbonyl, alkylsulfonyl, alkylsulfinyl, phenylsulfonyl, N-alkyl-1-iminoalkyl and other radicals of organic acids. In this context, the radicals can be even further substituted in each of the alkyl or phenyl moieties, for example in the alkyl moiety by one or more radicals selected from the group consisting of halogen, alkoxy, phenyl and phenoxy;

examples of substituents in the phenyl moiety are mono- or polysubstituted, preferably up to trisubstituted, identical or different radicals selected from the group consisting of halogen, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)haloalkyl, (C₁-C₄)haloalkoxy and nitro, for example o-, m- and p-tolyl, dimethylphenyls, 2-, 3- and 4-chlorophenyl, 2-, 3- and 4-trifluoro- and -trichlorophenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- and 2,3-dichlorophenyl, o-, m- and p-methoxyphenyl.

The acyl radical generally has 1 to 24 carbon atoms, preferably 1 to 18, more preferably 1 to 12, most preferably 1 to 7, in particular 1 to 4.

Acyl in the narrower sense is, for example, the radical of an alkanoic acid, alkenoic acid, alkynoic acid, arylcarboxylic acid (for example benzoyl), alkoxy carbonyl, alkenyloxy carbonyl, alkynyloxy carbonyl, aryloxy carbonyl, alkylsulfonyl, alkylsulfinyl or phenylsulfonyl; in an even narrower sense, acyl is a radical of an alkanoic acid, for example a (C₁-C₂₄)alkanoic acid, preferably (C₁-C₁₈)alkanoic acid, in particular (C₁-C₁₂)alkanoic acid, very especially (C₁-C₆)alkanoic acid such as formyl, acetyl or propionyl.

The expression "one or more radicals selected from the group consisting of" in the definition is to be understood as meaning in each case one or more identical or different radicals selected from the stated group of radicals, unless specific limitations are defined expressly.

By combination of variables the generic formulae may formally define unstable functional groups, e.g. the carbamyl radical or the hydroxy carbonyloxy radical, which are unstable in neutral or acidic aqueous medium and which thus are not preferred or are used by way of their stable salts or degradation products only, respectively.

Compounds of the stated formula (I) according to the invention or their salts in which individual radicals have one of the preferred meanings which have already been stated or are stated hereinbelow and particularly those shown in the Table examples, or in particular those in which two or more of the preferred meanings which have already been stated or which are stated hereinbelow are combined, are

of particular interest, mainly because of the more potent herbicidal action, better selectivity and/or greater ease of preparation.

Of particular interest are compounds of formula (I) where a radical selected from the group of radicals R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A is preferably defined as set forth below, wherein the definition of the radical is independent from the definitions of the other radicals of said group. Preferred compounds of formula (I) contain a combination of radicals of said group which comprise two or more preferred meanings set forth below.

10

In the following preferred definitions it is generally to be understood that where symbols are not specifically defined for a specific group of compounds they are to be defined as defined for the compounds in formula (I) or the respective generic formula or for preferred compounds of formula (I) or the respective preferred formula in the description.

15

Preferably R^1 is H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)haloalkyl, (C₃-C₄)alkenyl, (C₃-C₄)alkynyl or an acyl radical having 1 to 12 carbon atoms.

An acyl radical is herewith preferably CHO, -CO(C₁-C₆)alkyl, -CO(C₁-C₆)haloalkyl, -CO₂(C₁-C₆)alkyl, -SO₂(C₁-C₆)alkyl, -CO₂-phenyl or -CO-phenyl wherein each phenyl is unsubstituted or substituted by one or more radicals selected from the group consisting of halogen, (C₁-C₂)alkyl, (C₁-C₂)haloalkyl, (C₁-C₂)alkoxy, (C₁-C₂)haloalkoxy and NO₂.

More preferably R^1 is H, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, allyl, propargyl, CHO, -CO(C₁-C₃)alkyl or -CO(C₁-C₃)haloalkyl; yet more preferably R^1 is H, CHO, COCH₃, COCH₂Cl, COCH(CH₃)Cl or COCF₃; most preferably R^1 is H.

Preferably R^2 is H, (C₁-C₄)alkyl or (C₁-C₄)haloalkyl; more preferably R^2 is H or (C₁-C₂)alkyl; most preferably R^2 is H.

30

Preferably R^3 is H, (C₁-C₃)alkyl, (C₂-C₄)alkenyl, (C₂-C₄)alkynyl, (C₁-C₃)alkoxy, (C₂-C₄)alkenyloxy or (C₂-C₄)alkynyloxy, more preferably R^3 is H, (C₁-C₃)alkyl or

(C₁-C₃)alkoxy, more preferably R³ is H or (C₁-C₃)alkyl, more preferably R³ is H, methyl or ethyl.

- Preferably R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ are each independently H, (C₁-C₄)alkyl,
- 5 (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy, CN, (C₃-C₄)alkenyl, (C₃-C₄)alkynyl, (C₃-C₄)alkenyloxy or (C₃-C₄)alkynyloxy, but at least one of them is (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy, CN, (C₃-C₄)alkenyl, (C₃-C₄)alkynyl, (C₃-C₄)alkenyloxy or (C₃-C₄)alkynyloxy; more preferably
- 10 R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ are each independently H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy or CN, but at least one of them is (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy or CN.

- More preferably R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ are each independently H, (C₁-C₄)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy, but at least one of these, preferably one of these is (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy.
- 15

- More preferably R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ are each independently H, methyl, F, Cl or Br but at least one of these, preferably one of these is methyl, F, Cl or Br.
- 20

- More preferably R⁴, R⁵ and R⁷ are each independently H, (C₁-C₃)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy and R⁶ is (C₁-C₃)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy; more preferably R⁴, R⁵ and R⁷ are each independently H, methyl, F or Cl and R⁶ is methyl, F, Cl or Br.

- 25 Preferably A is CH₂ or a direct bond, particularly a direct bond.

- Preferred compounds of formula (I) are those in which
- R¹ is H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)haloalkyl, (C₃-C₄)alkenyl, (C₃-C₄)alkynyl or an acyl radical having 1 to 12 carbon atoms, wherein acyl preferably is CHO,
- 30 -CO(C₁-C₆)alkyl, -CO(C₁-C₆)haloalkyl, -CO₂(C₁-C₆)alkyl, -SO₂(C₁-C₆)alkyl, -CO₂-phenyl or -CO-phenyl wherein each phenyl is unsubstituted or substituted by one or more radicals selected from the group consisting of halogen, (C₁-C₂)alkyl, (C₁-C₂)haloalkyl, (C₁-C₂)alkoxy, (C₁-C₂)haloalkoxy and NO₂,

- R^2 is H, (C₁-C₄)alkyl or (C₁-C₄)haloalkyl, preferably H or (C₁-C₂)alkyl, more preferably H,
- R^3 is H, (C₁-C₃)alkyl or (C₁-C₃)alkoxy, preferably H or (C₁-C₃)alkyl, more preferably H, methyl or ethyl;
- 5 R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are each independently H, (C₁-C₃)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy, but at least one of them is (C₁-C₃)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy, and
- A is CH₂, O or a direct bond, preferably A is CH₂ or a direct bond, in particular a direct bond.
- 10 More preferred compounds of formula (I) are those in which:
- R^1 is H, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, allyl, propargyl, CHO, -CO(C₁-C₃)alkyl or -CO(C₁-C₃)haloalkyl, preferably H, CHO, COCH₃, COCH₂Cl, COCH(CH₃)Cl or COCF₃, more preferably H,
- R^2 is H or (C₁-C₂)alkyl, preferably H,
- 15 R^3 is H, (C₁-C₃)alkyl or (C₁-C₃)alkoxy, preferably H or (C₁-C₃)alkyl, more preferably H, methyl or ethyl,
- R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are each independently H, methyl, F, Cl or Br, preferably H, methyl, F or Cl, but at least one of them is methyl, F, Cl or Br, preferably methyl, F or Cl, and
- 20 A is CH₂, O or a direct bond, preferably A is CH₂ or a direct bond, in particular a direct bond.

- Also preferred compounds of formula (I) are those in which:
- R^1 is H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)haloalkyl, (C₃-C₄)alkenyl, (C₃-C₄)alkynyl or an acyl
- 25 radical having 1 to 12 carbon atoms, wherein acyl preferably is CHO, -CO(C₁-C₆)alkyl, -CO(C₁-C₆)haloalkyl, -CO₂(C₁-C₆)alkyl, -SO₂(C₁-C₆)alkyl, -CO₂-phenyl or -CO-phenyl wherein each phenyl is unsubstituted or substituted by one or more radicals selected from the group consisting of halogen, (C₁-C₂)alkyl, (C₁-C₂)haloalkyl, (C₁-C₂)alkoxy, (C₁-C₂)haloalkoxy and NO₂,
- 30 R^2 is H, (C₁-C₄)alkyl or (C₁-C₄)haloalkyl, preferably H or (C₁-C₂)alkyl, more preferably H,
- R^3 is H, (C₁-C₃)alkyl or (C₁-C₃)alkoxy, preferably H or (C₁-C₃)alkyl, more preferably H, methyl or ethyl,

23

R^4 , R^5 and R^7 are each independently H, (C₁-C₃)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy, and R^6 is (C₁-C₃)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy, and A is CH₂, O or a direct bond, wherein preferably A is CH₂ or a direct bond, in particular a direct bond.

5

More preferred compounds of formula (I) are those in which:

R^1 is H, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, allyl, propargyl, CHO, -CO(C₁-C₃)alkyl or -CO(C₁-C₃)haloalkyl, preferably H, CHO, COCH₃, COCH₂Cl, COCH(CH₃)Cl or COCF₃, more preferably H,

10

R^2 is H or (C₁-C₂)alkyl, preferably H,

R^3 is H, (C₁-C₃)alkyl or (C₁-C₃)alkoxy, preferably H or (C₁-C₃)alkyl, more preferably H, methyl or ethyl,

R^4 , R^5 and R^7 are each independently H, methyl, F, Cl or Br, preferably H, methyl, F or Cl,

15

R^6 is methyl, F, Cl or Br, preferably methyl, F or Cl, and

A is CH₂, O or a direct bond, wherein preferably A is CH₂ or a direct bond, in particular a direct bond.

Especially preferred compounds of formula (I) are those in which:

20

R^1 is H,

R^2 is H,

R^3 is H or (C₁-C₃)alkyl, preferably H, methyl or ethyl,

R^4 , R^5 and R^7 are each independently selected from the group consisting of H, methyl, F, Cl and Br, preferably H, methyl, F and Cl and R^6 is methyl, F, Cl or Br,

25

preferably is methyl, F or Cl, and

A is CH₂, O or a direct bond, preferably CH₂ or a direct bond, in particular a direct bond.

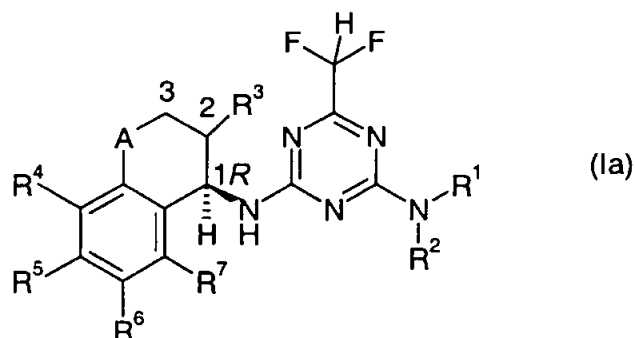
30 The compounds of formula (I) contain at least one center of asymmetry at the marked 1 position and comprise all stereoisomers which are encompassed by formula (I) with respect to marked 1 position and optionally additional centers of asymmetry, and their mixtures. The last-mentioned compounds of the formula (I) can contain one or more additional asymmetric carbon atoms and/or double bonds

which are not stated specifically in the formula (I). It will be understood that the present invention embraces both the pure isomers and mixtures thereof, including the racemic mixtures.

The possible stereoisomers which are defined by their specific spatial form, such as enantiomers, diastereomers, Z- and E-isomers, are all encompassed by formula (I) and can be obtained by customary methods from mixtures of the stereoisomers, or else be prepared by stereoselective reactions in combination with the use of stereochemically pure starting materials.

The invention also encompasses any keto and enol tautomer forms and mixtures and salts thereof, if respective functional groups are present.

With respect to the center of asymmetry at the marked 1 position the stereoisomers were found to differ in their properties, such as in the herbicidal efficacy. Preferred compounds of formula (I) are compounds of the formula (Ia) or salts thereof,



in which the stereochemical configuration at the marked 1 position is 60 to 100 % (*R*), preferably 70-100 % (*R*), in particular 80-100 % (*R*), based on the content of stereoisomers having (*R*)- and (*S*)-configurations at this position.

The stereochemical configuration at the marked 1 position of the preferred compounds (Ia) is predominantly (*R*) according to the Cahn-Ingold-Prelog system, provided that the 4 substituents at the chiral C-atom marked 1 having the following ranking:

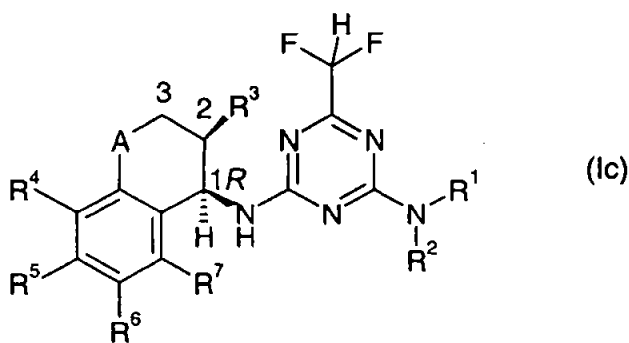
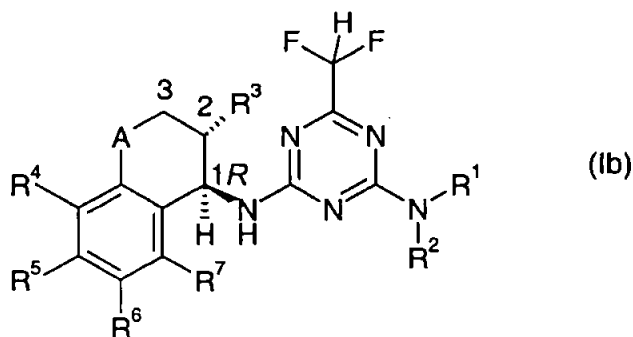
1. N-atom,
2. next C-atom in the benzene ring,

3. ring C-atom of group CHR^3 ,
4. hydrogen atom,
(see also orientation of bonds indicated in formula (Ia) for the "(*R*)-isomer"). While the stereochemical configuration of compounds (Ia) is herewith generally designated
5 as (*R*)-configuration it has to be noted that specific compounds of formula (Ia) having same stereochemical structure correspond to the (*S*)-configuration according to the nomenclature of Cahn-Ingold-Prelog. For instance if R^3 is an alkoxy group, the group CHR^3 normally would have a rank before the next C-atom of the benzene ring. Therefore the configuration of those alkoxy-substituted compounds of formula
10 (Ia) normally is the (*S*)-configuration according to the stereochemical nomenclature of Cahn-Ingold-Prelog. However, in the context of the general formula (Ia) and other general formulae of optically active compounds mentioned below those compounds are compounds representing the "(*R*)-configuration" with respect to the C-atom marked 1, applying the general ranking of substituents as mentioned for formula (Ia)
15 above. If a full chemical name of a specific compound of formula (Ia) or of other formulae of optically active compounds is given, however, the nomenclature of Cahn-Ingold-Prelog is strictly applied unless mentioned otherwise, and such a compound of formula (Ia) can then have the (*S*)-configuration as explained above.
- 20 The preferred compounds (Ia) also comprise all stereoisomers which are encompassed by formula (I) due to additional centers of asymmetry, and their mixtures. Such compounds of the formula (I) contain, e. g. one or more additional asymmetric carbon atoms or else double bonds which are not stated specifically in the formula (I). It will be understood that the present invention embraces both the
25 pure isomers and more or less enriched mixtures thereof, where the asymmetric carbon atom in marked 1 position is in the (*R*)-configuration or, in mixtures, a compound or compounds of same chemical constitution have the (*R*)-configuration in marked 1 position or are present in a ratio that compounds having the *R*-configuration are predominantly present (at least 60 % (*R*)-configuration) whilst the
30 other asymmetric carbon atom(s) may be present in racemic form or are more or less resolved too. Provided the condition for the stereochemical configuration at marked 1 position is met, the possible stereoisomers which are defined by their specific spatial form, such as enantiomers, diastereomers, *Z*- and *E*-isomers, are all

encompassed by formula (I) and can be obtained by customary methods from mixtures of the stereoisomers, or else be prepared by stereoselective reactions in combination with the use of stereochemically pure starting materials.

- 5 A further centre of asymmetry may be present at the carbon atom marked 2 in formula (I), provided that the R^3 group is different from hydrogen, in which case the compound of the invention can exist as at least two pure stereoisomeric forms, the additional asymmetric carbon atom having (*R*) or (*S*) configuration according to the Cahn-Ingold-Prelog system, i.e. pure isomers having the configuration (1*R*, 2*R*) or
10 (1*R*, 2*S*) selected from the four pure stereoisomers which exist in principle. Moreover depending on the nature of the groups R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 and R^7 further asymmetric carbon atoms may be present.

- Preferred are also compounds of formulae (Ib) and (Ic), which are stereoisomers of
15 the compounds of general formula (I) or (Ia) wherein the configurations at the carbon atoms marked 1 and 2 are specifically defined,



in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in formula (I), provided that the R^3 group is different from hydrogen, and in which the stereochemical configuration at the marked 1 position is 100 % (R), or also the optically active substance mixtures of enantiomers having 60 to 100 % (R), preferably 70-100 % (R), in particular 80-100 % (R), based on the content of stereoisomers having (R)- and (S)-configurations at this position. The definition of the (R)-configuration is thereby defined by the formula shown and in compliance with the definition mentioned for formula (Ia) above already.

- 10 In the compounds (Ib) the group R^3 is oriented in trans-position relative to the vicinal N-atom.

In the compounds (Ic) the group R^3 is cis-oriented relative to the vicinal N-atom.

- Preferred are compounds of formula (I), (Ia), (Ib) or (Ic) in which
15 R^3 is (C₁-C₆)alkyl or (C₁-C₄)alkoxy; and
the other symbols are as defined in formula (I) or as preferably defined for formula (I).

More preferred are compounds of formula (Ib) and (Ic), wherein

- R^1 and R^2 are each H,
20 R^3 is methyl or ethyl,
 R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are each independently H, methyl, Br, Cl or F but at least one of them is methyl, Br, Cl or F, and
A is CH₂, O or a direct bond.

Also more preferred are compounds of formula (Ia) and (Ib), wherein

- 25 R^1 and R^2 are each H, and
 R^3 is methyl or ethyl,
 R^4 , R^5 and R^7 are each independently H, methyl, Br, Cl or F, and
 R^6 is methyl, Br, Cl or F, and
A is CH₂, O or a direct bond.

30

Preferred are also the compounds (Ib) or (Ic) in mixtures of stereoisomers where the stereochemical configuration at the marked 1 position is 60 to 100 % (R), preferably 70 to 100 % (R), in particular 80 to 100 % (R), based on the content of stereoisomers

having (*R*)- and (*S*)-configurations at marked 1 position. For example, mixtures of compounds (Ib) and (Ic), such as the 50:50 mixture having the configuration (1*R*,2*RS*) are also preferred as well as mixtures having a ratio where (Ib) or (Ic) is present in an excess.

5

Also preferred are the racemic compounds wherein the compounds (Ib) (1,2-trans compound) or (Ic) (1,2-cis compound) are present together with their (1*S*)-enantiomers.

10 Compounds of formula (I) above may be prepared by the application or adaptation of known methods (i.e. methods heretofore used or described in the literature), for example as generally described in WO-A-97/29095, WO-A-2004/069814 and references cited therein, and as hereinafter described.

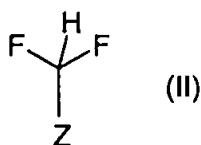
15 In the following description where symbols appearing in formulae are not specifically defined, it is to be understood that they are "as hereinbefore defined" in accordance with the first definition of each symbol in the specification or the respective preferred definitions.

It is to be understood that in the descriptions of the following processes the

20 sequences may be performed in different orders, and that suitable protecting groups may be required to achieve the compounds sought.

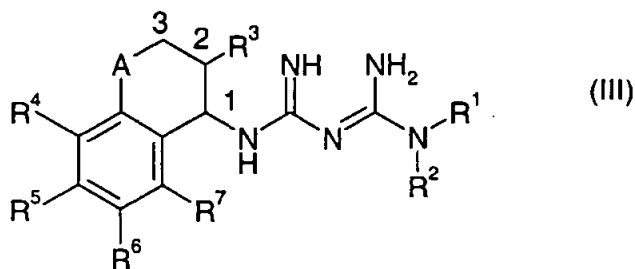
According to a feature of the present invention compounds of formula (I) can be prepared by the reaction of a compound of general formula (II),

25



wherein Z is a functional group selected from the group consisting of carboxylic ester, carboxylic orthoester, carboxylic acid chloride, carboxamide, cyano,

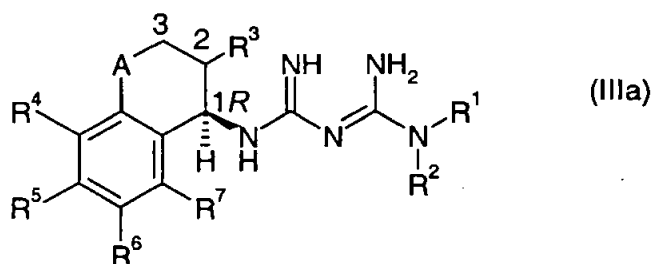
30 carboxylic anhydride or trichloromethyl, with a biguanidine compound of formula (III) or an acid addition salt thereof,



wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A and the configuration at the marked 1 position are as defined in the compound of formula (I) to be prepared.

5

For the preparation of compounds of formula (Ia) preferably compounds of formula (IIIa) are used in the process,



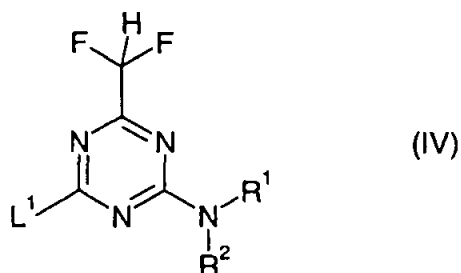
10

in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A and the configuration at the marked 1 position are as defined in the compound of formula (Ia) to be prepared.

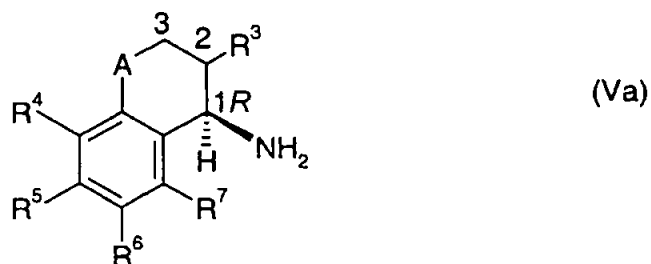
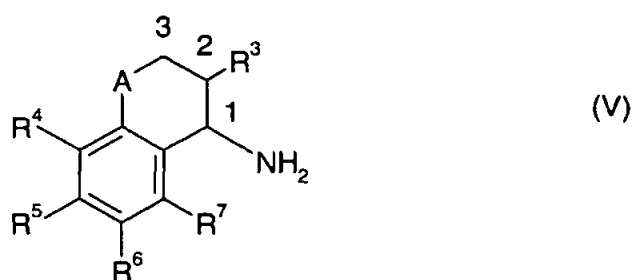
The reaction generally can be performed, e. g. in the presence of a base, in an inert solvent such as tetrahydrofuran, dioxan, acetonitrile, N,N-dimethylformamide, methanol or ethanol, at a temperature of from 0°C to the reflux temperature of the solvent, preferably at 20°C to 60°C. For instance, the base can be an alkali metal hydroxide, alkali metal hydride, alkali metal carbonate, alkali metal alkoxide, alkaline earth metal carbonate, or an organic base such as a tertiary amine for example triethylamine, or 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

According to a further feature of the present invention said compounds of formula (I), or preferably (Ia), may also be prepared by the reaction of a compound of general formula (IV),

16



- in which R^1 and R^2 are as defined in the compound of formula (I) to be prepared, and L^1 is a leaving group such as chlorine, trichloromethyl, (C₁-C₄)-alkylsulfonyl, phenylsulfonyl or (C₁-C₄)alkyl-phenylsulfonyl, with an amine of formula (V) or (Va), respectively, or an acid addition salt thereof,



10

in which R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in the compound of formula (I) to be prepared.

- 15 The reaction is generally performed in the presence of a base, in an inert solvent, e. g. a polar organic solvent such as tetrahydrofuran, dioxan, acetonitrile, N,N-dimethylformamide, methanol or ethanol, at a temperature of from 0°C to the reflux temperature of the solvent, preferably at 20°C to 100°C. The base is generally an

alkali metal hydroxide, alkali metal hydride, alkali metal carbonate, alkali metal alkoxide, alkaline earth metal carbonate, or an organic base such as a tertiary amine for example triethylamine, or 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

The process is known in general terms from for example Comprehensive

- 5 Heterocyclic Chemistry, A.R. Katritzky and C.W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol.3; Part 2B; ISBN 0-08-030703-5, S. 482.

According to a further feature of the present invention where one of R^1 or R^2 in formula (I) is (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) haloalkyl, (C_3-C_4) alkenyl, (C_3-C_4) haloalkenyl,
 10 (C_3-C_4) alkynyl or (C_3-C_4) haloalkynyl, invention compounds of formula (I) may be prepared by the reaction of the corresponding compound of formula (I) wherein said R^1 or R^2 respectively is H, and the other radicals and the configurations are as defined in formula (I) (= compounds of the formula (I')), see process claim 7), with an alkylating agent of formula (VI) or (VII) respectively:

15



wherein L^2 is a leaving group, generally halogen, preferably chlorine, bromine or iodine, or an alkyl- or phenyl-sulfonyloxy moiety such as methyl sulfonyloxy or
 20 4-toluenesulfonyloxy. Depending on the amounts and reactivity of reactants used and the reactivity of the product, the compound of formula (I) is then the product of a mono- or dialkylation. The reaction is generally performed in an inert solvent such as tetrahydrofuran, dioxan, acetonitrile or N,N-dimethylformamide at a temperature of from 0°C to the reflux temperature of the solvent, preferably at 20°C to 100°C .

25

According to a further feature of the present invention compounds of formula (I), wherein one of R^1 or R^2 is an acyl radical, may be prepared by the reaction of the corresponding compound of formula (I) wherein said R^1 or R^2 respectively is H, and the other radicals and the configurations are as defined in formula (I) or formula (Ia),
 30 respectively, with an acylating agent of formula (VIII) or (IX) respectively:



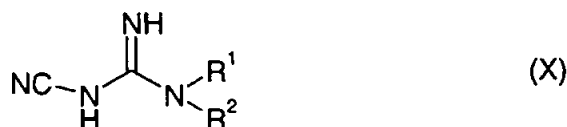
wherein R^1 and R^2 are each an acyl radical as defined in formula (I) and L^3 is a leaving group, generally halogen, preferably chlorine; or with a formylating agent such as formic acid-acetic anhydride. A base is optionally used for the acylation reaction and is generally chosen from an alkali metal hydroxide, alkali metal hydride, 5 alkali metal carbonate, alkali metal alkoxide, alkaline earth metal carbonate, or an organic base such as a tertiary amine for example triethylamine.

Depending on the amounts and reactivity of reactants used, the compound of formula (I) is then the product of a mono- or diacylation.

The reaction is generally performed in an inert solvent such as tetrahydrofuran, 10 dioxan, acetonitrile or N,N-dimethylformamide at a temperature of from 0°C to the reflux temperature of the solvent, preferably at 20°C to 100°C.

The alkylation and acylation reactions can be combined for the preparation of compounds (I) where one of the groups R^1 or R^2 is (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)haloalkyl, 15 (C₃-C₄)alkenyl, and the other one is an acyl group.

Intermediates of formula (III) or (IIIa) may be prepared by the reaction of a compound of formula (X)

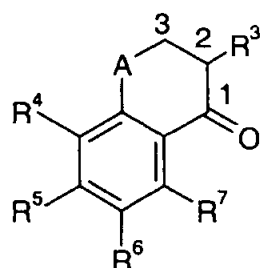


20

with a compound of said formula (V). The reaction is generally performed using an acid addition salt for example the hydrochloride salt of the compound of formula (X), in a solvent such as 1,2-dichlorobenzene, decalin or white mineral oil, at a temperature of from 20°C to the reflux temperature of the solvent, preferably at 50°C 25 to 200°C.

Intermediates of formula (V) or (Va) may be prepared according to known methods, for example by the reductive amination, optionally asymmetric reductive amination, of ketones of formula (XI) or the corresponding oximes:

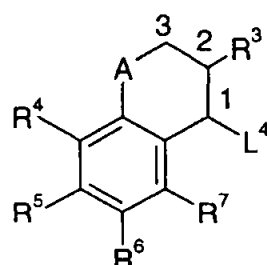
30



(XI)

in which R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in formula (I), or the reaction of compounds of formula (XII)

5



(XII)

where R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in the compound of formula (I) to be prepared and L^4 is a leaving group such as halogen, hydroxy, methylsulfonyloxy or 4-toluenesulfonyloxy, with ammonia or a salt thereof, according to known procedures for example as described in patent publication number WO-A-97/031904.

According to a further feature of the present invention said compounds of formula (I), or preferably (Ia), may also be prepared by the reaction of a compound of general formula (IV), in which R^1 and R^2 are as defined in the compound of formula (I) and L^1 is NH_2 with a compound of formula (XII). Suitable compounds of formula (IV), where L^1 is NH_2 , can be prepared analogously to known methods. For example, fluoroalkyl-diamino-s-triazines can be prepared as described by Kretov, A. E.; Davydov, A. V. in *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1966, 122 or *Zh. Obschch. Khim.* 1965, 35, 1156 or by other known methods.

34

Furthermore compounds according formula (I) with R¹ being an amino group can be converted into the compounds bearing a formyl-amino group at this position by heating the educt together with orthoesters in a inert solvent. The reaction can also be performed in a microwave system like the SmithSynthesizier microwave system, available from Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, USA. The process is general known, for example see T. Chancellor, C. Morton; Synthesis (1994) 10, 1023-1025.

For the preparation of compounds of formula (I), in which one or more asymmetric carbon atoms is present as a single enantiomeric form, the above processes can be adapted by employing the appropriate enantiomeric or diastereomeric form of the compounds of formula (III), (IV), (V), (VI), (VII) or (XII).

The preparation of compounds of formula (I) in resolved form or partially resolved form may, for example, be carried out by following the above-defined processes using one or more intermediates (II), (III), (IV) or (V) whose configuration differs from the configuration as defined in the compound of formula (I) to be prepared, and resolving the mixture obtained according to known methods of resolution.

It is generally possible to use customary methods for optical resolutions (cf. Textbooks of Stereochemistry), for example following processes for separating mixtures into diastereomers, for example physical processes, such as crystallization, chromatographic processes, in particular column chromatography and high pressure liquid chromatography, distillation, if appropriate under reduced pressure, extraction and other processes, it is possible to separate the remaining mixtures of enantiomers, generally by chromatographic separation on chiral solid phases. Suitable for preparative amounts or use on an industrial scale are processes such as the crystallization of diastereomeric salts which can be obtained from the compounds (I) using optically active acids and, if appropriate, provided that acidic groups are present, using optically active bases.

Optically active acids which are suitable for optical resolution by crystallization of diastereomeric salts are, for example, camphorsulfonic acid, camphoric acid,

35

bromocamphorsulfonic acid, quinic acid, tartaric acid, dibenzoyltartaric acid and other analogous acids; suitable optically active bases are, for example, quinine, cinchonine, quinidine, brucine, 1-phenylethylamine and other analogous bases.

- 5 The crystallizations are then in most cases carried out in aqueous or aqueous-organic solvents, where the diastereomer which is less soluble precipitates first, if appropriate after seeding. One enantiomer of the compound of the formula (I) is then liberated from the precipitated salt, or the other is liberated from the crystals, by acidification or using base.

10

Enantiomerically pure amine intermediates of formula (V) may be prepared using known methods, for example as described in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 21b, 1833 ff. or Band E 21e, 5133.

- One of the preferred procedures is the reductive amination of ketones of formula (XI) with asymmetric catalysis. Another procedure for the preparation of enantiomerically pure amines of formula (V), is the racemate cleaving method described in *J. Prakt. Chem.* 339, (1997), pages 381 – 384, or a procedure described in *Org. Lett.*, Vol 3, Nr. 25, page 4101. In this procedure the racemic amine of the general formula (V) is acylated enantioselectively with an optionally substituted fatty acid ester (preferably methyl- or ethyl- chloroacetate or methyl- or ethylmethoxyacetate) in the presence of a biocatalyst. The non acylated enantiomer is then separated by simple treatment with mineral acid. The acylated amine enantiomer is then cleaved back to the corresponding amine, using a base for example an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide, or an acid, for example a mineral acid such as hydrogen chloride.

25

As biocatalysts, lipases, for example *Pseudomonas cepacia*, *Candida cylindracea* or *Candida antarctica*, are particularly suitable for this purpose. Certain of these lipases are also commercially available in immobilized form (brand name: "Novozym 435").

30

The following acids, for example, are suitable for preparing the acid addition salts of the compounds of the formula (I): hydrohalic acids, such as hydrochloric acid or hydrobromic acid, furthermore phosphoric acid, nitric acid, sulfuric acid, mono- or

bifunctional carboxylic acids and hydroxycarboxylic acids, such as acetic acid, oxalic acid, maleic acid, succinic acid, fumaric acid, tartaric acid, citric acid, salicylic acid, sorbic acid or lactic acid, and also sulfonic acids, such as p-toluenesulfonic acid and 1,5-naphthalenedisulfonic acid. The acid addition compounds of the formula (I) can
5 be obtained in a simple manner by the customary methods for forming salts, for example by dissolving a compound of the formula (I) in a suitable organic solvent, such as, for example, methanol, acetone, methylene chloride or benzene, and adding the acid at temperatures from 0 to 100°C, and they can be isolated in a known manner, for example by filtration, and, if appropriate, purified by washing with
10 an inert organic solvent.

The base addition salts of the compounds of the formula (I) are preferably prepared in inert polar solvents such as, for example, water, methanol or acetone at temperature from 0 to 100°C. Examples of suitable bases for preparing the salts
15 according to the invention are alkali metal carbonates, such as potassium carbonate, alkali metal and alkaline earth metal hydroxides, for example NaOH or KOH, alkali metal and alkaline earth metal hydrides, for example NaH, alkali metal and alkaline earth metal alkoxides, for example sodium methoxide, potassium tert-butoxide, or ammonia or ethanolamine. Quaternary ammonium salts can be
20 obtained, for example, by salt exchange or condensation with quaternary ammonium salts of the formula $[NRR'R''R''']^+X^-$ where R, R', R'' and R''' independently of one another are (C₁-C₄)alkyl, phenyl or benzyl and X⁻ is an anion, for example Cl⁻ or OH⁻.

25 Some of the compounds of formula (III) and (V) in which one or more asymmetric carbon atoms are present as a single or optically enriched enantiomeric form are novel and as such form a further feature of the invention, and may be prepared as described above.

Compounds of formula (II), (IV), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) and (XII), as well as
30 racemic (III) and (V) are known or may be prepared according to known methods.

A collection of compounds of formula (I) which can be synthesized by the abovementioned processes can additionally be prepared in parallel fashion, which

can be effected manually, partly automated or fully automated. In this context, it is possible to automate the procedure of the reaction, work-up or purification of the products or intermediates. In total, this is to be understood as meaning a procedure which is described, for example, by S. H. DeWitt in "Annual Reports in

- 5 Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", Volume 1, published by Escom, 1997, pages 69 to 77.

- For carrying out the reaction and work-up in parallel fashion, a series of commercially available apparatuses can be used as they are available from, for example, Stem Corporation, Woodrolfe Road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, England or H + P Labortechnik AG, a unit of Thermo Electronic, Bruckmannring 15-19, 85764 Oberschleissheim, Germany. To carry out the parallel purification of compounds (I) or of intermediates obtained during the preparation, there are available, inter alia, chromatographic equipment, for example from Teledyne ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, USA. The equipment mentioned makes possible a modular procedure, where the individual steps are automated, but manual operation has to be carried out between the steps. This can be circumvented by employing partly or fully integrated automation systems, in which the automation modules in question are operated by, for example, robots. Such automation systems can be obtained from, for example, Caliper Life Sciences Worldwide Headquarters 68 Elan Street, Hopkinton, MA 01748, USA (former Zymark Corporation).

- In addition to the above-described methods, compounds of formula (I) can be prepared in full or partly by solid-phase supported methods. To this end, individual intermediates or all intermediates of the synthesis or of a synthesis adapted to the procedure in question are bound to a synthesis resin. Solid-phase supported synthetic methods are described extensively in the specialist literature, for example: Barry A. Bunin in "The Combinatorial Index", published by Academic Press, 1998. The use of solid-phase supported synthesis methods permits a series of protocols known from the literature which, in turn, can be carried out manually or in an automated fashion. For example, the "teabag method" (Houghten, US 4,631,211; Houghten et al., Proc. Natl. Acad. Sci., 1985, 82, 5131 – 5135) can be partly

automated with products of IRORI CombiChem-line available from NEXUS Biosystems, 12140, Community Road, Poway, CA 92064, or also from IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA. Solid-phase supported parallel synthesis can be automated successfully for example using equipment of
5 the company Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, USA, or of the company Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, USA or of the company MultiSynTech GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten, Germany.

10 The preparation in accordance with the processes described herein yields compounds of formula (I) in the form of substance collections or substance libraries. Subject matter of the present invention are therefore also libraries of the compounds of formula (I) which contain at least two compounds of formula (I), and of their
15 precursors.

The following non-limiting Examples illustrate the preparation of the compounds of formula (I).

A. Chemical Examples

20 In the Examples which follow, quantities (also percentages) are weight based unless stated otherwise. Ratios of solvents are volume based unless stated otherwise.

Example A1

25 6-(Difluoromethyl)-N-[(4R)-8-fluoro-3,4-dihydro-2H-chromen-4-yl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine (Table 2, Compound number 2.206)

30 A 25 % solution of sodium methoxide (0.94 g, 0.99 ml, 0.0043 mol) in methanol was added to a stirred suspension of amino-N-[[[(4R)-8-fluoro-3,4-dihydro-2H-chromen-4-yl]-amino](imino)methyl]iminomethanaminium chloride (a biguanide of formula (IIIa)) (0.5 g, 0.0017 mol) in methanol. Then ethyl difluoroacetate (0.65 g, 0.52 ml, 0.0052 mol) was added. After 4 hours the mixture was filtered, and the filtrate

evaporated. The residue was dissolved in ethyl acetate, washed (water), dried (sodium sulfate) and evaporated. The residue was purified by column chromatography, eluting with a mixture of ethyl acetate:heptane (7:3) as eluent to give 6-(difluoromethyl)-N-[(4R)-8-fluoro-3,4-dihydro-2H-chromen-4-yl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine (solid foam, 0.298 g, purity app. 90%, yield 50%).

Example A2

6-(difluoromethyl)-N-[(1R,2S)-2,6-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine (Table 3, Compound number 3.1)

A 25 % solution of sodium methoxide (1.08 g, 1.14 ml, 0.0050 mol) in methanol was added to a stirred suspension of (1R,2S)-1-(bisguanidino)-2,6-dimethylindane monohydrochloride (0.564 g, 0.0020 mol) in methanol. Then ethyl difluoroacetate (0.75 g, 0.0060 mol) was added. After 4 hours the mixture was filtered, and the filtrate evaporated. The residue was dissolved in ethyl acetate, washed (water), dried (sodium sulfate) and evaporated. The residue was purified by column chromatography, eluting with a mixture of ethyl acetate:heptane (7:3) as eluent to give 6-(difluoromethyl)-N-[(1R,2S)-2,6-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine (0.491 g, yield 76%), mp. 132–134 °C, optical rotation (chloroform, c=1): +161.0 °, purity 95 % (hplc, Chiralcel OD, 250X4.6 mm, eluent n-hexane:2-propanol 90:10, rf 17.93 min); the optical purity obtained was at least 90 % ee. (ee % = enantiomeric excess in %).

Example A3

N-(4-(difluoromethyl)-6-[(1R,2S)-2,6-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl]-amino)-1,3,5-triazin-2-yl)propanamide (Table 3, Compound number 3.109)

A stirred suspension of 6-(difluoromethyl)-N-[(1R,2S)-2,6-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine (0.300 g, 0.0009 mol) (see example A2) in propanoic anhydride (3 ml) is heated for 60 minutes to 120 °C. After cooling the reaction mixture was purified by column chromatography, eluting with a mixture of

40

ethyl acetate:heptane (7:3) as eluent to give N-(4-(difluoromethyl)-6-[(1R,2S)-2,6-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl]amino)-1,3,5-triazin-2-yl)propanamide (0.145 g, yield 43%), mp. 66 °C.

- 5 The following preferred compounds of formula (I) or (Ia) shown in Tables 1 to 4 also form part of the present invention, and are obtained by, or analogously to, the above Examples A1, A2 and A3 or the above-described general methods.

Example A4

- 10 N-[4-(difluoromethyl)-6-[(1R,2S)-2,6-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]formamide

- A mixture of 6-(difluoromethyl)-N-[(1R,2S)-2,6-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine (0.25 g, 0.0008 Mol) and triethylorthoformate (1.46 g, 1.63 ml, 0.0098 Mol) in acetic anhydride (0.5 g, 0.46 ml, 0.0049 Mol) has been heated
15 for 30 minutes to 160°C (capped vial, SmithSynthesizer microwave system, available at Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, USA). After cooling, the reaction mixture was purified by column chromatography, eluting with a mixture of ethyl acetate:heptane (7:3) as eluent to give N-[4-(difluoromethyl)-6-
20 [(1R,2S)-2,6-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]-formamide (waxy, 0.159 g, purity app. 90 %, yield 50 %), mp. 66°C.

The following abbreviations are used in the Tables 1 to 4:

- | | | | |
|----|--------|---|-------------------------------------|
| 25 | Me | = | methyl |
| | Et | = | ethyl |
| | n-Prop | = | n-propyl |
| | i-Prop | = | isopropyl |
| | n-Bu | = | n-butyl |
| 30 | sec-Bu | = | sec-butyl |
| | i-Bu | = | isobutyl |
| | t-Bu | = | tert-butyl |
| | - | = | direct bond in the definition for A |

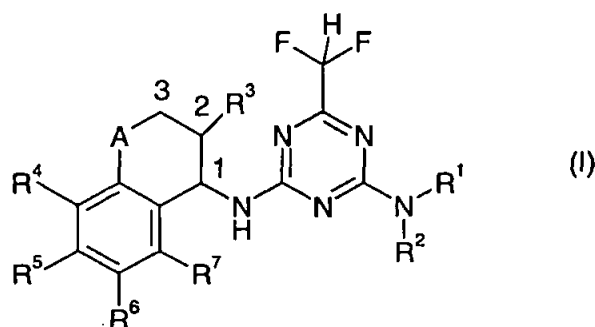
41

Cpd = Compound Number. Compound numbers are given for reference purposes only

Ref. = reference to data explained at the end of the table

5 optical purity = The optically active compounds were obtained in an optical purity of at least 90 % ee (ee % = enantiomeric excess in %)

Table 1: Compounds of formula (I) (mixture of stereoisomers, racemic)



10

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.1	H	H	H	H	H	Me	H	-	
1.2	H	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.3	H	H	H	H	H	Me	H	O	
1.4	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
1.5	H	H	H	Me	H	Me	H	CH ₂	Ref.
1.6	H	H	H	Me	H	Me	H	O	
1.7	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.8	H	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.9	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.10	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
1.11	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH ₂	
1.12	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.13	H	H	H	H	Me	Me	H	-	
1.14	H	H	H	H	Me	Me	H	CH ₂	
1.15	H	H	H	H	Me	Me	H	O	
1.16	H	H	H	Me	Me	Me	H	-	
1.17	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.18	H	H	H	Me	Me	Me	H	O	
1.19	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
1.20	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH ₂	
1.21	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
1.22	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
1.23	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.24	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
1.25	H	H	H	H	H	Et	H	-	
1.26	H	H	H	H	H	Et	H	CH ₂	
1.27	H	H	H	H	H	Et	H	O	
1.28	H	H	H	Me	H	Et	H	-	
1.29	H	H	H	Me	H	Et	H	CH ₂	
1.30	H	H	H	Me	H	Et	H	O	
1.31	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
1.32	H	H	Me	H	H	Et	H	CH ₂	
1.33	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
1.34	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
1.35	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH ₂	
1.36	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
1.37	H	H	H	H	Me	Et	H	-	
1.38	H	H	H	H	Me	Et	H	CH ₂	
1.39	H	H	H	H	Me	Et	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.40	H	H	H	Me	Me	Et	H	-	
1.41	H	H	H	Me	Me	Et	H	CH ₂	
1.42	H	H	H	Me	Me	Et	H	O	
1.43	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
1.44	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH ₂	
1.45	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
1.46	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
1.47	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH ₂	
1.48	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
1.49	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
1.50	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH ₂	
1.51	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
1.52	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
1.53	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH ₂	
1.54	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
1.55	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
1.56	H	H	Et	H	H	Me	H	CH ₂	
1.57	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
1.58	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
1.59	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH ₂	
1.60	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
1.61	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
1.62	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH ₂	
1.63	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
1.64	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
1.65	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.66	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.67	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
1.68	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH ₂	
1.69	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
1.70	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
1.71	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.72	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
1.73	H	H	H	Me	Me	F	H	-	
1.74	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.75	H	H	H	Me	F	Me	H	O	
1.76	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
1.77	H	H	H	Me	H	Me	H	CH ₂	
1.78	H	H	H	Me	H	Br	H	O	
1.79	H	H	H	Me	H	Me	Me	-	
1.80	H	H	H	Me	H	Me	Me	CH ₂	
1.81	H	H	H	Me	H	Me	Me	O	
1.82	H	H	H	Me	Me	Me	Me	-	
1.83	H	H	H	Me	Me	Me	Me	CH ₂	
1.84	H	H	H	Me	Me	Me	Me	O	
1.85	H	H	H	H	H	n-Prop	H	-	
1.86	H	H	H	H	H	n-Prop	H	CH ₂	
1.87	H	H	H	H	H	n-Prop	H	O	
1.88	H	H	H	H	H	i-Prop	H	-	
1.89	H	H	H	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
1.90	H	H	H	H	H	i-Prop	H	O	
1.91	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
1.92	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
1.93	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	

45

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.94	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
1.95	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
1.96	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
1.97	H	H	H	H	H	n-Bu	H	-	
1.98	H	H	H	H	H	n-Bu	H	CH ₂	
1.99	H	H	H	H	H	n-Bu	H	O	
1.100	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	-	
1.101	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	CH ₂	
1.102	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	O	
1.103	H	H	H	H	H	OMe	H	-	
1.104	H	H	H	H	H	OMe	H	CH ₂	
1.105	H	H	H	H	H	OMe	H	O	
1.106	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
1.107	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH ₂	
1.108	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
1.109	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
1.110	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH ₂	
1.111	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
1.112	H	H	H	H	H	OEt	H	-	
1.113	H	H	H	H	H	OEt	H	CH ₂	
1.114	H	H	H	H	H	OEt	H	O	
1.115	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
1.116	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH ₂	
1.117	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
1.118	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
1.119	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH ₂	
1.120	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	

46

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.121	H	H	H	H	H	CN	H	-	
1.122	H	H	H	H	H	CN	H	CH ₂	
1.123	H	H	H	H	H	CN	H	O	
1.124	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
1.125	H	H	Me	H	H	CN	H	CH ₂	
1.126	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
1.127	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	-	
1.128	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
1.129	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	O	
1.130	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
1.131	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
1.132	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
1.133	H	H	H	H	H	C≡CH	H	-	
1.134	H	H	H	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
1.135	H	H	H	H	H	C≡CH	H	O	
1.136	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
1.137	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
1.138	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
1.139	H	H	H	H	H	F	H	-	
1.140	H	H	H	H	H	F	H	CH ₂	
1.141	H	H	H	H	H	F	H	O	
1.142	H	H	Me	H	H	F	H	-	
1.143	H	H	Me	H	H	F	H	CH ₂	
1.144	H	H	Me	H	H	F	H	O	
1.145	H	H	H	H	H	Cl	H	-	
1.146	H	H	H	H	H	Cl	H	CH ₂	
1.147	H	H	H	H	H	Cl	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.148	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
1.149	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH ₂	
1.150	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
1.151	H	H	H	H	H	Br	H	-	
1.152	H	H	H	H	H	Br	H	CH ₂	
1.153	H	H	H	H	H	Br	H	O	
1.154	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
1.155	H	H	Me	H	H	Br	H	CH ₂	
1.156	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
1.157	H	H	H	H	H	I	H	-	
1.158	H	H	H	H	H	I	H	CH ₂	
1.159	H	H	H	H	H	I	H	O	
1.160	H	H	Me	H	H	I	H	-	
1.161	H	H	Me	H	H	I	H	CH ₂	
1.162	H	H	Me	H	H	I	H	O	
1.163	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	-	
1.164	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	CH ₂	
1.165	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	O	
1.166	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	-	
1.167	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	CH ₂	
1.168	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	O	
1.169	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
1.170	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH ₂	
1.171	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
1.172	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.173	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.174	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.175	Me	H	H	H	H	Me	H	-	
1.176	Me	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.177	Me	H	H	H	H	Me	H	O	
1.178	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
1.179	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.180	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
1.181	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.182	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.183	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.184	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	-	
1.185	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.186	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	O	
1.187	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.188	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.189	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.190	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	-	
1.191	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.192	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	O	
1.193	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.194	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.195	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.196	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.197	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.198	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.199	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	-	
1.200	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.201	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	O	

409

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.202	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.203	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.204	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.205	H	H	H	Me	H	H	H	O	Ref.
1.206	H	H	H	F	H	H	H	O	
1.207	H	H	H	H	H	t-Bu	H	-	Ref.

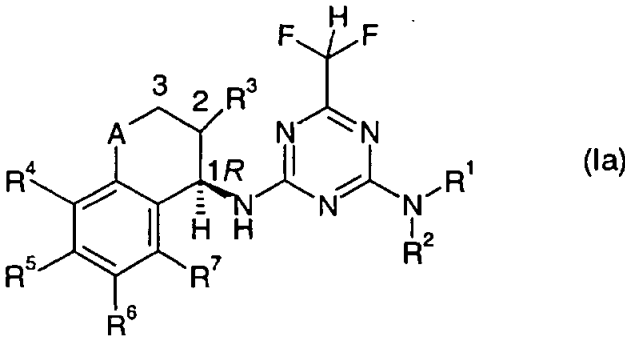
References to compounds (Ref.) in Table 1:

Compound number 1.5: obtained as a waxy material

Compound number 1.205: obtained as a waxy material

5 Compound number 1.207: solid, melting point 214.6°C

Table 2: Compounds of formula (Ia) (optically active compounds)



Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.1	H	H	H	H	H	Me	H	-	Ref.
2.2	H	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	Ref.
2.3	H	H	H	H	H	Me	H	O	Ref.
2.4	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
2.5	H	H	H	Me	H	Me	H	CH ₂	Ref.
2.6	H	H	H	Me	H	Me	H	O	
2.7	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.8	H	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.9	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.10	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
2.11	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH ₂	
2.12	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
2.13	H	H	H	H	Me	Me	H	-	
2.14	H	H	H	H	Me	Me	H	CH ₂	
2.15	H	H	H	H	Me	Me	H	O	
2.16	H	H	H	Me	Me	Me	H	-	
2.17	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.18	H	H	H	Me	Me	Me	H	O	
2.19	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
2.20	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH ₂	
2.21	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
2.22	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
2.23	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.24	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
2.25	H	H	H	H	H	Et	H	-	Ref.
2.26	H	H	H	H	H	Et	H	CH ₂	
2.27	H	H	H	H	H	Et	H	O	
2.28	H	H	H	Me	H	Et	H	-	
2.29	H	H	H	Me	H	Et	H	CH ₂	
2.30	H	H	H	Me	H	Et	H	O	
2.31	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
2.32	H	H	Me	H	H	Et	H	CH ₂	
2.33	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
2.34	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
2.35	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.36	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
2.37	H	H	H	H	Me	Et	H	-	
2.38	H	H	H	H	Me	Et	H	CH ₂	
2.39	H	H	H	H	Me	Et	H	O	
2.40	H	H	H	Me	Me	Et	H	-	
2.41	H	H	H	Me	Me	Et	H	CH ₂	
2.42	H	H	H	Me	Me	Et	H	O	
2.43	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
2.44	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH ₂	
2.45	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
2.46	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
2.47	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH ₂	
2.48	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
2.49	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
2.50	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH ₂	
2.51	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
2.52	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
2.53	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH ₂	
2.54	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
2.55	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
2.56	H	H	Et	H	H	Me	H	CH ₂	
2.57	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
2.58	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
2.59	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH ₂	
2.60	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
2.61	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
2.62	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH ₂	

S2

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.63	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
2.64	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
2.65	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.66	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
2.67	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
2.68	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH ₂	
2.69	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
2.70	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
2.71	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.72	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
2.73	H	H	H	Me	Me	F	H	-	
2.74	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.75	H	H	H	Me	F	Me	H	O	
2.76	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
2.77	H	H	H	Me	H	Me	H	CH ₂	
2.78	H	H	H	Me	H	Br	H	O	
2.79	H	H	H	Me	H	Me	Me	-	
2.80	H	H	H	Me	H	Me	Me	CH ₂	
2.81	H	H	H	Me	H	Me	Me	O	
2.82	H	H	H	Me	Me	Me	Me	-	
2.83	H	H	H	Me	Me	Me	Me	CH ₂	
2.84	H	H	H	Me	Me	Me	Me	O	
2.85	H	H	H	H	H	n-Prop	H	-	
2.86	H	H	H	H	H	n-Prop	H	CH ₂	
2.87	H	H	H	H	H	n-Prop	H	O	
2.88	H	H	H	H	H	i-Prop	H	-	
2.89	H	H	H	H	H	i-Prop	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.90	H	H	H	H	H	i-Prop	H	O	
2.91	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
2.92	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
2.93	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
2.94	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
2.95	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
2.96	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
2.97	H	H	H	H	H	n-Bu	H	-	
2.98	H	H	H	H	H	n-Bu	H	CH ₂	
2.99	H	H	H	H	H	n-Bu	H	O	
2.100	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	-	
2.101	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	CH ₂	
2.102	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	O	
2.103	H	H	H	H	H	OMe	H	-	
2.104	H	H	H	H	H	OMe	H	CH ₂	
2.105	H	H	H	H	H	OMe	H	O	
2.106	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
2.107	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH ₂	
2.108	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
2.109	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
2.110	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH ₂	
2.111	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
2.112	H	H	H	H	H	OEt	H	-	
2.113	H	H	H	H	H	OEt	H	CH ₂	
2.114	H	H	H	H	H	OEt	H	O	
2.115	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
2.116	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH ₂	

54

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.117	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
2.118	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
2.119	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH ₂	
2.120	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
2.121	H	H	H	H	H	CN	H	-	
2.122	H	H	H	H	H	CN	H	CH ₂	
2.123	H	H	H	H	H	CN	H	O	
2.124	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
2.125	H	H	Me	H	H	CN	H	CH ₂	
2.126	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
2.127	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	-	
2.128	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
2.129	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	O	
2.130	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
2.131	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
2.132	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
2.133	H	H	H	H	H	C≡CH	H	-	
2.134	H	H	H	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
2.135	H	H	H	H	H	C≡CH	H	O	
2.136	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
2.137	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
2.138	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
2.139	H	H	H	H	H	F	H	-	Ref.
2.140	H	H	H	H	H	F	H	CH ₂	
2.141	H	H	H	H	H	F	H	O	
2.142	H	H	Me	H	H	F	H	-	
2.143	H	H	Me	H	H	F	H	CH ₂	

SS

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.144	H	H	Me	H	H	F	H	O	
2.145	H	H	H	H	H	Cl	H	-	
2.146	H	H	H	H	H	Cl	H	CH ₂	
2.147	H	H	H	H	H	Cl	H	O	
2.148	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
2.149	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH ₂	
2.150	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
2.151	H	H	H	H	H	Br	H	-	
2.152	H	H	H	H	H	Br	H	CH ₂	
2.153	H	H	H	H	H	Br	H	O	
2.154	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
2.155	H	H	Me	H	H	Br	H	CH ₂	
2.156	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
2.157	H	H	H	H	H	I	H	-	
2.158	H	H	H	H	H	I	H	CH ₂	
2.159	H	H	H	H	H	I	H	O	
2.160	H	H	Me	H	H	I	H	-	
2.161	H	H	Me	H	H	I	H	CH ₂	
2.162	H	H	Me	H	H	I	H	O	
2.163	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	-	
2.164	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	CH ₂	
2.165	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	O	
2.166	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	-	
2.167	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	CH ₂	
2.168	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	O	
2.169	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
2.170	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.171	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
2.172	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.173	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.174	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.175	Me	H	H	H	H	Me	H	-	
2.176	Me	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
2.177	Me	H	H	H	H	Me	H	O	
2.178	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
2.179	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.180	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
2.181	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.182	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.183	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.184	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	-	
2.185	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
2.186	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	O	
2.187	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.188	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.189	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.190	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	-	
2.191	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
2.192	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	O	
2.193	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.194	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.195	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.196	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.197	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	

57

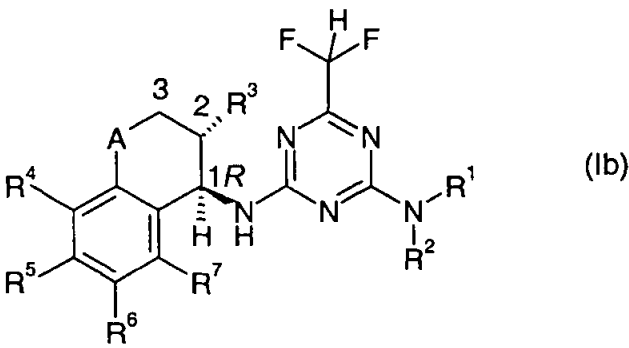
Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.198	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.199	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	-	
2.200	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
2.201	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	O	
2.202	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.203	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.204	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.205	H	H	H	Me	H	H	H	O	
2.206	H	H	H	F	H	H	H	O	Ref.
2.207	H	H	H	H	H	t-Bu	H	-	

References to compounds (Ref.) in Table 2:

- Compound number 2.1: solid, melting point 181-182 °C
- Compound number 2.2: obtained as a waxy material
- 5 Compound number 2.3: solid
- Compound number 2.5: solid, melting point 101-102 °C
- Compound number 2.25: solid
- Compound number 2.139: obtained as a waxy material
- Compound number 2.206: solid

58

Table 3: Compounds of formula (Ib) (optically active compounds)



Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.1	H	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.2	H	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.3	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.4	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
3.5	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH ₂	
3.6	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
3.7	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
3.8	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH ₂	
3.9	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
3.10	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
3.11	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH ₂	
3.12	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
3.13	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
3.14	H	H	Me	H	H	Et	H	CH ₂	
3.15	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
3.16	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
3.17	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH ₂	
3.18	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
3.19	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
3.20	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.21	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
3.22	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
3.23	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH ₂	
3.24	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
3.25	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
3.26	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH ₂	
3.27	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
3.28	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
3.29	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH ₂	
3.30	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
3.31	H	H	Et	H	H	Me	H	-	Ref.
3.32	H	H	Et	H	H	Me	H	CH ₂	
3.33	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
3.34	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
3.35	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH ₂	
3.36	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
3.37	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
3.38	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH ₂	
3.39	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
3.40	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
3.41	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH ₂	
3.42	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
3.43	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
3.44	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH ₂	
3.45	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
3.46	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
3.47	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.48	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
3.49	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
3.50	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
3.51	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
3.52	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
3.53	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
3.54	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
3.55	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
3.56	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH ₂	
3.57	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
3.58	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
3.59	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH ₂	
3.60	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
3.61	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
3.62	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH ₂	
3.63	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
3.64	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
3.65	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH ₂	
3.66	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
3.67	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
3.68	H	H	Me	H	H	CN	H	CH ₂	
3.69	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
3.70	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
3.71	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
3.72	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
3.73	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
3.74	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.75	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
3.76	H	H	Me	H	H	F	H	-	
3.77	H	H	Me	H	H	F	H	CH ₂	
3.78	H	H	Me	H	H	F	H	O	
3.79	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
3.80	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH ₂	
3.81	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
3.82	H	H	Me	H	H	Br	H	-	Ref.
3.83	H	H	Me	H	H	Br	H	CH ₂	
3.84	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
3.85	H	H	Me	H	H	I	H	-	
3.86	H	H	Me	H	H	I	H	CH ₂	
3.87	H	H	Me	H	H	I	H	O	
3.88	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	-	
3.89	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	CH ₂	
3.90	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	O	
3.91	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	-	
3.92	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	CH ₂	
3.93	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CMe	H	O	
3.94	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
3.95	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH ₂	
3.96	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
3.97	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
3.98	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.99	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.100	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
3.101	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.102	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
3.103	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
3.104	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.105	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.106	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.107	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.108	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.109	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.110	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.111	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.112	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.113	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.114	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.115	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	-	
3.116	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.117	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.118	CHO	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.

References to compounds (Ref.) in Table 3:

Compound number 3.1: solid, melting point 132 °C

Compound number 3.31: solid, melting point 112 °C

5 Compound number 3.82: solid

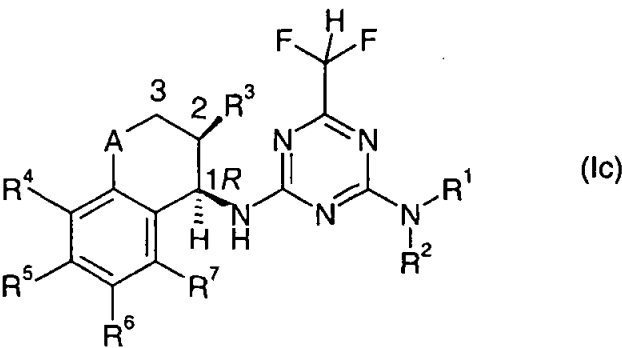
Compound number 3.106: obtained as a waxy material

Compound number 3.109: solid, melting point 66 °C

Compound number 3.112: obtained as a waxy material

Compound number 3.118: obtained as a waxy material

Table 4: Compounds of formula (Ic) (optically active compounds)



Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.1	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.2	H	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.3	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.4	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
4.5	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH ₂	
4.6	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
4.7	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
4.8	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH ₂	
4.9	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
4.10	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
4.11	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH ₂	
4.12	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
4.13	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
4.14	H	H	Me	H	H	Et	H	CH ₂	
4.15	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
4.16	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
4.17	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH ₂	
4.18	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
4.19	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
4.20	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH ₂	

59

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.21	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
4.22	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
4.23	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH ₂	
4.24	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
4.25	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
4.26	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH ₂	
4.27	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
4.28	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
4.29	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH ₂	
4.30	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
4.31	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
4.32	H	H	Et	H	H	Me	H	CH ₂	
4.33	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
4.34	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
4.35	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH ₂	
4.36	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
4.37	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
4.38	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH ₂	
4.39	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
4.40	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
4.41	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH ₂	
4.42	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
4.43	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
4.44	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH ₂	
4.45	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
4.46	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
4.47	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH ₂	

65

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.48	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
4.49	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
4.50	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
4.51	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
4.52	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
4.53	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
4.54	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
4.55	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
4.56	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH ₂	
4.57	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
4.58	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
4.59	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH ₂	
4.60	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
4.61	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
4.62	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH ₂	
4.63	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
4.64	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
4.65	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH ₂	
4.66	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
4.67	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
4.68	H	H	Me	H	H	CN	H	CH ₂	
4.69	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
4.70	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
4.71	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
4.72	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
4.73	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
4.74	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH ₂	

66

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.75	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
4.76	H	H	Me	H	H	F	H	-	
4.77	H	H	Me	H	H	F	H	CH ₂	
4.78	H	H	Me	H	H	F	H	O	
4.79	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
4.80	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH ₂	
4.81	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
4.82	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
4.83	H	H	Me	H	H	Br	H	CH ₂	
4.84	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
4.85	H	H	Me	H	H	I	H	-	
4.86	H	H	Me	H	H	I	H	CH ₂	
4.87	H	H	Me	H	H	I	H	O	
4.88	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	-	
4.89	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	CH ₂	
4.90	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	O	
4.91	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	-	
4.92	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	CH ₂	
4.93	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	O	
4.94	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
4.95	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH ₂	
4.96	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
4.97	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.98	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.99	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.100	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
4.101	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH ₂	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.102	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
4.103	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.104	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.105	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.106	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.107	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.108	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.109	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.110	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.111	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.112	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.113	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.114	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.115	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.116	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.117	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.118	CHO	H	Me	H	H	Me	H	-	

According to a further feature of the present invention, there is provided the use as a herbicide or plant growth regulator characterised in that the compound of formula (I) or a salt thereof is applied in an effective amount for the control of harmful plants (weeds) or for regulating the growth of plants at a plant locus. For this purpose, the said compound is normally used in the form of a herbicidal composition (i.e. in association with compatible diluents or carriers and/or surface active agents suitable for use in herbicidal compositions), for example as hereinafter described.

By application to the 'plant locus' is meant application, for example to plants, plant seeds, plant parts or the area where the plants are growing or to be grown, or particularly application to the plant growing medium, such as soil, as well as to the seeds, emerging seedlings, roots, stems, leaves or other plant parts.

The compounds of the formula (I) and their salts, all termed hereinbelow as compounds of formula (I), have an excellent herbicidal activity against a broad range of economically important monocotyledonous and dicotyledonous harmful plants. The compounds of formula (I) also act efficiently on perennial weeds which produce shoots from rhizomes, root stocks or other perennial organs and which are difficult to control. In this context, the substances can be applied pre-planting, pre-emergence or post-emergence.

Specifically, examples may be mentioned of some representatives of the monocotyledonous and dicotyledonous weed flora which can be controlled by the compounds of formula (I), without the enumeration being a restriction to certain species.

Amongst the monocotyledonous weed species, those on which the active substances act efficiently are, for example, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachicaria*, *Bromus*, *Dactyloctenium*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleocharis*, *Eleusine*, *Festuca*, *Fimbristylis*, *Ischaemum*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phleum*, *Poa*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sphenoclea* and *Cyperus* species from the annual group and, amongst the perennial species, *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* and *Sorghum* and also perennial *Cyperus* species.

In the case of dicotyledonous weed species, the spectrum of action extends to species such as, for example, *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Lamium*, *Stellaria*, *Amaranthus*, *Sinapis*, *Ipomoea*, *Matricaria*, *Abutilon* and *Sida* amongst the annuals and *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* and *Artemisia* in the case of the perennial weeds. Herbicidal action is also achieved in the case of dicotyledonous harmful plants such as *Ambrosia*, *Anthemis*, *Carduus*, *Centaurea*, *Chenopodium*, *Cirsium*, *Convolvulus*, *Datura*, *Emex*, *Galeopsis*, *Galinsoga*, *Kochia*, *Lepidium*, *Lindernia*, *Papaver*, *Portlaca*, *Polygonum*, *Ranunculus*, *Rorippa*, *Rotala*, *Seneceio*, *Sesbania*, *Solanum*, *Sonchus*, *Taraxacum*, *Trifolium*, *Urtica* and *Xanthium*.

Harmful plants occurring under the specific cultivation conditions of rice, such as, for example, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* and *Cyperus*, are also well controlled by the active substances according to the invention.

If the compounds according to the invention are applied to the soil surface before germination (pre-emergence of the weeds), then the weed seedlings are either prevented completely from emerging or the weeds grow until they have reached the cotyledon stage, but then their growth stops and they finally die completely after three to four weeks have elapsed.

When the active substances are applied post-emergence to the green parts of the plants, growth stops equally drastically a very short time after treatment and the weed plants remain at the stage of growth at the time of application, or they die completely after a certain time, so that in this manner competition by the weeds, which is harmful to the crop plants, is eliminated at a very early stage and in a sustained manner.

Although the compounds according to the invention have an excellent herbicidal activity against mono- and dicotyledonous weeds, some crop plants of economically important crops such as, for example, wheat, barley, rye, triticale, rice, maize, sugar beet, oil-seed rape, cotton or soybeans (particularly wheat, barley, rice or maize) are damaged only to an insignificant extent or not at all, if an appropriate dosage is applied. For these reasons, the present compounds are in some cases suitable for the selective control of undesired vegetation in stands of agriculturally useful plants or in stands of ornamental plants.

The activity allows to employ the compounds as effective herbicidal active ingredients pre- and post-emergence for controlling broad-leaved weeds and grass weeds at relatively low dosage as a selective herbicide in some crops (preferably pre-emergence of the weeds in many cases). Alternatively the compounds can be used effectively at some higher dosage for the control of a broad range of dicotyledonous weeds and monocotyledonous weeds in plantation crops and on uncultivated land and, by means of specific application techniques, also for inter-row treatment in agricultural row crops such as maize, cotton and the like.

The compositions according to the invention can be used to selectively control annual and perennial harmful plants in plantation crops such as oil palm, coconut

70

palm, nuts (for example almonds, hazelnuts, walnuts, macadamia), berries, citrus (for example orange, lemon, mandarin), bananas, sugar cane, christmas tree, eucalyptus, (India-)rubber tree, pineapples, cotton, coffee, cocoa and the like, as well as in fruit production (e.g. pome fruit such as apple, pear, cherry, mango, kiwi) and viticulture. Equally, the combinations according to the invention can be employed in arable crop production using the no-till, or zero-till, method or for treatment after harvest ("chemical fallow").

Another object of the invention is thus the selective weed control in plantation crops by applying the compounds according to the invention as herbicides.

Alternatively, they can be used as very effective herbicides in a non-selective manner on paths, open spaces and industrial sites and the like to keep these areas free from undesirable vegetation.

The herbicidal compositions according to the invention are distinguished by a long-term herbicidal action with a rapid onset.

In addition, the substances according to the invention have outstanding growth-regulatory properties in crop plants. They engage in the plants' metabolism in a regulatory fashion and can thus be employed for influencing plant constituents in a targeted fashion and for facilitating harvesting, such as, for example, by triggering desiccation and stunted growth. Moreover, they are also suitable for generally controlling and inhibiting undesired vegetative growth without simultaneously killing the plants. Inhibiting vegetative growth plays an important role in many monocotyledonous and dicotyledonous crops since lodging can be reduced, or prevented completely, hereby.

The compounds of formula (I) are very active herbicides from the class of 2,4-diamino-1,3,5-triazines substituted at the triazine ring with a benzocondensated (hetero)cycloalkyl radical and can be used for the control of a range of harmful weeds. The compounds have an effect on the biosynthesis of cellulose in plants and

31

thus on the formation of plant cell walls. They possess surprisingly more potent herbicidal efficacy than structurally close compounds known from said class.

Due to their herbicidal and plant-growth regulatory properties, the compounds of formula (I) can also be employed for controlling harmful plants in crops of known genetically modified plants, or genetically modified plants yet to be developed. As a rule, the transgenic plants are distinguished by particular advantageous properties, for example by resistances to certain pesticides, mainly certain herbicides, resistances to plant diseases or pathogens of plant diseases, such as certain insects or microorganisms such as fungi, bacteria or viruses. Other particular properties relate, for example, to the harvested material with regard to quantity, quality, storage properties, composition and specific constituents. Thus, transgenic plants are known where the starch content is increased or the starch quality is altered or those where the harvested material has a different fatty acid spectrum.

The compounds of formula (I) are preferably employed in economically important transgenic crops of useful plants and ornamentals, for example cereals such as wheat, barley, rye, oats, sorghum and millet, rice, cassava and maize, or else crops of sugar beet, cotton, soya, oil seed rape, potatoes, tomatoes, peas and other vegetables.

The compounds of formula (I) can preferably be employed as herbicides in crops of useful plants which are resistant to the phytotoxic effects of the herbicides or have been rendered thus by means of genetic engineering.

Traditional ways of generating novel plants which have modified characteristics in comparison with existing plants consist, for example, in traditional breeding methods and the generation of mutants. However, it is also possible to generate novel plants with altered characteristics with the aid of genetic engineering methods (see, for example, EP-A-0221044, EP-A-0131624). For example, several cases have been described of

- genetic engineering modifications of crop plants with the purpose of modifying the starch synthesized in the plants (for example WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

- 72
- transgenic crop plants which are resistant to certain herbicides of the glufosinate type (cf., for example, EP-A-0242236, EP-A-242246) or the glyphosate type (WO 92/00377) or the sulfonylurea type (EP-A-0257993, US-A-5013659),
 - transgenic crop plants, for example cotton, which are capable of producing
- 5 Bacillus thuringiensis toxins (Bt toxins) which make the plants resistant to specific pests (EP-A-0142924, EP-A-0193259),
- transgenic crop plants whose fatty acid spectrum is modified (WO 91/13972).

A large number of techniques in molecular biology by means of which novel

10 transgenic plants with altered characteristics can be generated are known in principle; see, for example, Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2nd Ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; or Winnacker "Gene und Klone" [Genes and Clones], VCH Weinheim 2nd Edition 1996, or Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

15

In order to perform such genetic engineering manipulations, nucleic acid molecules may be introduced into plasmids which allow mutagenesis or a sequence change by means of recombination of DNA sequences. It is possible, for example, with the aid of the abovementioned standard methods to perform base exchanges, to remove

20 subsequences or to add natural or synthetic sequences. To connect the DNA fragments to each other, adaptors or linkers may be attached to the fragments.

For example, plant cells with a reduced activity of a gene product can be generated by expressing at least one corresponding antisense RNA, a sense RNA to achieve a

25 cosuppressory effect or by expressing at least one ribozyme of suitable construction which specifically cleaves transcripts of the abovementioned gene product.

To this end it is possible to make use of, on the one hand, DNA molecules which encompass the entire coding sequence of a gene product inclusive of any flanking

30 sequences which may be present, on the other hand DNA molecules which only encompass parts of the coding sequence, but these parts must be long enough in order to effect, in the cells, an antisense effect. Use may also be made of DNA

sequences which show a high degree of homology to the coding sequences of a gene product, but which are not completely identical.

When nucleic acid molecules are expressed in plants, the protein which has been synthesized may be located in any desired compartment of the plant cell. However, to achieve localization in a particular compartment, it is possible, for example, to link the coding region with DNA sequences which guarantee localization in a particular compartment. Such sequences are known to the skilled worker (see, for example, Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

The transgenic plant cells may be regenerated by known techniques to give complete plants. In principle, the transgenic plants can be plants of any desired plant species, that is to say monocotyledonous and also dicotyledonous plants.

This allows transgenic plants to be obtained which exhibit altered characteristics by means of overexpression, suppression or inhibition of homologous (= natural) genes or gene sequences or by means of expression of heterologous (= foreign) genes or gene sequences.

The compounds of formula (I) can preferably be employed in transgenic crops which are resistant to herbicides from the group of the sulfonylureas, imidazolinones, glufosinate-ammonium or glyphosate-isopropylammonium or inhibitors of HPPD (*p*-Hydroxyphenyl pyruvate dioxygenase inhibitor, which ultimately affect carotenoid biosynthesis in plants) and analogous active substances.

When the compounds of formula (I) are used in transgenic crops, effects other than the herbicidal effects to be observed in other crops are frequently found which are specific for application in the particular transgenic crop, for example an altered or specifically widened weed spectrum which can be controlled, altered application rates which may be employed for application, preferably good combining ability with the herbicides to which the transgenic crop is resistant, and an effect on growth and yield of the transgenic crop plants.

34

The invention therefore also relates to the use of the compounds of formula (I) as herbicides for controlling harmful plants in transgenic crop plants.

- 5 The invention thus also relates to a method of controlling undesirable vegetation which comprises applying one or more herbicides of formula (I) together with one or more other pesticides, preferably other herbicides, and optionally formulation auxiliaries such as a surfactant, to the harmful plants, parts of these plants or the area under cultivation.

10

The use according to the invention for controlling harmful plants or for regulating the growth of plants also includes the case where the compounds of formula (I) are only formed in the plant or the soil from a precursor ("prodrug") after its application to the plant.

15

The compounds of formula (I) can be employed in the conventional preparations as wettable powders, emulsifiable concentrates, sprayable solutions, dusts or granules. The invention therefore also relates to herbicidal and plant-growth-regulating compositions which comprise compounds of formula (I).

20

- According to a further feature of the present invention, there is provided a herbicidal or plant growth regulating composition comprising an effective amount of a compound of formula (I) as defined above or an agriculturally acceptable salt thereof, in association with, and preferably homogeneously dispersed in, one or more compatible agriculturally- acceptable diluents or carriers and/or surface active agents [i.e. diluents or carriers and/or surface active agents of the type generally accepted in the art as being suitable for use in herbicidal compositions and which are compatible with compounds of the invention]. The term "homogeneously dispersed" is used to include compositions in which the compounds of formula (I) are dissolved in other components. The term "herbicidal compositions" is used in a broad sense to include not only compositions which are ready for use as herbicides but also concentrates which must be diluted before use (including tank mixtures).
- 25
- 30

75

The compounds of formula (I) can be formulated in various ways, depending on the prevailing biological and/or chemico-physical parameters. Examples of possible formulations which are suitable are: wettable powders (WP), water-soluble powders (SP), water-soluble concentrates, emulsifiable concentrates (EC), emulsions (EW) such as oil-in-water and water-in-oil emulsions, sprayable solutions, suspension concentrates (SC), dispersions on an oil or water basis, solutions which are miscible with oil, capsule suspensions (CS), dusts (DP), seed-dressing products, granules for broadcasting and soil application, granules (GR) in the form of microgranules, spray granules, coated granules and adsorption granules, water-dispersible granules (WG), water-soluble granules (SG), ULV formulations, microcapsules and waxes.

These individual formulation types are known in principle and described, for example, in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, C. Hanser Verlag, Munich, 4th Edition 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

The necessary formulation auxiliaries such as inert materials, surfactants, solvents and other additives are also known and described, for example, in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" [Surface-active ethylene oxide adducts], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, C. Hanser Verlag, Munich, 4th Ed. 1986.

Based on these formulations, it is also possible to prepare combinations with other pesticidally active substances such as, for example, insecticides, acaricides, herbicides, fungicides, and with safeners, fertilizers and/or growth regulators, for example in the form of a readymix or a tank mix.

78

Wettable powders are preparations which are uniformly dispersible in water and which, besides the compounds of formula (I), also comprise ionic and/or nonionic surfactants (wetters, dispersants), for example, polyoxyethylated alkylphenols, 5 polyoxyethylated fatty alcohols, polyoxyethylated fatty amines, fatty alcohol polyglycol ether sulfates, alkanesulfonates or alkylbenzenesulfonates, sodium lignosulfonate, sodium 2,2'-dinaphthylmethane-6,6'-disulfonate, sodium dibutynaphthalenesulfonate or else sodium oleoilylmethyltaurate, in addition to a diluent or inert substance. To prepare the wettable powders, the compounds of 10 formula (I) are, for example, ground finely in conventional apparatuses such as hammer mills, blower mills and air-jet mills and mixed with the formulation auxiliaries, either concomitantly or thereafter.

Emulsifiable concentrates are prepared, for example, by dissolving the compounds 15 of formula (I) in an organic solvent, for example butanol, cyclohexanone, dimethylformamide, xylene or else higher-boiling aromatics or hydrocarbons or mixtures of these, with addition of one or more ionic and/or nonionic surfactants (emulsifiers). Emulsifiers which can be used are, for example: calcium salts of alkylarylsulfonic acids, such as calcium dodecylbenzenesulfonate or nonionic 20 emulsifiers, such as fatty acid polyglycol esters, alkylaryl polyglycol ethers, fatty alcohol polyglycol ethers, propylene oxide/ethylene oxide condensates, alkyl polyethers, sorbitan esters such as sorbitan fatty acid esters or polyoxyethylene sorbitan esters such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters.

25 Dusts are obtained by grinding the active substance with finely divided solid substances, for example talc or natural clays, such as kaolin, bentonite or pyrophyllite, or diatomaceous earth.

Suspension concentrates may be water- or oil-based. They can be prepared, for 30 example, by wet grinding by means of commercially available bead mills, if appropriate with addition of surfactants, as they have already been mentioned above for example in the case of the other formulation types.

Emulsions, for example oil-in-water emulsions (EW), can be prepared for example by means of stirrers, colloid mills and/or static mixtures using aqueous organic solvents and, if appropriate, surfactants as they have already been mentioned above for example in the case of the other formulation types.

5

Granules can be prepared either by spraying the compounds of formula (I) onto adsorptive, granulated inert material or by applying active substance concentrates onto the surface of carriers such as sand, kaolinites or of granulated inert material, by means of binders, for example polyvinyl alcohol, sodium polyacrylate or alternatively mineral oils. Suitable active substances can also be granulated in the manner which is conventional for the production of fertilizer granules, if desired in a mixture with fertilizers.

Water-dispersible granules are prepared, as a rule, by the customary processes such as spray-drying, fluidized-bed granulation, disk granulation, mixing in high-speed mixers and extrusion without solid inert material. To prepare disk, fluidized-bed, extruder and spray granules, see, for example, processes in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, pages 147 et seq.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, p. 8-57.

For further details on the formulation of crop protection products, see, for example, G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pages 81-96 and J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pages 101-103.

As a rule, the agrochemical preparations comprise 0.1 to 99% by weight, in particular 0.1 to 95% by weight, of compounds of formula (I).

The concentration of compounds of formula (I) in wettable powders is, for example, approximately 10 to 90% by weight, the remainder to 100% by weight being composed of customary formulation components. In the case of emulsifiable concentrates, the concentration of compounds of formula (I) can amount to approximately 1 to 90, preferably 5 to 80% by weight. Formulations in the form of

dusts usually comprise 1 to 30% by weight of compounds of formula (I), preferably in most cases 5 to 20% by weight of compounds of formula (I), while sprayable solutions comprise approximately 0.05 to 80, preferably 2 to 50% by weight of compounds of formula (I). In the case of water-dispersible granules, the content of compounds of formula (I) depends partly on whether the compounds of formula (I) are in liquid or solid form and on which granulation auxiliaries, fillers and the like are being used. The water-dispersible granules, for example, comprise between 1 and 95% by weight of active substance, preferably between 10 and 80% by weight.

In addition, the formulations of compounds of formula (I) mentioned comprise, if appropriate, the adhesives, wetters, dispersants, emulsifiers, penetrants, preservatives, antifreeze agents, solvents, fillers, carriers, colorants, antifoams, evaporation inhibitors, pH regulators and viscosity regulators which are conventional in each case.

The compounds of the formula (I) or their salts can be employed as such or in the form of their preparations (formulations) as combinations with other pesticidally active substances, such as, for example, insecticides, acaricides, nematocides, herbicides, fungicides, safeners, fertilizers and/or growth regulators, for example as a premix or as tank mixes.

Components which may be employed for the active substances according to the invention in mixed formulations or in tank mix can be from entirely different structural classes and entirely different mechanisms of action, for example, active compounds which are based on an inhibition of, for example, acetolactate synthase, acetyl-coenzyme A carboxylase, PS I, PS II, HPPDO, phytoene desaturase, protoporphyrinogen oxidase, glutamine synthetase, cellulose biosynthesis, 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthetase. Such compounds, and also other compounds which can be employed, whose mechanism of action is to a degree unknown or different, are described, for example, in the handbook "The Pesticide Manual", 14th Edition 2006 or former editions, The British Crop Protection Council (abbreviation herein "PM") and the corresponding "e-Pesticide Manual", Version 4 (2006) or former versions, or else trade names and common names which are

- referred to in the "Compendium of Pesticide Common Names" (searchable via the Internet) and in literature quoted therein. The herbicides and plant growth regulators mentioned hereinbelow by way of example are in each case referred to by their standardized common active compound name according to the "International Organization for Standardization" (ISO), or by the chemical name or the code number:
- 5 acetochlor, acibenzolar-S-methyl, acifluorfen(-sodium), aclonifen, AD-67, AKH 7088, i.e. [[[1-[5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]amino]oxy]acetic acid and its methyl ester, alachlor,
- 10 alloxymid(-sodium), ametryn, amicarbazone, amidochlor, amidosulfuron, aminopyralid, amitrol, AMS, i.e. ammonium sulfamate, ancimidol, anilofos, asulam, atrazine, aviglycine, azafenidin, azimsulfuron (DPX-A8947), aziprotryn, barban, BAS 516 H, i.e. 5-fluoro-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-one, beflubutamid, benazolin(-ethyl), bencarbzone, benfluralin, benfuresate, benoxacor,
- 15 bensulfuron(-methyl), bensulide, bentazone(-sodium), benzfendizone, benzobicyclone, benzofenap, benzofluor, benzoylprop(-ethyl), benzthiazuron, bialaphos (bilanafos), bifenox, bispyribac(-sodium), borax, bromacil, bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, bromuron, buminafos, busoxinone, butachlor, butafenacil, butamifos, butenachlor, buthidazole, butralin, butroxydim, butylate,
- 20 cafenstrole (CH-900), carbetamide, carfentrazone(-ethyl), caloxydim, CDAA, i.e. 2-chloro-N,N-di-2-propenylacetamide, CDEC, i.e. 2-chloroallyl diethyldithiocarbamate, chlomethoxyfen, chloramben, chlorazifop-butyl, chlorbromuron, chlorbufam, chlorfenac, chlorfenprop, chlorfurecol(-methyl), chlorflurenol(-methyl), chloridazon, chlorimuron(-ethyl), chlormequat(-chloride),
- 25 chlornitrofen, chlorotoluron, chloroxuron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, chlortoluron, cinidon(-methyl or -ethyl), cinmethylin, cinosulfuron, clethodim, clefoxydim, clodinafop and its ester derivatives (for example clodinafop-propargyl), clofencet, clomazone, clomeprop, cloprop, cloproxydim, clopyralid, clopyrasulfuron(-methyl), cloquintocet(-methyl), cloransulam(-methyl),
- 30 cumyluron (JC 940), cyanamide, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron (AC 104), cycloxydim, cycluron, cyhalofop and its ester derivatives (for example butyl ester, DEH-112), cyperquat, cyprazine, cyprazole, cyprosulfamide, daimuron, 2,4-D, dalapon, daminozide, dazomet, n-decanol, dazomet, desmedipham, desmetryn,

di-allate, dicamba, dichlobenil, dichlormid, dichlorprop(-P), diclofop and its esters
 such as diclofop-methyl, diclofop-P-(methyl), diclosulam, diethatyl(-ethyl),
 difenoxuron, difenzoquat(-metilsulfate), diflufenican, diflufenzopyr, dimefuron,
 dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethazone, dimethenamid (SAN-
 5 582H), dimethenamid-P, dimethylarsinic acid, dimethipin, dimexyflam,
 dimetrasulfuron, dinitramine, dinoseb, dinoterb, diphenamid, dipropetryn, diquat-
 salts, dithiopyr, diuron, DNOC, eglinazone-ethyl, EL 77, i.e. 5-cyano-1-(1,1-dimethyl-
 ethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, endothal, epoprodan, EPTC,
 esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethephon, ethidimuron, ethiozin,
 10 ethofumesate, ethoxyfen and its esters (for example ethyl ester, HC-252),
 ethoxysulfuron, etobenzanid (HW 52), F5231, i.e. N-[2-chloro-4-fluoro-5-[4-(3-
 fluoropropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]ethanesulfonamide,
 fenchlorazole(-ethyl), fenclorine, fenoprop, fenoxan, fenoxaprop and fenoxaprop-P
 and their esters, for example fenoxaprop-P-ethyl and fenoxaprop-ethyl, fenoxymid,
 15 fentrazamide, ferrous sulfate, fenuron, flamprop(-methyl or -isopropyl or -isopropyl-
 L), flamprop-M(-methyl or -isopropyl), flazasulfuron, florasulam, fluazifop and
 fluazifop-P and their esters, for example fluazifop-butyl and fluazifop-P-butyl,
 fluazolate, flucarbazone(-sodium), flucetosulfuron, fluchloralin, flufenacet
 (FOE 5043, also known as fluthiamide), flufenpyr(-ethyl), flumetralin, flumetsulam,
 20 flumeturon, flumiclorac(-pentyl), flumioxazin (S-482), flumipropyn, fluometuron,
 fluorochloridone, fluorodifen, fluoroglycofen(-ethyl), flupoxam (KNW-739), flupropacil
 (UBIC-4243), flupropanoate, fluproanate, flupyrsulfuron(-methyl, or -sodium),
 flurazole, flurenol(-butyl), fluridone, flurochloridone, fluroxypyr(-methyl), flurprimidol,
 flurtamone, fluthiacet(-methyl), fluthiamide (also known as flufenacet), fomesafen,
 25 foramsulfuron, fosamine, furilazole (MON 13900), furyloxyfen, gibberillic acid,
 glufosinate (-ammonium), glyphosate(-isopropylammonium), halosafen,
 halosulfuron(-methyl), haloxyfop and its esters, haloxyfop-P (= R-haloxyfop) and its
 esters, HC-252 (diphenyl ether), hexazinone, imazamethabenz(-methyl),
 imazamethapyr, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin and salts such as the
 30 ammonium salts, imazethamethapyr, imazethapyr, imazosulfuron, inabenzide,
 indanofan, indol-3-acetic acid, 4-indol-3-yl-butyric acid,
 iodosulfuron(-methyl)(-sodium), ioxynil, isocarbamid, isopropalin, isoproturon,
 isouron, isoxaben, isoxachlortole, isoxadifen(-ethyl), isoxaflutole, isoxapyrifop,

- karbutilate, lactofen, lenacil, linuron, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, mecoprop(-P), mefenacet, mefenpyr(-diethyl), mefluidid, mepiquat(-chloride), mesosulfuron(-methyl), mesotrione, metam, metamifop, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methazole, methoxyphenone, methylarsonic acid, methyl-
- 5 cyclopropene, methyldymron, methylisothiocyanate, methabenzthiazuron, metobromuron, (S-)metolachlor, metosulam (XRD 511), metoxuron, metribuzin, metsulfuron-methyl, MK-616, molinate, monalide, monocarbamide dihydrogensulfate, monolinuron, monuron, MT 128, i.e. 6-chloro-N-(3-chloro-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamine, MT 5950, i.e. N-[3-chloro-4-(1-
- 10 methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamide, naproanilide, napropamide, naptalam, NC 310, i.e. 4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxypyrazole, neburon, nicosulfuron, nipyraclufen, nitralin, nitrofen, nitrofluorfen, nitrophenolate mixture, nonanoic acid norflurazon, orbencarb, orthosulfamuron, oxabetrinil, oryzalin, oxadiargyl (RP-020630), oxadiazone, oxasulfuron, oxaziclomefone,
- 15 oxyfluorfen, paclobutrazol, paraquat(-dichloride), pebulate, pelargonic acid, pendimethalin, penoxulam, pentachlorophenol, pentanochlor, pentoxazone, perfluidone, pethoxamid, phenisopham, phenmedipham, picloram, picolinafen, pinoxaden, piperophos, piributicarb, pirifenop-butyl, pretilachlor, primisulfuron(-methyl), probenazole, procarbazon(-sodium), procyazine,
- 20 prodiamine, profluazole, profluralin, profoxydim, prohexadione(-calcium), prohydrojasmon, proglinazine(-ethyl), prometon, prometryn, propachlor, propanil, propaquizafop, propazine, propham, propisochlor, propoxycarbazon(-sodium), n-propyl-dihydrojasmonate, propyzamide, prosulfalin, prosulfocarb, prosulfuron (CGA-152005), prynachlor, pyraclonil, pyraflufen(-ethyl), pyrasulfutole, pyrazolynate,
- 25 pyrazon, pyrazosulfuron(-ethyl), pyrazoxyfen, pyribenzoxim, pyributicarb, pyridafof, pyridate, pyriftalid, pyrimidobac(-methyl), pyrimisulfan, pyrithiobac(-sodium) (KIH-2031), pyroxasulfone, pyroxofop and its esters (for example propargyl ester), proxulam, quinclorac, quinmerac, quinclamine, quinofof and its ester derivatives, quizalofop and quizalofop-P and their ester derivatives, for example
- 30 quizalofop-ethyl, quizalofop-P-tefuryl and -ethyl, renriduron, rimsulfuron (DPX-E 9636), S 275, i.e. 2-[4-chloro-2-fluoro-5-(2-propynyloxy)phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazole, secbumeton, sethoxydim, siduron, simazine, simetryn, sintofen, SN 106279, i.e. 2-[[7-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-2-naphthalenyl]oxy]-

- propanoic acid and its methyl ester, sulcotrione, sulfentrazone (FMC-97285, F-6285), sulfazuron, sulfometuron(-methyl), sulfosate (ICI-A0224), sulfosulfuron, TCA, tebutam (GCP-5544), tebuthiuron, tecnacene, tembotrione, tefuryltrione, tepaloxymid, terbacil, terbucarb, terbuchlor, terbumeton, terbuthylazine, terbutryn,
- 5 TFH 450, i.e. N,N-diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)sulfonyl]-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide, thenylchlor (NSK-850), thiafluamide, thiazafluron, thiazopyr (Mon-13200), thidiazimin (SN-24085), thidiazuron, thidiazuron, thien carbazon, thifensulfuron(-methyl), thiobencarb, Ti 35, tiocarbazil, topramezone, tralkoxydim, tri-allate, triasulfuron, triaziflam, triazofenamide, tribenuron(-methyl),
- 10 2,3,6-trichlorobenzoic acid (2,3,6-TBA), triclopyr, tridiphane, trietazine, trifloxysulfuron(-sodium), trifloxysulfuron, trifluralin, triflusulfuron and esters (e.g. methyl ester, DPX-66037), trimeturon, trinexapac, tritosulfuron, tsitodef, uniconazole, vernolate, WL 110547, i.e. 5-phenoxy-1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-tetrazole, UBH-509, D-489, LS 82-556, KPP-300, NC-324, NC-330, KH-218,
- 15 DPX-N8189, SC-0774, DOWCO-535, DK-8910, V-53482, PP-600, MBH-001, KIH-9201, ET-751, KIH-6127, KIH-2023, KIH-485 and KIH5996.

Controlling harmful plants selectively is of particular interest in crops of useful plants and ornamentals. Even though the compounds (I) already exhibit very good to

20 sufficient selectivity in many crops, it is possible, in principle, that symptoms of phytotoxicity occur on the cultivated plants in some crops and especially also in the case of mixtures with other herbicides which are less selective. In this respect, combinations of compounds (I) according to the invention which are of particular interest are those which contain the compounds (I) or their combinations with other

25 herbicides or pesticides and safeners. The safeners, which are employed in such an amount that they act as antidote, reduce the phytotoxic side effects of the herbicides/pesticides employed, for example in economically important crops such as cereals (wheat, barley, rye, maize, rice, sorghum and millet), sugar beet, sugar cane, oilseed rape, cotton and soybeans, preferably cereals. The following groups

30 of compounds are examples of suitable safeners for the compounds (I) and their combinations with further pesticides:

- a) compounds of the dichlorophenylpyrazoline-3-carboxylic acid type, preferably compounds such as ethyl 1-(2,4-dichlorophenyl)-5- (ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazoline-3-carboxylate (S1-1) ("Mefenpyr-diethyl", PM) and related compounds as they are described in WO 91/07874;
- 5 b) dichlorophenylpyrazolecarboxylic acid derivatives, preferably compounds such as ethyl 1-(2,4-dichlorophenyl)-5-methylpyrazole-3-carboxylate (S1-2), ethyl 1-(2,4-dichlorophenyl)-5-isopropylpyrazole-3-carboxylate (S1-3), ethyl 1-(2,4-dichlorophenyl)-5-(1,1-dimethylethyl)pyrazole-3-carboxylate (S1-4), ethyl 1-(2,4-dichlorophenyl)-5-phenylpyrazole-3-carboxylate (S1-5) and
- 10 related compounds as they are described in EP-A-333 131 and EP-A-269 806;
- c) compounds of the triazolecarboxylic acids type, preferably compounds such as fenchlorazol (and its ethyl ester), i.e. ethyl 1-(2,4-dichlorophenyl)-5-trichloromethyl-(1H)-1,2,4-triazole-3-carboxylate
- 15 (S1-6), and related compounds (see EP-A-174 562 and EP-A-346 620);
- d) compounds of the 5-benzyl- or 5-phenyl-2-isoxazoline-3-carboxylic acid type or the 5,5-diphenyl-2-isoxazoline-3-carboxylic acid, preferably compounds such as ethyl 5-(2,4-dichlorobenzyl)-2-isoxazoline-3-carboxylate (S1-7) or ethyl 5-phenyl-2-isoxazoline-3-carboxylate (S1-8) and related compounds as
- 20 they are described in WO 91/08202, or ethyl 5,5-diphenyl-2-isoxazolinecarboxylate (S1-9) ("isoxadifen-ethyl") or n-propyl 5,5-diphenyl-2-isoxazolinecarboxylate (S1-10) or ethyl 5-(4-fluorophenyl)-5-phenyl-2-isoxazoline-3-carboxylate (S1-11), as they are described in the international patent application published under
- 25 WO-A-95/07897;
- e) compounds of the 8-quinolinoxyacetic acid type (S2), preferably 1-methylhex-1-yl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (common name "cloquintocet-mexyl") (S2-1) (see PM)
- 30 1,3-dimethylbut-1-yl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (S2-2), 4-allyloxybutyl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (S2-3), 1-allyloxyprop-2-yl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (S2-4), ethyl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (S2-5), methyl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (S2-6),

84

- allyl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (S2-7),
2-(2-propylideneiminoxy)-1-ethyl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (S2-8),
2-oxoprop-1-yl (5-chloro-8-quinolinoxy)acetate (S2-9),
and related compounds as are described in EP-A-86 750, EP-A-94 349 and
5 EP-A-191 736 or EP-A-0 492 366;
- f) compounds of the (5-chloro-8-quinolinoxy)malonic acid type, preferably
compounds such as diethyl (5-chloro-8-quinolinoxy)malonate, diallyl
(5-chloro-8-quinolinoxy)malonate, methylethyl
(5-chloro-8-quinolinoxy)malonate and related compounds as are described in
10 EP-A-0 582 198;
- g) active substances of the phenoxyacetic or phenoxypropionic acid derivatives
type or of the aromatic carboxylic acids type, such as, for example,
2,4-dichlorophenoxyacetic acids (and its esters) (2,4-D),
4-chloro-2-methylphenoxypropionic esters (mecoprop), MCPA or
15 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid (and its esters) (dicamba);
- h) active substances of the pyrimidines type which are employed in rice as
soil-acting safeners, such as, for example,
"fencloirim" (PM) (= 4,6-dichloro-2-phenylpyrimidine), which is also known as
safener for pretilachlor in seeded rice;
- 20 i) active substances of the dichloroacetamides type, which are frequently
employed as pre-emergence safeners (soil-acting safeners), such as, for
example,
"dichlormid" (PM) (= N,N-diallyl-2,2-dichloroacetamide),
"R-29148" (= 3-dichloroacetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidine, by Stauffer),
25 "benoxacor" (PM) (= 4-dichloroacetyl-3,4-dihydro-3-methyl-
2H-1,4-benzoxazine),
"PPG-1292" (= N-allyl-N-[(1,3-dioxolan-2-yl)methyl]dichloroacetamide by
PPG Industries),
"DK-24" (= N-allyl-N-[(allylaminocarbonyl)methyl]dichloroacetamide by
30 Sagro-Chem),
"AD-67" or "MON 4660" (= 3-dichloroacetyl-1-oxa-3-azaspiro[4,5]decane by
Nitrokemia and Monsanto, respectively),

"diclonon" or "BAS145138" or "LAB145138" (= 3-dichloroacetyl-2,5,5-trimethyl-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonane by BASF) and "furalazol" or "MON 13900" (see PM) (= (RS)-3-dichloroacetyl-5-(2-furyl)-2,2-dimethyloxazolidine);

- 5 j) active substances of the dichloroacetone derivatives type, such as, for example,
"MG 191" (CAS Reg. No. 96420-72-3) (= 2-dichloromethyl-2-methyl-1,3-dioxolane by Nitrokemia), which is known as safener for maize;
- 10 k) active substances of the oxyimino compounds type, which are known as seed treatment products, such as, for example,
"oxabetrinil" (PM) (= (Z)-1,3-dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitrile), which is known as seed-treatment safener for sorghum and millet against metolachlor damage,
"fluxofenim" (PM) (= 1-(4-chlorophenyl)-2,2,2-trifluoro-1-ethanone
15 O-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)oxime, which is known as seed-dressing safener for sorghum and millet against metolachlor damage, and
"cyometrinil" or "-CGA-43089" (PM) (= (Z)-cyanomethoxyimino(phenyl)acetonitrile), which is known as seed-treatment safener for sorghum and millet against metolachlor damage;
- 20 l) active substances of the thiazolecarboxylic ester type, which are known as seed treatment products, such as, for example,
"flurazol" (PM) (= benzyl 2-chloro-4-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxylate), which is known as seed-treatment safener for sorghum and millet against alachlor and metolachlor damage;
- 25 m) active substances of the naphthalenedicarboxylic acid derivatives type, which are known as seed treatment products, such as, for example,
"naphthalic anhydride" (PM) (= 1,8-naphthalenedicarboxylic anhydride), which is known as seed-treatment safener for maize against thiocarbamate herbicide damage;
- 30 n) active substances of the chromanacetic acid derivatives type, such as, for example,

"CL 304415" (CAS Reg. No. 31541-57-8) (= 2-(4-carboxychroman-4-yl)acetic acid by American Cyanamid), which is known as safener for maize against damage by imidazolinones;

- o) active substances which, in addition to a herbicidal action against harmful plants, also exhibit a safener action in connection with crop plants such as

"dimepiperate" or "MY-93" (PM) (= S-1-methyl-1-phenylethyl piperidine-1-carbothioate), which is known as safener for rice against damage by the herbicide molinate,

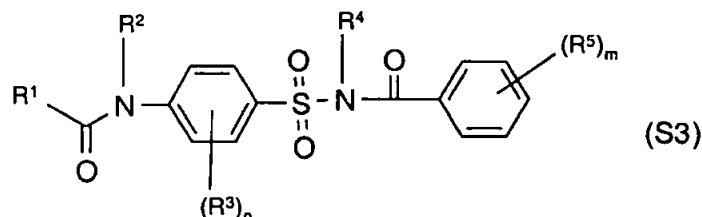
"daimuron" or "SK 23" (PM) (= 1-(1-methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolylurea), which is known as safener for rice against damage by the herbicide imazosulfuron,

"cumyluron" = "JC-940" (= 3-(2-chlorophenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenylethyl)urea, see JP-A-60087254), which is known as safener for rice against damage by several herbicides,

"methoxyphenone" or "NK 049" (= 3,3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone), which is known as safener for rice against damage by several herbicides,

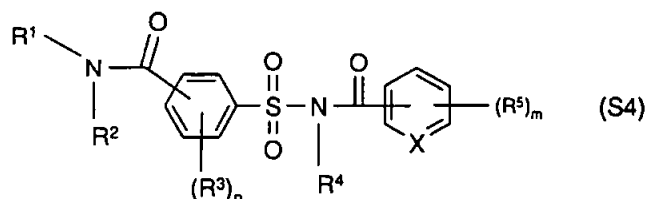
"CSB" (= 1-bromo-4-(chloromethylsulfonyl)benzene) (CAS Reg. No. 54091-06-4, by Kumiai), which is known as safener in rice against damage by several herbicides;

- p) N-acylsulfonamides of the formula (S3) and their salts



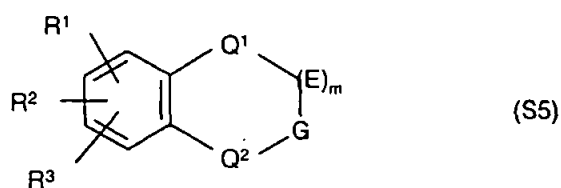
as are described in WO-A-97/45016;

- q) acylsulfamoylbenzamides of the formula (S4), if appropriate also in salt form,



as are described in International Application No. PCT/EP98/06097; and

r) compounds of the formula (S5),



as are described in WO-A 98/13 361,

including the stereoisomers and the salts conventionally used in agriculture.

5

Amongst the safeners mentioned, those which are of particular interest are (S1-1) and (S1-9) and (S2-1), in particular (S1-1) and (S1-9).

Some of the safeners are already known as herbicides and therefore simultaneously also display a protective action in connection with the crop plants in addition to the

10 herbicidal action in connection with harmful plants.

The weight ratio of herbicide (mixture) to safener generally depends on the application rate of herbicide and the efficacy of the safener in question; it can vary within wide limits, for example in the range of from 200:1 to 1:200, preferably from

15 100:1 to 1:100, in particular 20:1 to 1:20. The safeners can be formulated with further herbicides/pesticides, analogously to the compounds (I) or their mixtures, and provided and used as readymix or tank mix together with the herbicides.

For use, the herbicide or herbicide safener formulations, which are present in a

20 customary commercial form, are, if appropriate, diluted in the customary fashion, for example using water in the case of wettable powders, emulsifiable concentrates, dispersions and water-dispersible granules. Preparations in the form of dusts, soil granules, granules for spreading, and sprayable solutions, are usually not diluted further with other inert materials prior to use.

25

The application rate required of the compounds of the formula (I) varies with, inter alia, the external conditions such as temperature, humidity and the type of the herbicide used. It can vary within wide limits, for example between 0.001 and 10.0 kg/ha or more of active substance, but it is preferably between 0.002 and

30 3 kg/ha, in particular 0.005 and 1 kg/ha.

B. Formulation examples

- 5 a) A dust is obtained by mixing 10 parts by weight of a compound of formula (I) and 90 parts by weight of talc as inert material and grinding the mixture in a hammer mill.
- 10 b) A wettable powder which is readily dispersible in water is obtained by mixing 25 parts by weight of a compound of formula (I), 64 parts by weight of kaolin-containing quartz as inert material, 10 parts by weight of potassium lignosulfonate and 1 part by weight of sodium oleoylmethyltaurinate as wetter and dispersant and grinding the mixture in a pinned-disk mill.
- 15 c) A dispersion concentrate which is readily dispersible in water is obtained by mixing 20 parts by weight of a compound of formula (I) with 6 parts by weight of alkylphenol polyglycol ether (@Triton X 207), 3 parts by weight of isotridecanol polyglycol ether (8 EO) and 71 parts by weight of paraffinic mineral oil (boiling range for example approx. 255 to above 277°C) and grinding the mixture in a ball mill to a fineness of below 5 microns.
- 20 d) An emulsifiable concentrate is obtained from 15 parts by weight of a compound of formula (I), 75 parts by weight of cyclohexanone as solvent and 10 parts by weight of oxethylated nonylphenol as emulsifier.
- 25 e) Water-dispersible granules are obtained by mixing 75 parts by weight of a compound of formula (I), 10 parts by weight of calcium ligno-sulfonate, 5 parts by weight of sodium laurylsulfate, 3 parts by weight of polyvinyl alcohol and 7 parts by weight of kaolin,
- 30 grinding the mixture in a pinned disk mill and granulating the powder in a fluidized bed by spraying on water as granulation liquid.

- f) Alternatively, water-dispersible granules are obtained by homogenizing and precomminuting, on a colloid mill,
- 25 parts by weight of a compound of formula (I),
- 5 parts by weight of sodium 2,2'-dinaphthylmethane-6,6'-disulfonate,
- 5 2 parts by weight of sodium oleoylmethyltaurate,
- 1 part by weight of polyvinyl alcohol,
- 17 parts by weight of calcium carbonate and
- 50 parts by weight of water,
- subsequently grinding the mixture on a bead mill and atomizing and drying the
- 10 resulting suspension in a spray tower by means of a single-substance nozzle.

C. Biological examples

Biological Example 1: Pre-emergence effect on weeds

15

Seeds or rhizome pieces of monocotyledonous and dicotyledonous weed plants were placed in sandy loam in plastic pots and covered with soil. The compounds according to the invention, which were formulated in the form of wettable powders or emulsion concentrates, were then applied to the surface of the soil cover as

20 aqueous suspension or emulsion at various dosages with an application rate of 600 to 800 l of water per ha (converted).

After the treatment, the pots were placed into a greenhouse and kept under good growth conditions for the weeds. The plant or emergence damage was scored visually after the test plants have emerged after an experimental time of 3 to 4

25 weeks by comparison with untreated controls.

Compound nos. 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31, 3.82, 3.106, 3.109 and 3.112 according to tables 1 to 4 above show a very good pre-emergence control of harmful plants such as *Stellaria media*, *Lolium multiflorum*, *Amaranthus retroflexus*, *Sinapis alba*, *Avena sativa* and *Setaria viridis* when applied at an

30 application rate of 0.5 kg or less of active ingredient per hectare.

Biological Example 2: Post-emergence effect on weeds

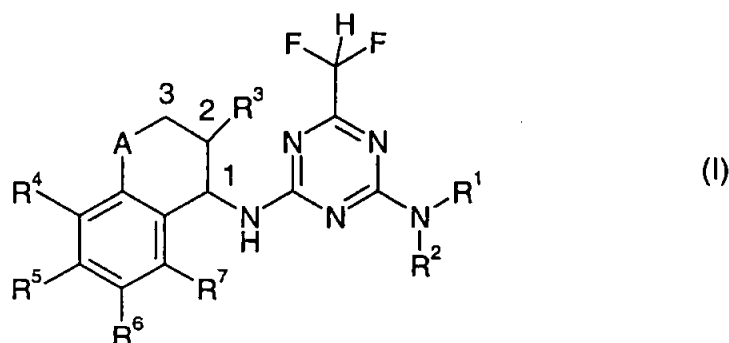
Seeds or rhizome pieces of monocotyledonous and dicotyledonous weeds were placed in sandy loam in plastic pots, covered with soil and grown in the greenhouse under good growth conditions. Three weeks after sowing, the test plants were treated in the three-leaf stage. Various dosages of the compounds according to the invention, which were formulated as wettable powders or emulsion concentrates, were sprayed to the green plant parts at an application rate of 600 to 800 l of water per ha (converted). After the test plants have been left to stand in the greenhouse for approx. 3 to 4 weeks under optimal growth conditions, the effect of the preparations was scored visually by comparison with untreated controls. Compound nos. 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31, 3.82, 3.106, 3.109 and 3.112 according to tables 1 to 4 above according to the invention show a very good herbicidal post-emergence activity against harmful plants such as *Sinapis alba*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Stellaria media*, *Cyperus iria*, *Amaranthus retroflexus*, *Setaria viridis*, *Avena sativa*, *Lamium purpureum*, *Matricaria inodora*, *Papaver rhoeas*, *Veronica persica*, *Viola tricolor*, *Kochia* spp and *Chenopodium album* when applied at an application rate of 2 kg or less of active ingredient per hectare.

Biological Example 3: Weed control in plantation crops

In further field trials plantation crops were grown under conditions of natural weed infestation and sprayed with various dosages of the substances of formula (I) according to the invention. At various time intervals after the application it is found by means of visual assessment that the compounds according to the invention, such as nos. 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31, 3.82, 3.106, 3.109 and 3.112 according to tables 1 to 4 above, leave the plantation crops such as, for example, oil palm, coconut palm, India-rubber tree, citrus, pineapples, cotton, coffee, cocoa and vines unharmed, even at high rates of active substance. The test compounds of formula (I) often show an improved degree of selectivity compared to the prior art compounds, and are therefore suitable for controlling undesired vegetation in plantation crops.

Patent claims

1. Compounds of the formula (I) or salts thereof,

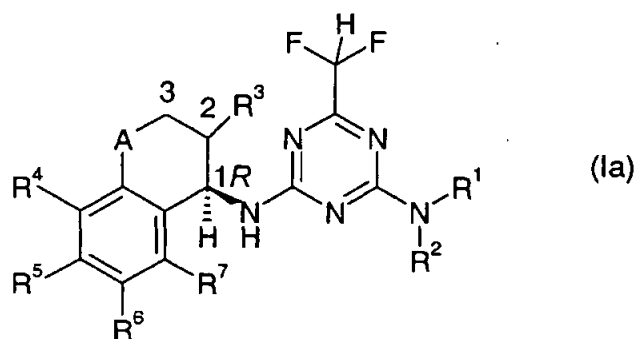


5

in which

- R^1 and R^2 are each independently H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)haloalkyl, (C₃-C₄)alkenyl, (C₃-C₄)haloalkenyl, (C₃-C₄)alkynyl, (C₃-C₄)haloalkynyl or an acyl radical,
- 10 R^3 is H, (C₁-C₆)alkyl, (C₁-C₆)alkoxy, (C₂-C₆)alkenyl, (C₂-C₆)alkinyl, (C₂-C₆)alkenyloxy or (C₂-C₆)alkinyloxy, preferably H, (C₁-C₆)alkenyl or (C₁-C₆)alkoxy,
- R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are each independently H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy, CN, (C₂-C₆)alkenyl, (C₂-C₆)alkinyl, (C₂-C₆)alkenyloxy or (C₂-C₆)alkinyloxy, but at least one of them is (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, halogen, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)haloalkoxy, CN, (C₂-C₆)alkenyl, (C₂-C₆)alkinyl, (C₂-C₆)alkenyloxy or (C₂-C₆)alkinyloxy, and
- 15 A is CH₂, O or a direct bond.
- 20 2. Compounds as claimed in claim 1, characterized in that
- R^1 is H, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)haloalkyl, (C₃-C₄)alkenyl, (C₃-C₄)alkynyl or an acyl radical having 1 to 12 carbon atoms,
- R^2 is H, (C₁-C₄)alkyl or (C₁-C₄)haloalkyl,
- R^3 is H, (C₁-C₃)alkyl or (C₁-C₃)alkoxy,
- 25 R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are each independently H, (C₁-C₃)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy and at least one of these is (C₁-C₃)alkyl, halogen or (C₁-C₃)alkoxy, and
- A is CH₂ or a direct bond.

3. Compounds as claimed in claim 1 or 2, characterized in that
- R^1 is H, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)haloalkyl, allyl, propargyl, CHO, -CO(C₁-C₃)alkyl or -CO(C₁-C₃)haloalkyl,
- 5 R^2 is H, (C₁-C₂)alkyl,
- R^3 is H, methyl or ethyl,
- R^4 , R^5 and R^7 are each independently H, methyl, F, Cl or Br,
- R^6 is methyl, F, Cl or Br, and
- A is CH₂ or a direct bond.
- 10 4. Compounds as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that they are compounds of the formula (I) selected from compounds of formula (Ia) or salts thereof,



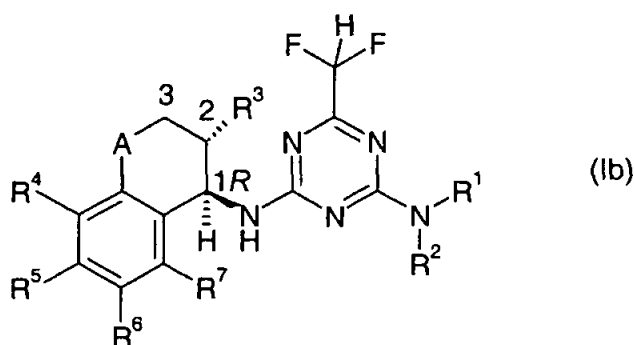
15

in which the stereochemical configuration at the marked 1 position is 60 to 100 % (R), based on the content of stereoisomers having (R)- and (S)-configurations at this position, and in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in formula (I).

20

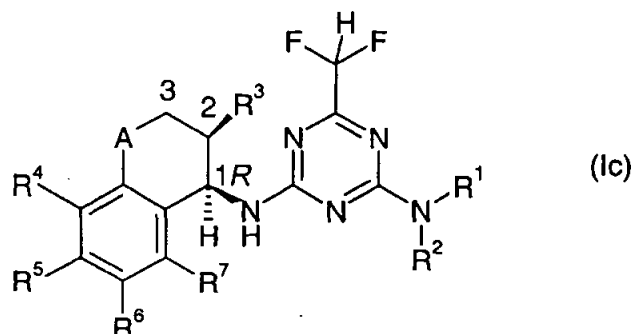
5. Compounds as claimed in claim 4, characterized in that they are compounds of the formula (I) selected from compounds of the formula (Ib) or salts thereof,

79



in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in formula (I), provided that the R^3 group is different from hydrogen and oriented trans to the amino group, and
5 in which the stereochemical configuration at the marked 1 position is 60 to 100 % (*R*), based on the content of stereoisomers having (*R*)- and (*S*)-configurations at this position.

6. Compounds as claimed in claim 4, characterized in that they are compounds
10 of the formula (I) selected from compounds of the formula (Ic) or salts thereof,



in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in formula (I), provided that
15 the R^3 group is different from hydrogen and oriented cis to the amino group, and in which the stereochemical configuration at the marked 1 position is 60 to 100 % (*R*), based on the content of stereoisomers having (*R*)- and (*S*)-configurations at this position.

20 7. Compounds as claimed in any of claims 4 to 6, characterized in that R^1 and R^2 are each H,

94

R^3 is methyl or ethyl,

R^4 , R^5 and R^7 are each independently H, methyl, Br, Cl or F, and

R^6 is methyl, Br, Cl or F, and

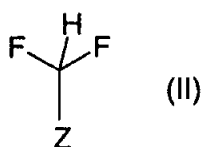
A is CH_2 , O or a direct bond.

5

8. Process for the preparation of a compound of formula (I) or a salt thereof as defined in claim 1, characterized in that

a) a compound of general formula (II),

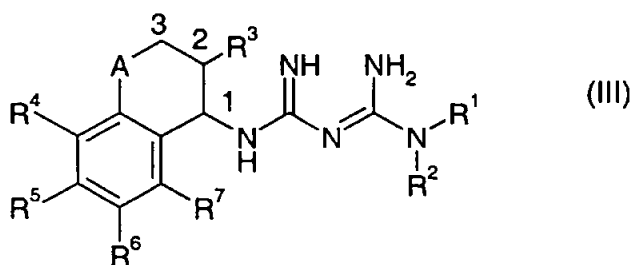
10



wherein Z is a functional group selected from the group consisting of carboxylic ester, carboxylic orthoester, carboxylic acid chloride, carboxamide, cyano, carboxylic anhydride or trichloromethyl,

is reacted with a biguanidine compound of formula (III) or an acid addition salt thereof,

15



20 wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A and the configuration at the marked 1 position are as defined in the compound of formula (I),

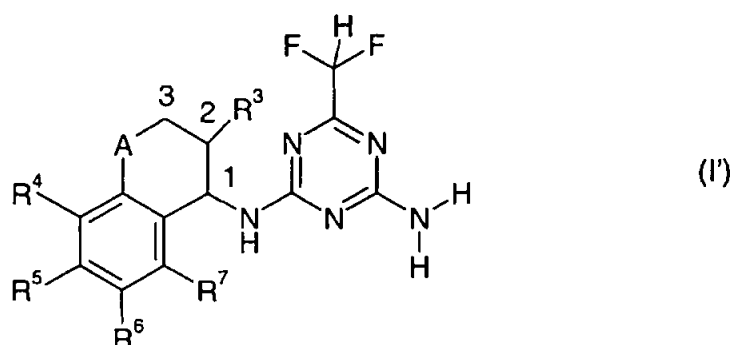
to give the compound of formula (I) or a salt thereof, or

b), where one or each of the groups R^1 or R^2 in the compound of formula (I) to be prepared is (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) haloalkyl, (C_3-C_4) alkenyl, (C_3-C_4) haloalkenyl, (C_3-C_4) alkynyl or (C_3-C_4) haloalkynyl,

a compound of formula (I')

25

98



is reacted with an alkylating agent of formula (VI) or (VII) respectively:

5



(VI)



(VII)

wherein L^2 is a leaving group, to give the compound of the formula (I) or a salt thereof as product of a mono- or dialkylation,

10

- c), where one or each of the groups R^1 or R^2 in the compound of formula (I) to be prepared is an acyl group, by reacting a compound of formula (I') with an acylating agent of formula (VIII) or (IX) respectively:

15



(VIII)



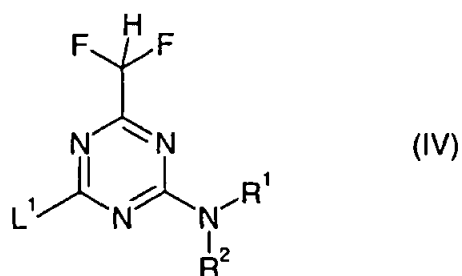
(IX)

to give the compound of the formula (I) or a salt thereof hereof as product of a mono- or diacylation, or

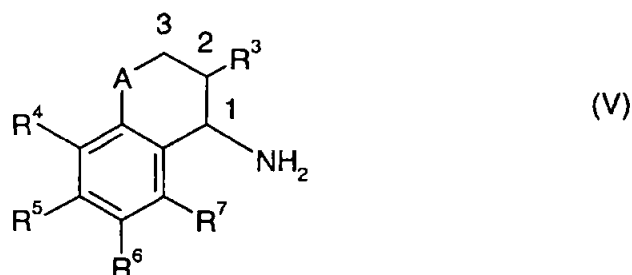
20

- d), where one of the groups R^1 or R^2 in the compound of formula (I) to be prepared is (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) haloalkyl, (C_3-C_4) alkenyl, (C_3-C_4) haloalkenyl, (C_3-C_4) alkynyl or (C_3-C_4) haloalkynyl, and the other is an acyl group, reacting a compound of formula (I') with an alkylating agent of formula (VI) or (VII) and subsequently with an acylating agent of formula (VIII) or (IX), respectively, to give the compound of the formula (I) or a salt thereof, or

e) a compound of formula (IV),



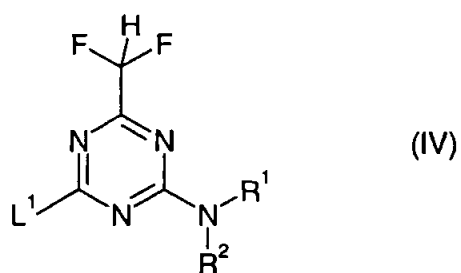
5 in which R^1 and R^2 are as defined in the compound of formula (I) to be prepared and L^1 is a leaving group, is reacted with an amine of formula (V), or an acid addition salt thereof,



10

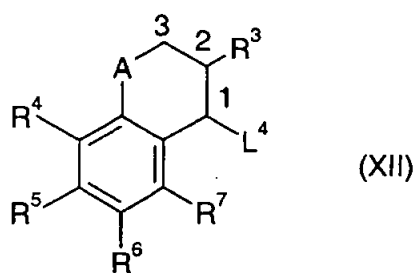
in which R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in the compound of formula (I) to be prepared, or

f) a compound of the formula (IV)



15

in which R^1 and R^2 are as defined in the compound of formula (I) to be prepared and L^1 is NH_2 , is reacted with a compound of the formula (XII),



5 wherein R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and A are as defined in the compound of formula (I) to be prepared and L^4 is a leaving group.

9. A herbicidal or plant growth regulating composition, which comprises one or more compounds of the formula (I) or their salts as claimed in any of claims 1 to 7 and formulation auxiliaries applicable in crop protection.

10

10. A method of controlling harmful plants or for regulating the growth of plants, which comprises applying an effective amount of one or more compounds of the formula (I) or their salts as claimed in any of claims 1 to 7 at a plant locus.

15

11. The use of compounds of the formula (I) or their salts as claimed in any of claims 1 to 7 as herbicides or plant growth regulators.

(12) Solicitud Internacional publicada según el Tratado de Cooperación

Internacional en Materia de Patentes (PCT)

(19) Organización Mundial para la Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

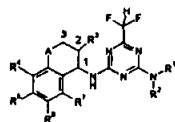
(43) Fecha de Publicación Internacional:
18 Octubre 2007 (18.10.2007)

(10) Número de publicación Internacional:
WO 2007/115695 A1

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes: C07d 251/18 (2006.01) A01N 43/68 (2006.01) C07D 407/12 (2006.01) (21) Expediente Internacional: PCT/EP2007/002799 (22) Fecha de solicitud internacional: 29 Marzo 2007 (29.03.2007) (25) Idioma de solicitud: inglés (26) Idioma de publicación: inglés (30) Datos de prioridad: 10 2006 016 885.2 11 Abril 2006 (11.04.2006) DE (71) Solicitante (para todos los estados designados excepto US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE) (72) Inventor; y (75) Inventor/Solicitante (sólo para US) MINN, Kiemens [DE/DE]; Ressertstrasse 61, 65795 Hattersheim (DE). DIETRICH, Hansjörg [DE/DE]; Am Stegskreuz 3b, 65719 Hofheim (DE). HILLS, Martin [GB/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65510 Idstein (DE). KEHNE, Heinz [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719 Hofheim (DE). ROSINGER, Christopher [GB/DE]; Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Am Burggraben 7A, 65760 Eschborn (DE).	(81) Estados designados (si no indicado de otra manera, para cada tipo de derecho de protección nacional disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW (84) Estados designados (salvo indicación al contrario, disponible para cada tipo de protección regional): patentes ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patentes euroasiáticas (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patentes europeas (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patentes OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publicado: - con informe internacional de Búsqueda Para códigos con dos letras y otras abreviaturas consulte las "Notas de Guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparece al principio de cada edición regular del boletín PCT.
--	---

(54) Enunciado: Diamino-1,3,5-triazinas N-sustituidas con radicales bicíclicos, procedimiento para su preparación, composiciones de las mismas, y su uso como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas



(57) Resumen : Diamino-1,3,5-triazinas N-sustituidas con radicales bicíclicos, procedimiento para su preparación, composiciones de las mismas, y su uso como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas El invento se refiere a un compuesto ópticamente activo de la fórmula (I) o una de sus sales; en que los diversos símbolos son como se han definido en la reivindicación 1, o se refiere a procedimientos para su preparación, a composiciones de los mismos, y a su uso como herbicidas o reguladores del crecimiento de las plantas.

5 Diamino-1,3,5-triazinas sustituidas en N con radicales bicíclicos, procedimiento para su preparación, composiciones de las mismas, y su uso como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas

Descripción

10 El invento se refiere al sector de los productos agroquímicos, en particular de los productos agroquímicos para la represión de malas hierbas o de una vegetación indeseada y para la protección de las plantas.

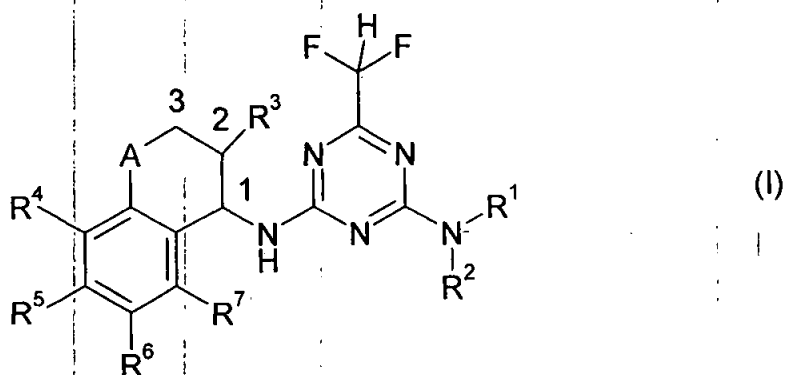
Antecedentes del invento

15 El documento de solicitud de patente internacional WO-A-97/31904 describe la preparación de 2-amino-4-bicicilil-amino-1,3,5-triazinas y su uso como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas. La cita de referencia describe genéricamente diversos derivados de amino-1,3,5-triazina que están sustituidos con algunos radicales que comprenden uno o más centros de quiralidad en principio. El
20 documento WO-A-2004/069814 describe específicos isómeros ópticos de 2-amino-4-bicicilil-amino-1,3,5-triazinas. Algunas de las sustancias activas que se describen específicamente no tienen óptimas propiedades para su aplicación, es decir tienen desventajas cuando se usan, por ejemplo tienen una insuficiente acción herbicida contra plantas dañinas, unas limitaciones demasiado rígidas para su aplicación,
25 relacionadas con las condiciones atmosféricas, climáticas y/o del suelo, un espectro demasiado estrecho contra malezas (malas hierbas) o una selectividad demasiado pequeña para las plantas cultivadas.

Se ha encontrado ahora que, de modo sorprendente, ciertas específicas 2,4-diamino-
30 1,3,5-triazinas, que llevan radicales bicíclicos sustituidos junto a un grupo amino y radicales específicos junto al anillo de triazina, poseen ventajosas propiedades para su aplicación al compararlas con conocidos compuestos estructuralmente cercanos. Por ejemplo, ellas son herbicidas muy activos que se pueden usar para la represión de una gama de malas hierbas perjudiciales, que tienen una eficacia herbicida
35 sorprendentemente potente o un alcance sorprendente del espectro de malas hierbas que se han de reprimir.

Descripción detallada del invento

El presente invento se refiere a compuestos de la fórmula (I) o sales de los mismos,



5

en la que:

R^1 y R^2 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), haloalquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4), haloalquinilo (C_3-C_4) o un radical acilo,

10 R^3 es H, alquilo (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6), alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_6), alqueniloxi (C_2-C_6) o alquiniloxi (C_2-C_6), de manera preferida H, alquilo (C_1-C_6) o alcoxi (C_1-C_6),

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi (C_1-C_3), CN, alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_6), alqueniloxi (C_2-C_6) o alquiniloxi (C_2-C_6), pero por lo menos uno de ellos es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi (C_1-C_3), CN, alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_6), alqueniloxi (C_2-C_6) o alquiniloxi (C_2-C_6), de manera preferida

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi o CN, pero por lo menos uno de ellos es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi (C_1-C_3) o CN,

A es CH_2 , O o un enlace directo.

25 Con fines de referencia en la fórmula (I), ciertos átomos de carbono de anillo son marcados como de 1 a 3. En los nombres químicos para los compuestos de la fórmula (I) los sustituyentes R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son numerados consecutivamente de acuerdo con la nomenclatura IUPAC en la que la numeración comienza con el anillo saturado empezando por el átomo de carbono unido al nitrógeno del grupo amino y en sentido

30 contrario al de las agujas de un reloj con respecto al anillo aromático mientras que sale

- de los átomos de C del puente sin número. Por ejemplo, si A es un grupo CH_2 , R^4 está en la posición 5, R^5 en la posición 6, R^6 en la posición 7 y R^7 en la posición 8; si A es un enlace directo R^4 está en la posición 4, R^5 en la posición 5, R^6 en la posición 6 y R^7 en la posición 7. Si A es un heteroátomo, la numeración de las posiciones de R^4 , R^5 , R^6 y R^7 depende de si la posición del heteroátomo está numerada 1 o de si el átomo de carbono unido al-grupo amino está numerada 1.

- Los compuestos de la fórmula (I) pueden formar sales por adición de un apropiado ácido inorgánico o orgánico tal como, por ejemplo, HCl , HBr , H_2SO_4 o HNO_3 , o un ácido carboxílico o ácido sulfónico mono- o bifuncional, con un grupo básico tal como, por ejemplo, amino o alquilamino.

- En la presente memoria descriptiva de patente, incluyendo las reivindicaciones que se acompañan, los sustituyentes anteriormente mencionados tienen los siguientes significados:

Halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo.

El término "halo" delante del nombre de un radical significa que este radical está parcial o completamente halogenado, esto es, sustituido con F, Cl, Br o I, en cualquier combinación.

- La expresión "alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$)" significa un radical hidrocarbilo saturado no cíclico, no ramificado o ramificado, que tiene 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono (indicados por un intervalo de átomos de C en el paréntesis), tales como, por ejemplo un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo o terc-butilo. Lo mismo se aplica a grupos alquilo en radicales compuestos tales como "alcoxialquilo".

- Los radicales alquilo y también en los grupos compuestos, a menos que se defina de otro modo, tienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

- "Haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$)" significa un grupo alquilo mencionado en la expresión "alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$)" en el que uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados por el mismo número de átomos de halógeno, idénticos o diferentes, tal como monohaloalquilo, perhaloalquilo, CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CHFCH_3 , CF_3CH_2 , CF_3CF_2 , CHF_2CF_2 , CH_2FCHCl , CH_2Cl , CCl_3 , CHCl_2 o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$;

"[Alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$)]alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$)" significa alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) que está sustituido con alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$).

- "Alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_6$)" significa un grupo alcoxi cuya cadena de carbonos tiene el significado dado para la expresión "alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$)". "Haloalcoxi" es, por ejemplo, OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 o $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

- "Alquenilo (C_2-C_6)" significa una cadena de carbonos no cíclica, no ramificada o ramificada, que tiene un número de átomos de carbono que corresponde a este intervalo señalado y que contiene por lo menos un doble enlace que puede estar situado en cualquier posición del radical insaturado respectivo. "Alquenilo (C_2-C_6)" representa consiguientemente, por ejemplo, el grupo vinilo, alilo, 2-metil-2-propenilo, 2-butenilo, pentenilo, 2-metilpentenilo o el grupo hexenilo.
- "Alquinilo (C_2-C_6)" significa una cadena de carbonos no cíclica, no ramificada o ramificada, que tiene un número de átomos de carbono que corresponde a este intervalo citado y que contiene un triple enlace que puede estar situado en cualquier posición del radical insaturado respectivo. "Alquinilo (C_2-C_6)" representa consiguientemente, por ejemplo, el grupo propargilo, 1-metil-2-propinilo, 2-butinilo o 3-butinilo.
- "Cicloalquilo (C_3-C_6)" representa radicales alquilo monocíclicos, tales como el radical ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.
- "Cicloalquenilo (C_4-C_6)" representa un anillo carbocíclico, no aromático, parcialmente insaturado, que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo 1-ciclobutenilo, 2-ciclobutenilo, 1-ciclopentenilo, 2-ciclopentenilo, 3-ciclopentenilo, o 1-ciclohexenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 1,3-ciclohexadienilo o 1,4-ciclohexadienilo.
- Un radical acilo, en un sentido amplio, es el radical de un ácido orgánico que se forma formalmente eliminando un grupo OH, por ejemplo el radical de un ácido carboxílico y los radicales de ácidos derivados a partir del mismo, tales como los de un ácido tiocarboxílico, ácidos iminocarboxílicos sin sustituir o sustituidos en N, o el radical de monoésteres de ácido carbónico, ácido carbámico sin sustituir o sustituido en N, ácido tiocarbámico sin sustituir o sustituido en N, ácidos sulfónicos, ácidos sulfinicos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfinicos. Por ejemplo, un acilo es formilo, alquilcarbonilo tal como [alquil (C_1-C_4)]carbonilo, fenilcarbonilo, alquiloxicarbonilo, feniloxicarbonilo, benciloxicarbonilo, alquilsulfonilo, alquilsulfinilo, fenilsulfonilo, N-alquil-1-iminoalquilo y otros radicales de ácidos orgánicos. En este contexto, los radicales pueden estar incluso sustituidos adicionalmente en cada uno de los restos alquilo o fenilo, por ejemplo en el resto alquilo con uno o más radicales seleccionados entre el conjunto que se compone de halógeno, alcoxi, fenilo y fenoxi; ejemplos de sustituyentes en el resto fenilo son radicales mono- o polisustituidos, preferiblemente hasta trisustituidos, idénticos o diferentes, seleccionados entre el conjunto que se compone de halógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_4) y nitro, por ejemplo o-, m- y p-tolilos, dimetilfenilos, 2-, 3- y 4-clorofenilos, 2-, 3- y 4-trifluoro- y -triclora-fenilos, 2,4-, 3,5-, 2,5- y 2,3-dicloro-fenilos, o-, m- y p-metoxi-fenilos.

El radical acilo habitualmente tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 18, más preferiblemente de 1 a 12, lo más preferiblemente de 1 a 7, en particular de 1 a 4.

Un acilo, en el sentido más restringido, es, por ejemplo, el radical de un ácido alcanoico, ácido alquenoico, ácido alquinoico o ácido arilcarboxílico (por ejemplo benzoílo), alcoxicarbonilo, alquenciloxicarbonilo, alquinoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, alquilsulfonilo, alquilsulfinilo o fenilsulfonilo; en un sentido aún más restringido, un acilo es un radical de un ácido alcanoico, por ejemplo un ácido alcanoico (C_1-C_{24}), preferiblemente un ácido alcanoico (C_1-C_{18}), en particular un ácido alcanoico (C_1-C_{12}), muy especialmente un ácido alcanoico (C_1-C_6) tal como formilo, acetilo o propionilo.

Se ha de entender que la expresión "uno o más radicales seleccionados entre el conjunto que se compone de" en la definición, significa, en cada caso, uno o más radicales idénticos o diferentes, seleccionados entre el conjunto indicado de radicales, a menos que se definan expresamente limitaciones específicas.

Por combinación de variables, las fórmulas genéricas pueden definir formalmente grupos funcionales inestables, p.ej. el radical carbamilo o el radical hidroxicarbonilo, que son inestables en un medio acuoso neutro o ácido y que, por lo tanto, no se prefieren o se usan solamente por medio de sus sales estables o sus productos de degradación, respectivamente.

Los compuestos de la fórmula (I) señalada de acuerdo con el invento, o sus sales, en las que los radicales individuales tienen uno de los significados preferidos que ya se han indicado anteriormente o que se indican a continuación, y particularmente los mostrados en los ejemplos de las Tablas, o en particular aquellos en los que se combinan dos o más de los significados preferidos que ya se han expuesto anteriormente o que se exponen aquí a continuación, son de particular interés, principalmente debido a la acción herbicida más potente, la mejor selectividad y/o la mayor facilidad de preparación.

De particular interés son los compuestos de la fórmula (I), en la que un radical, seleccionado del grupo de radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A, se define preferiblemente como se expone a continuación, en que la definición del radical es independiente de las definiciones de los otros radicales de dicho grupo. Los compuestos preferidos de la fórmula (I) contienen una combinación de radicales de

dicho grupo que comprende dos o más significados preferidos, expuestos a continuación.

5 En las siguientes definiciones preferidas, generalmente se ha de entender que, cuando los símbolos no se definen específicamente para un conjunto específico de compuestos, ellos se han de definir como se han definido en la memoria descriptiva para los compuestos en la fórmula (I) o en la respectiva fórmula genérica, o para compuestos preferidos de la fórmula (I) o en la respectiva fórmula preferida:

10 De manera preferida R^1 es H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4) o un radical acilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Un radical acilo es en el presente contexto de manera preferida CHO, -CO-alquilo (C_1-C_6), -CO-haloalquilo (C_1-C_6), -CO₂-alquilo (C_1-C_6), -SO₂-alquilo (C_1-C_6), -CO₂-fenilo o -CO-fenilo en que cada fenilo está sin sustituir o sustituido con uno o más radicales
15 seleccionados entre el conjunto que se compone de halógeno, alquilo (C_1-C_2), haloalquilo (C_1-C_2), alcoxi (C_1-C_2), haloalcoxi (C_1-C_2) y NO₂.

De manera más preferida R^1 es H, alquilo (C_1-C_3), haloalquilo (C_1-C_3), alilo, propargilo, CHO, -CO-alquilo (C_1-C_3) o -CO-haloalquilo (C_1-C_3); de manera todavía más preferida
20 R^1 es H, CHO, COCH₃, COCH₂Cl, COCH(CH₃)Cl o COCF₃; de manera sumamente preferida R^1 es H.

De manera preferida R^2 es H, alquilo (C_1-C_4) o haloalquilo (C_1-C_4); de manera más preferida R^2 es H o alquilo (C_1-C_2); de manera sumamente preferida R^2 es H.
25

De manera preferida R^3 es H, alquilo (C_1-C_3), alquenilo (C_2-C_4), alquinilo (C_2-C_4), alcoxi (C_1-C_3), alqueniloxi (C_2-C_4) o alquiniloxi (C_2-C_4), de manera más preferida R^3 es H, alquilo (C_1-C_3) o alcoxi (C_1-C_3), de manera más preferida R^3 es H o alquilo (C_1-C_3), de manera más preferida R^3 es H, metilo o etilo.
30

De manera preferida R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi (C_1-C_3), CN, alquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4), alqueniloxi (C_3-C_4) o alquiniloxi (C_3-C_4), pero por lo menos uno de ellos es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3),
35 haloalcoxi (C_1-C_3), CN, alquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4), alqueniloxi (C_3-C_4) o alquiniloxi (C_3-C_4); de manera más preferida

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi (C_1-C_3) o CN, pero por lo menos uno de ellos es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi (C_1-C_3) o CN.

5

De manera más preferida R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_4), halógeno o alcoxi (C_1-C_3), pero por lo menos uno de éstos, de manera preferida uno de éstos, es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno o alcoxi (C_1-C_3).

10

De manera más preferida R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, metilo, F, Cl o Br pero por lo menos uno de éstos, de manera preferida uno de éstos, es metilo, F, Cl o Br.

15

De manera más preferida R^4 , R^5 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_3), halógeno o alcoxi (C_1-C_3) y R^6 es alquilo (C_1-C_3); halógeno o alcoxi (C_1-C_3); de manera más preferida R^4 , R^5 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, metilo, F o Cl y R^6 es metilo, F, Cl o Br.

20

De manera preferida A es CH_2 o un enlace directo, en particular un enlace directo.

Compuestos preferidos de la fórmula (I) son aquellos en los que

R^1 es H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alqueno (C_3-C_4), alquino (C_3-C_4) o un radical acilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, en que el acilo es de manera preferida CHO, -CO-alquilo (C_1-C_6), -CO-haloalquilo (C_1-C_6), -CO₂-alquilo (C_1-C_6), -SO₂-alquilo (C_1-C_6), -CO₂-fenilo o -CO-fenilo en que cada fenilo está sin sustituir o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre el conjunto que se compone de halógeno, alquilo (C_1-C_2), haloalquilo (C_1-C_2), alcoxi (C_1-C_2), haloalcoxi (C_1-C_2) y NO₂.

25

30

R^2 es H, alquilo (C_1-C_4) o haloalquilo (C_1-C_4), de manera preferida H o alquilo (C_1-C_2), de manera más preferida H,

R^3 es H, alquilo (C_1-C_3) o alcoxi (C_1-C_3), de manera preferida H o alquilo (C_1-C_3), de manera más preferida H, metilo o etilo;

35

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_3), halógeno o alcoxi (C_1-C_3), pero por lo menos uno de ellos es alquilo (C_1-C_3), halógeno o alcoxi (C_1-C_3), y

A es CH₂, O o un enlace directo, de manera preferida A es CH₂ o un enlace directo, en particular un enlace directo.

Compuestos más preferidos de la fórmula (I) son aquellos en los que:

- 5 R¹ es H, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alilo, propargilo, CHO, -CO-alquilo (C₁-C₃) o -CO-haloalquilo (C₁-C₃), de manera preferida H, CHO, COCH₃, COCH₂Cl, COCH(CH₃)Cl o COCF₃, de manera más preferida H,
R² es H o alquilo (C₁-C₂), de manera preferida H,
R³ es H, alquilo (C₁-C₃) o alcoxi (C₁-C₃), de manera preferida H o alquilo (C₁-C₃), de
10 manera más preferida H, metilo o etilo,
R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son, cada uno de ellos independientemente, H, metilo, F, Cl o Br, de manera preferida H, metilo, F o Cl, pero por lo menos uno de ellos es metilo, F, Cl o Br, de manera preferida metilo, F o Cl, y
A es CH₂, O o un enlace directo, de manera preferida A es CH₂ o un enlace directo, en
15 particular un enlace directo.

Compuestos también preferidos de la fórmula (I) son aquellos en los que:

- R¹ es H, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alquenilo (C₃-C₄), alquinilo (C₃-C₄) o un radical acilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, en que el acilo es de manera
20 preferida CHO, -CO-alquilo (C₁-C₆), -CO-haloalquilo (C₁-C₆), -CO₂-alquilo (C₁-C₆), -SO₂-C₁-C₆-alquilo, -CO₂-fenilo o -CO-fenilo en que cada fenilo está sin sustituir o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre el conjunto que se compone de halógeno, alquilo (C₁-C₂), haloalquilo (C₁-C₂), alcoxi (C₁-C₂), haloalcoxi (C₁-C₂) y NO₂,
25 R² es H, alquilo (C₁-C₄) o haloalquilo (C₁-C₄), de manera preferida H o alquilo (C₁-C₂), de manera más preferida H,
R³ es H, alquilo (C₁-C₃) o alcoxi (C₁-C₃), de manera preferida H o alquilo (C₁-C₃), de manera más preferida H, metilo o etilo,
R⁴, R⁵ y R⁷ son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C₁-C₃), halógeno o
30 alcoxi (C₁-C₃), y R⁶ es alquilo (C₁-C₃), halógeno o alcoxi (C₁-C₃), y
A es CH₂, O o un enlace directo, en que de manera preferida A es CH₂ o un enlace directo, en particular un enlace directo.

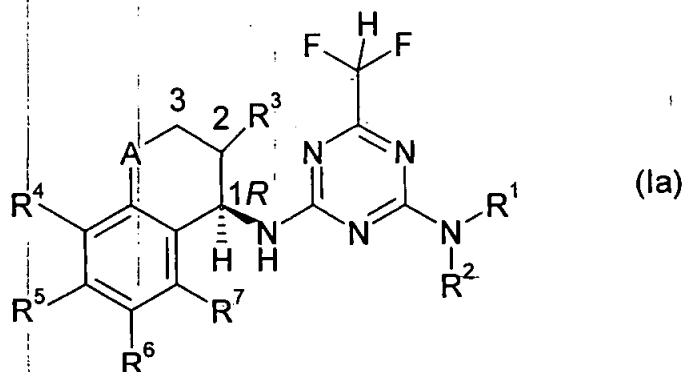
Compuestos más preferidos de la fórmula (I) son aquellos en los que:

- 35 R¹ es H, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alilo, propargilo, CHO, -CO-alquilo (C₁-C₃) o -CO-haloalquilo (C₁-C₃), de manera preferida H, CHO, COCH₃, COCH₂Cl, COCH(CH₃)Cl o COCF₃, de manera más preferida H,

- R^2 es H o alquilo (C_1-C_2), de manera preferida H,
 R^3 es H, alquilo (C_1-C_3) o alcoxi (C_1-C_3), de manera preferida H o alquilo (C_1-C_3), de manera más preferida H, metilo o etilo,
 R^4 , R^5 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, metilo, F, Cl o Br, de manera preferida H, metilo, F o Cl,
 R^6 es metilo, F, Cl o Br, de manera preferida metilo, F o Cl, y
A es CH_2 , O o un enlace directo, en que de manera preferida A es CH_2 o un enlace directo, en particular un enlace directo.
- 10 Compuestos especialmente preferidos de la fórmula (I) son aquellos en los que:
 R^1 es H,
 R^2 es H,
 R^3 es H o alquilo (C_1-C_3), de manera preferida H, metilo o etilo,
 R^4 , R^5 y R^7 cada uno de ellos independientemente, se seleccionan entre el conjunto
15 que se compone de H, metilo, F, Cl y Br, de manera preferida H, metilo, F y Cl y R^6 es metilo, F, Cl o Br, de manera preferida es metilo, F o Cl, y
A es CH_2 , O o un enlace directo, de manera preferida CH_2 o un enlace directo, en particular un enlace directo.
- 20 Los compuestos de la fórmula (I) contienen por lo menos un centro de asimetría en la posición marcada como 1 y comprenden todos los estereoisómeros que están abarcados por la fórmula (I) con respecto a la posición marcada como 1 y opcionalmente adicionales centros de asimetría, y sus mezclas. Los compuestos de la fórmula (I) mencionados en último término pueden contener uno o más adicionales
25 átomos de carbono asimétricos y/o dobles enlaces que no se señalan específicamente en la fórmula (I). Se entenderá que el presente invento abarca tanto los isómeros puros y mezclas de los mismos, incluyendo las mezclas racémicas.
Los posibles estereoisómeros que están definidos por su forma espacial específica, tales como enantiómeros, diastereoisómeros, isómeros Z y E, están abarcados todos
30 ellos por la fórmula (I) y se pueden obtener por métodos habituales a partir de mezclas de los estereoisómeros, o bien se pueden preparar por reacciones selectivas estereoselectivamente en combinación con el uso de materiales de partida estereoquímicamente puros.
El invento también abarca cualquiera de las formas tautómeras cetónicas y enólicas, y
35 mezclas y sales de las mismas, si están presentes los grupos funcionales respectivos.

Con respecto al centro de asimetría en la posición marcada como 1 se encontró que los estereoisómeros difieren en sus propiedades, tal como en la eficacia herbicida. Compuestos preferidos de la fórmula (I) son compuestos de la fórmula (Ia) o sales de los mismos,

5



en que la configuración estereoquímica junto a la posición marcada como 1 es en un 60 a 100 % (R), de manera preferida en un 70-100 % (R), en particular en un 80-100 % (R), basándose en el contenido de estereoisómeros que tienen configuraciones (R) y (S) en esta posición.

La configuración estereoquímica en la posición marcada como 1 de los compuestos preferidos (Ia) es predominantemente (R) de acuerdo con el sistema de Cahn-Ingold-Prelog, con la condición de que los 4 sustituyentes junto al átomo de C quiral marcado 1 que tiene la siguiente secuencia de rangos:

1. átomo de N,
2. siguiente átomo de C en el anillo de benceno,
3. átomo de C del grupo CHR^3 ,
- 20 4. átomo de hidrógeno,

(véase también la orientación de enlaces que se indica en la fórmula (Ia) para el "isómero (R)"). Mientras que la configuración estereoquímica de compuestos (Ia) se designa generalmente en el presente contexto como configuración (R), ha de señalarse que compuestos específicos de la fórmula (Ia) que tienen la misma estructura estereoquímica corresponden a la configuración (S) de acuerdo con la nomenclatura de Cahn-Ingold-Prelog. Por ejemplo, si R^3 es un grupo alcoxi, el grupo CHR^3 tendría normalmente un rango delante del siguiente átomo de C del anillo de benceno. Por lo tanto, la configuración de esos compuestos sustituidos con alcoxi de la fórmula (Ia) es normalmente la configuración (S) de acuerdo con la nomenclatura estereoquímica de Cahn-Ingold-Prelog. Sin embargo, en el contexto de la fórmula

30

general (Ia) y otras fórmulas generales de compuestos ópticamente activos mencionados más adelante, esos compuestos son compuestos que representan a la "configuración (R)" con respecto al átomo de C marcado como 1, aplicando la secuencia general de rangos de sustituyentes que se ha mencionado para la fórmula (Ia) anterior. Si se da un nombre químico completo de un compuesto específico de la fórmula (Ia) o de otras fórmulas de compuestos ópticamente activos, sin embargo, la nomenclatura de Cahn-Ingold-Prelog se aplica estrictamente a menos que se mencione otra cosa distinta, y dicho compuesto de la fórmula (Ia) puede tener entonces la configuración (S) como se ha explicado con anterioridad.

10

Los compuestos preferidos (Ia) también comprenden todos los estereoisómeros que están abarcados por la fórmula (I) debido a adicionales centros de asimetría, y sus mezclas. Tales compuestos de la fórmula (I) contienen, p.ej. uno o más adicionales átomos de carbono asimétricos o bien dobles enlaces que no se señalan específicamente en la fórmula (I). Se entenderá que el presente invento abarca tanto los isómeros puros como mezclas más o menos enriquecidas de los mismos, en las que el átomo de carbono asimétrico en la posición marcada como 1 está en la configuración (R) o, en mezclas, un compuesto o varios compuestos de la misma constitución química tienen la misma configuración (R) en la posición marcada como 1 o están presentes en una relación tal que los compuestos que tienen la configuración R están presentes predominantemente (por lo menos con 60 % de configuración (R)) mientras que el (o los otros) átomo(s) de carbono asimétrico(s) puede(n) estar presentes en una forma racémica o está(n) además más o menos resuelto(s). Con tal de que se cumpla la condición para la configuración estereoquímica en la posición marcada como 1, los posibles estereoisómeros que están definidos por su forma espacial específica, tales como enantiómeros, diastereoisómeros, isómeros Z y E, están todos ellos abarcados por la fórmula (I) y se pueden obtener por métodos habituales a partir de mezclas de los estereoisómeros, o bien se pueden preparar por reacciones selectivas estereoselectivamente en combinación con el uso de materiales de partida estereoquímicamente puros.

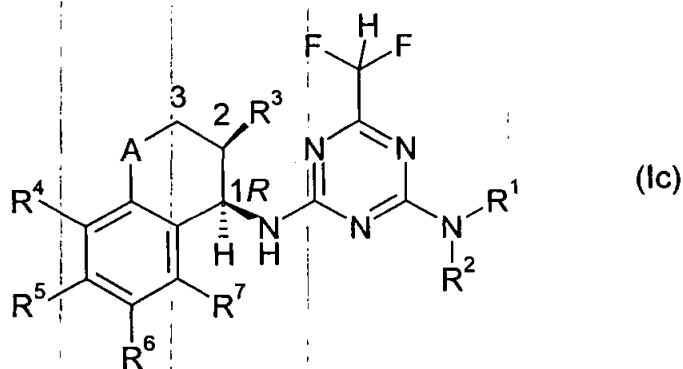
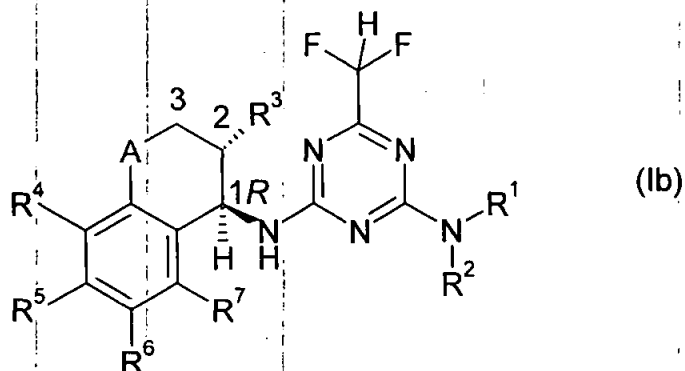
30

Un centro de asimetría adicional puede estar presente junto al átomo de carbono marcado como 2 en la fórmula (I), con la condición de que el grupo R^3 ha de ser diferente de hidrógeno, en cuyo caso el compuesto del invento puede existir como por lo menos dos formas puras en cuanto a un estereoisómero, los adicionales átomos de carbono asimétricos que tienen una configuración (R) o (S) de acuerdo con el sistema de Cahn-Ingold-Prelog, es decir isómeros puros que tienen la configuración (1R, 2R) o

35

(1R, 2S) seleccionados entre los cuatro estereoisómeros puros que existen en principio. Además, dependiendo de la naturaleza de los grupos R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 , pueden estar presentes más átomos de carbono asimétricos.

- 5 Se prefieren también compuestos de las fórmulas (Ib) y (Ic), que son estereoisómeros de los compuestos de la general fórmula (I) o (Ia) en los que las configuraciones junto a los átomos de carbono marcados como 1 y 2 se definen específicamente,



10

- en las que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A son como se han definido en la fórmula (I), con la condición de que el grupo R^3 ha de ser diferente de hidrógeno, y en las que la configuración estereoquímica junto a la posición marcada como 1 es (R) en un 100 %, o también las mezclas de sustancias ópticamente activas de enantiómeros que tienen de un 60 a un 100 % de (R), de manera preferida de un 70-100 % de (R), en particular de un 80-100 % de (R), basado en el contenido de estereoisómeros que tienen configuraciones (R) y (S) en esta posición. La definición de la configuración es (R) es definida de esta manera por la fórmula mostrada y de acuerdo con la definición ya mencionada anteriormente para la fórmula (Ia).
- 15
- 20

En los compuestos (Ib) el grupo R^3 está orientado en posición trans en relación con el átomo de N vecino.

En los compuestos (Ic) el grupo R^3 está orientado en posición cis en relación con el átomo de N vecino.

- Se prefieren compuestos de la fórmula (I), (Ia), (Ib) o (Ic) en los que
- 5 R^3 es alquilo (C_1-C_6) o alcoxi (C_1-C_4); y
los otros símbolos son como se han definido en la fórmula (I) o como se han definido de manera preferida para la fórmula (I).
Se prefieren más compuestos de las fórmulas (Ib) y (Ic), en los que
 R^1 y R^2 son cada uno H,
- 10 R^3 es metilo o etilo,
 R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, metilo, Br, Cl o F, pero por lo menos uno de ellos es metilo, Br, Cl o F, y
A es CH_2 , O o un enlace directo.
También se prefieren más compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib), en los que
- 15 R^1 y R^2 son cada uno H, y
 R^3 es metilo o etilo,
 R^4 , R^5 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, metilo, Br, Cl o F, y
 R^6 es metilo, Br, Cl o F, y
A es CH_2 , O o un enlace directo.
- 20 Se prefieren también los compuestos (Ib) o (Ic) en mezclas de estereoisómeros en que la configuración estereoquímica junto a la posición marcada como 1 es en un 60 a 100 % (R), de manera preferida en un 70 a 100 % (R), en particular en un 80 a 100 % (R), basándose en el contenido de estereoisómeros que tienen configuraciones (R) y (S)
- 25 junto a la posición marcada como 1. Por ejemplo, mezclas de compuestos (Ib) y (Ic), tales como la mezcla 50:50 que tiene la configuración (1R,2RS) son también preferidas, así como mezclas que tienen una relación en la que (Ib) o (Ic) está presente en un exceso.
- 30 También se prefieren los compuestos racémicos en los que están presentes los compuestos (Ib) (compuesto 1,2-trans) o (Ic) (compuesto 1,2-cis) juntamente con sus enantiómeros (1S).
- 35 Los compuestos de la fórmula (I) anterior se pueden preparar mediante la aplicación o adaptación de métodos conocidos (es decir métodos usados con anterioridad o descritos en la bibliografía), por ejemplo como se describen generalmente en los

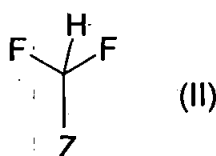
112

documentos WO-A-97/29095, WO-A-2004/069814 y en las referencias citadas en ellos, y como se describen a continuación.

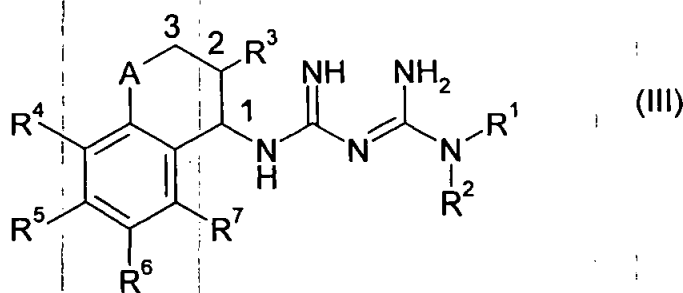
En la siguiente descripción, cuando no se definen específicamente símbolos que aparecen en fórmulas, ha de entenderse que ellos son "como se definen aquí con anterioridad" de acuerdo con la primera definición de cada símbolo en la memoria descriptiva o en las respectivas definiciones preferidas.

Ha de entenderse que en las descripciones de los siguientes procedimientos las secuencias se pueden realizar en diferentes órdenes, y que se pueden requerir apropiados grupos protectores para conseguir los compuestos deseados.

De acuerdo con una particularidad del presente invento, los compuestos de la fórmula (I) se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de la fórmula general (II),

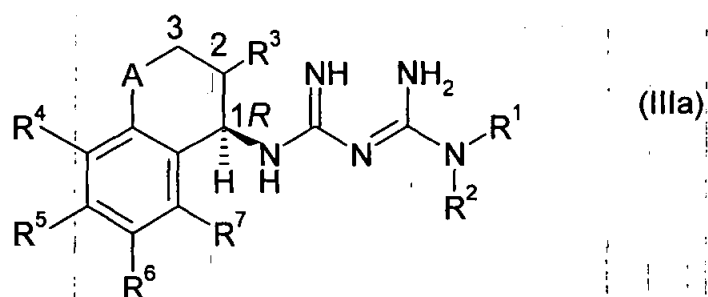


en la que Z es un grupo funcional seleccionado entre el conjunto que se compone de un éster de ácido carboxílico, un ortoéster de ácido carboxílico, un cloruro de ácido carboxílico, una carboxamida, ciano, un anhídrido de ácido carboxílico y triclorometilo, con un compuesto de biguanidina de la fórmula (III) o una sal por adición de ácido de la misma,



en que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A y la configuración junto a la posición marcada como 1 son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar.

Para la preparación de compuestos de la fórmula (Ia) se usan en el procedimiento de manera preferida compuestos de la fórmula (IIIa),



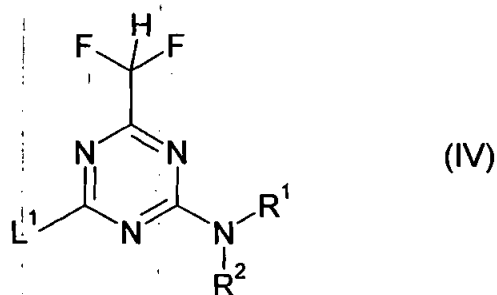
5

en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A y la configuración junto a la posición marcada como 1 son como se han definido en el compuesto de la fórmula (Ia) que se ha de preparar.

- 10 La reacción, generalmente, se puede realizar, p.ej., en la presencia de una base, en el seno de un disolvente inerte tal como tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, N,N-dimetil-formamida, metanol o etanol, a una temperatura de desde 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente, de manera preferida a 20°C hasta 60°C . Por ejemplo, la base puede ser un hidróxido de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino,
- 15 un carbonato de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino térreo, o una base orgánica tal como una amina terciaria por ejemplo trietilamina, o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

De acuerdo con una característica adicional del presente invento, dichos compuestos de la fórmula (I), o de manera preferida (Ia), se pueden preparar también mediante la

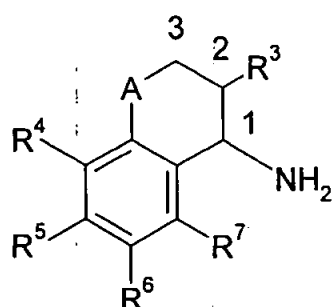
- 20 reacción de un compuesto de la fórmula general (IV),



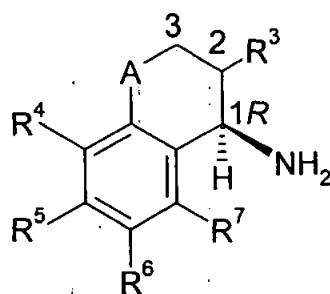
en la que R^1 y R^2 son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar, y L^1 es un grupo lábil tal como cloro, triclorometilo, alquil ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-sulfonilo, fenilsulfonilo o alquil ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-fenilsulfonilo, con una amina de la fórmula (V) o

25 (Va), respectivamente, o una sal por adición de ácido de la misma,

114



(V)



(Va)

- 5 en la que R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar.

La reacción se realiza generalmente en la presencia de una base, en el seno de un disolvente inerte, p.ej. un disolvente orgánico polar tal como tetrahidrofurano, dioxano,
 10 acetonitrilo, N,N-dimetil-formamida, metanol o etanol, a una temperatura de desde 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente, de manera preferida a 20°C hasta 100°C . La base es, generalmente, un hidróxido de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino térreo, o una base orgánica tal como una amina terciaria por ejemplo
 15 trietilamina, o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

El procedimiento es conocido en términos generales por ejemplo a partir de Comprehensive Heterocyclic Chemistry [Química heterocíclica amplia], A.R. Katritzky y C.W. Rees, Pergamon Press, Oxford, Nueva York, 1984, Volumen 3; Parte 2B; ISBN 0-08-030703-5, página 482.

20

De acuerdo con una característica adicional del presente invento, cuando uno de los R^1 o R^2 en la fórmula (I) es alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), alquenilo ($\text{C}_3\text{-C}_4$), haloalquenilo ($\text{C}_3\text{-C}_4$), alquinilo ($\text{C}_3\text{-C}_4$) o haloalquinilo ($\text{C}_3\text{-C}_4$), los compuestos del invento de la fórmula (I) se pueden preparar mediante la reacción del correspondiente
 25 compuesto de la fórmula (I) en que dicho R^1 o R^2 es respectivamente H, y los otros radicales y las configuraciones son como se han definido en la fórmula (I) (=

compuestos de la fórmula (I'), véase el procedimiento de la reivindicación 7), con un agente de alquilación de la fórmula (VI) o (VII) respectivamente:



(VI)



(VII)

5

en las que L^2 es un grupo lábil, generalmente un halógeno, de manera preferida cloro, bromo o yodo, o un resto alquil- o fenil-sulfonilo tal como metil-sulfonilo o 4-tolueno-sulfonilo. Dependiendo de las cantidades y de la reactividad de los reaccionantes usados y de la reactividad del producto, el compuesto de la fórmula (I) es entonces el

10

producto de una mono- o dialquilación. La reacción es realizada generalmente en el seno de un disolvente inerte tal como tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo o N,N-dimetilformamida a una temperatura de desde 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente, de manera preferida a 20°C hasta 100°C.

15

De acuerdo con una característica adicional del presente invento, los compuestos de la fórmula (I), en la que uno de los R^1 o R^2 es un radical acilo, se pueden preparar mediante la reacción del correspondiente compuesto de la fórmula (I) en la que dicho R^1 o R^2 es respectivamente H, y los otros radicales y las configuraciones son como se han definido en la fórmula (I) o en la fórmula (Ia), respectivamente, con un agente de

20

acilación de la fórmula (VIII) o (IX) respectivamente:



(VIII)



(IX)

25

en las que R^1 y R^2 son cada uno un radical acilo como se ha definido en la fórmula (I) y L^3 es un grupo lábil, generalmente un halógeno, de manera preferida cloro; o con un agente de formilación tal como una mezcla de ácido fórmico y anhídrido de ácido acético. Se usa opcionalmente una base para la reacción de acilación y se escoge generalmente entre un hidróxido de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, un carbonato de metal

30

alcalino térreo, o una base orgánica tal como una amina terciaria por ejemplo trietilamina.

Dependiendo de las cantidades y de la reactividad de los reaccionantes usados, el compuesto de la fórmula (I) es entonces el producto de una mono- o diacilación.

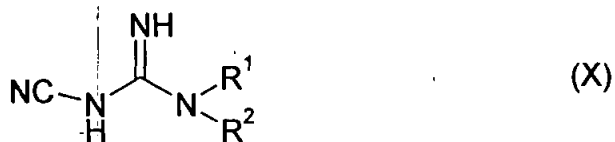
35

la reacción se realiza generalmente en el seno de un disolvente inerte tal como tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo o N,N-dimetilformamida a una temperatura de desde 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente, de manera preferida a 20°C hasta 100°C.

Las reacciones de alquilación y acilación se pueden combinar para la preparación de compuestos (I) cuando uno de los grupos R^1 o R^2 es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), y el otro es un grupo acilo.

5

Los compuestos intermedios de la fórmula (III) o (IIIa) se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de la fórmula (X)

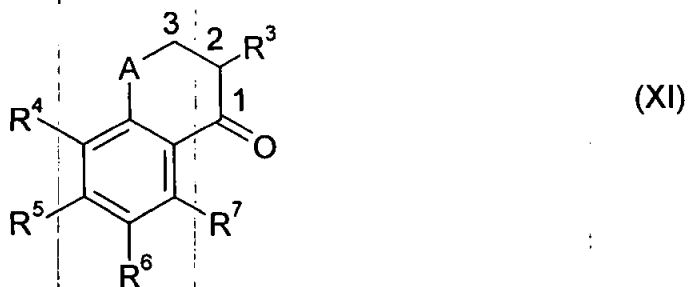


10 con un compuesto de dicha fórmula (V). La reacción se realiza generalmente usando una sal por adición de ácido por ejemplo la sal hidrocloreto del compuesto de la fórmula (X), en el seno de un disolvente tal como 1,2-diclorobenceno, decalina o aceite mineral blanco, a una temperatura de desde 20°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente, de manera preferida a 50°C hasta 200°C.

15

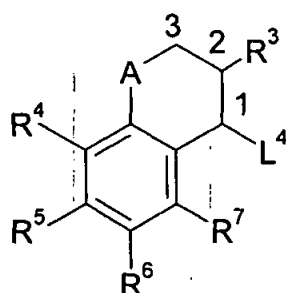
Los compuestos intermedios de la fórmula (V) o (Va) se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo mediante la aminación en condiciones reductoras, opcionalmente la aminación asimétrica en condiciones reductoras, de cetonas de la fórmula (XI) o las correspondientes oximas:

20



en la que R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A son como se han definido en la fórmula (I), o la reacción de compuestos de la fórmula (XII)

25



(XII)

en la que R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar y L^4 es un grupo lábil tal como un halógeno, hidroxilo, metil-sulfonilo o 4-tolueno-sulfonilo, con amoníaco o una de sus sales, de acuerdo con conocidos procedimientos, por ejemplo como se describen en la publicación de patente número WO-A-97/031904.

De acuerdo con una característica adicional del presente invento, dichos compuestos de fórmula (I), o de manera preferida (Ia), se pueden preparar también por medio de la reacción de un compuesto de fórmula (IV), en la que R^1 y R^2 son como se han definido en el compuesto de fórmula (I) y L^1 es NH_2 , con un compuesto de fórmula (XII). Compuestos apropiados de fórmula (IV), en la que L^1 es NH_2 , se pueden preparar de una manera análoga a la de métodos conocidos. Por ejemplo, se pueden preparar fluoroalquil-diamino-s-triazinas tal como ha sido descrito por Kretov, A. E.; Davydov, A.V, en Khim. Geterotsikl. Soedin. 1966 o Zh. Obschch. Khim. 1965, 35, 1156 por otros métodos conocidos.

Además, compuestos de acuerdo con la fórmula (I) en la que R^1 es un grupo amino, se pueden convertir en los compuestos que llevan un grupo formil-amino en esta posición por calentamiento del producto de partida (educto) juntamente con ortoésteres en el seno de un disolvente inerte. La reacción se puede llevar a cabo también en un sistema de microondas tal como el sistema de microondas SmithSynthesizer disponible de la compañía Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, EE.UU.). La reacción es conocida en términos generales, compárese por ejemplo la cita de T. Chancellor, C. Morton; Synthesis (1994) 10, 1023-1025.

Para la preparación de compuestos de la fórmula (I), en los que uno o más átomos de carbono asimétricos están presentes como una única forma enantiomérica, los anteriores procedimientos se pueden adaptar empleando la apropiada forma enantiomérica o diastereoisomérica de los compuestos de la fórmula (III), (IV), (V), (VI), (VII) o (XII).

La preparación de compuestos de la fórmula (I) en una forma resuelta o en una forma parcialmente resuelta se puede llevar a cabo, por ejemplo, siguiendo los procedimientos antes definidos usando uno o más compuestos intermedios (II), (III),
5 (IV) o (V) cuya configuración difiere de la configuración que se ha definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar, y resolviendo la mezcla obtenida de acuerdo con métodos conocidos de resolución.

Es generalmente posible usar métodos habituales para resoluciones ópticas
10 (compárense los libros de texto de estereoquímica), por ejemplo siguiendo procedimientos para separar mezclas en diastereoisómeros, por ejemplo procedimientos físicos, tales como cristalización, procedimientos cromatográficos, en particular cromatografía en columna y cromatografía en fase líquida a alta presión, destilación, si fuese apropiado bajo presión reducida, extracción y otros
15 procedimientos, es posible separar las remanentes mezclas de enantiómeros, generalmente por separación cromatográfica en fases sólidas quirales. Son apropiados para cantidades a escala de preparación o para el uso a una escala industrial procedimientos tales como la cristalización de sales diastereoisoméricas que se pueden obtener a partir de los compuestos (I) usando ácidos ópticamente activos y,
20 si fuese apropiado, con la condición de que estén presentes grupos ácidos, usando bases ópticamente activas.

Ácidos ópticamente activos que son apropiados para resolución óptica por cristalización de sales diastereoisoméricas son, por ejemplo, ácido canfo-sulfónico,
25 ácido canfórico, ácido bromocanfósulfónico, ácido quínico, ácido tartárico, ácido dibenzoiltartárico y otros ácidos análogos; apropiadas bases ópticamente activas son, por ejemplo, quinina, cinconina, quinidina, brucina, 1-feniletilamina y otras bases análogas.

30 Las cristalizaciones se llevan a cabo entonces en la mayor parte de los casos en el seno de disolventes acuosos o acuosos - orgánicos, en donde el diastereoisómero que es menos soluble precipita en primer lugar, si fuese apropiado después de haber sembrado. Un enantiómero del compuesto de la fórmula (I) es liberado entonces desde la sal precipitada, o el otro es liberado a partir de los cristales, por acidificación
35 o usando una base.

Los compuestos intermedios de aminas enantioméricamente puras de la fórmula (V) se pueden preparar usando métodos conocidos, por ejemplo como se describen en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], 4ª edición, tomo E 21b, páginas 1833 y siguientes o tomo E 21e, 5133.

- 5 Uno de los procedimientos preferidos es la aminación en condiciones reductoras de cetonas de la fórmula (XI) con catálisis asimétrica. Otro procedimiento para la preparación de aminas puras enantioméricamente de la fórmula (V), el método de disociación de racematos que se describe en J. Prakt. Chem. 339, (1997), páginas 381 - 384, o un procedimiento descrito en Org. Lett., Volumen 3, N° 25, página 4101.
- 10 En este procedimiento, la amina racémica de la fórmula general (V) es acilada enantioselectivamente con un éster de ácido graso opcionalmente sustituido (de manera preferida cloroacetato de metilo o etilo o metoxiacetato de metilo o etilo) en la presencia de un biocatalizador. El enantiómero no acilado es luego separado por un simple tratamiento con un ácido inorgánico. El enantiómero de amina acilada es luego
- 15 disociado de retorno para dar la correspondiente amina, usando una base, por ejemplo un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio, o un ácido, por ejemplo un ácido inorgánico tal como cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico).
- Como biocatalizadores, las lipasas, por ejemplo *Pseudomonas cepacia*, *Candida cylindracea* o *Candida antarctica*, son particularmente apropiadas para esta finalidad.
- 20 Ciertas de estas lipasas son también comercialmente disponibles en forma inmovilizada (nombre de marca: "Novozym 435").

- Los siguientes ácidos, por ejemplo, son apropiados para preparar las sales por adición de ácidos de los compuestos de la fórmula (I): hidrácidos halogenados, tales como
- 25 ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, además ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos y ácidos hidroxicarboxílicos mono- o bifuncionales, tales como ácido acético, ácido oxálico, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico o ácido láctico, y también ácidos sulfónicos tales como ácido p-tolueno-sulfónico o ácido 1,5-naftaleno-
- 30 disulfónico. Los compuestos por adición de ácidos de la fórmula (I) se pueden obtener de una manera sencilla de acuerdo con los usuales métodos de formación de sales, por ejemplo por disolución de un compuesto de la fórmula (I) en un apropiado disolvente orgánico, tal como, por ejemplo, metanol, acetona, cloruro de metileno o benceno, y añadiendo el ácido a unas temperaturas de 0°C a 100°C, y se pueden
- 35 aislar de una manera conocida, por ejemplo por filtración y, si fuese apropiado, se purifican por lavado con un disolvente orgánico inerte.

Las sales por adición de bases de los compuestos de la fórmula (I) se preparan de manera preferida en el seno de disolventes polares inertes tales como, por ejemplo, agua, metanol o acetona a una temperatura de 0°C a 100°C. Ejemplos de apropiadas bases para preparar las sales conformes al invento son carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de potasio, hidróxidos de metales alcalinos y alcalino térreos, por ejemplo NaOH o KOH, hidruros de metales alcalinos y alcalino térreos, por ejemplo NaH, alcoholatos de metales alcalinos y alcalino térreos, por ejemplo metóxido de sodio, terc.-butóxido de potasio, o amoníaco o etanolamina. Ciertas sales cuaternarias de amonio se pueden obtener, por ejemplo, mediante intercambio de sales o condensación con sales cuaternarias de amonio de la fórmula $[NRR'R''R''']^+X^-$, en la que R, R', R'' y R''', independientemente unos de otros, son alquilo (C₁-C₄), fenilo o bencilo y X⁻ es un anión, por ejemplo Cl⁻ o OH⁻.

Algunos de los compuestos de las fórmulas (III) y (V) en los que están presentes uno o más átomos de carbono asimétricos como una forma enantiomérica única u ópticamente enriquecida, son nuevos y como tales forman una característica adicional del invento, y se pueden preparar como arriba se ha descrito.

Compuestos de las fórmulas (II), (IV), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) y (XII), así como los (III) y (V) racémicos son conocidos o se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos.

Una colección de compuestos (I), que se pueden sintetizar de acuerdo con los procedimientos antes mencionados, se puede preparar adicionalmente de una manera paralela, lo cual se puede efectuar de una manera manual, parcialmente automática o totalmente automática. En este contexto, es posible automatizar el proceso de la reacción, el tratamiento o la purificación de los productos o de los compuestos intermedios. En conjunto, se ha de entender que esto significa un modo de proceder que se describe, por ejemplo, por S.H. DeWitt en "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis" [Informes anuales en la química combinatoria y diversidad molecular: Síntesis automáticas], volumen 1, publicado por Escom 1997, páginas 69 a 77.

Para la realización de la reacción y del tratamiento de una manera paralela, se pueden usar una serie de aparatos comercialmente disponibles, tal como se están disponibles, por ejemplo, a partir de las compañías Stem Corporation, Woodrolfe Road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, Inglaterra o H+P Labortechnik AG, una unidad de Thermo Electronic, Bruckmannring 15-19, 85764 Oberschleissheim, Alemania. Para llevar a

cabo la purificación paralela de compuestos (I) o de compuestos intermedios, obtenidos durante la preparación, están a disposición, entre otros, un equipo para cromatografía, por ejemplo de la compañía Teledyne ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, EE.UU. El equipo mencionado hace posible un modo de proceder modular, en el que las etapas individuales han sido automatizadas, pero entre las etapas se ha de llevar a cabo una operación manual. Esto se puede evitar mediante el empleo de sistemas de automatización parcial o totalmente integrados, en los que los módulos de automatización en cuestión son manipulados por ejemplo mediante autómatas o robots. Tales sistemas de automatización se pueden obtener, por ejemplo, a partir de la compañía Caliper Life Sciences Worldwide Headquarters 68 Elan Street, Hopkinton, MA 01748, EE.UU (antes Zymark Corporation).

Además de los métodos arriba descritos, los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar según métodos que se apoyan total o parcialmente en fases sólidas. Para esta finalidad, productos intermedios individuales, o todos los productos intermedios de la síntesis o de una síntesis adaptada para el modo de proceder en cuestión, se fijan a una resina sintética. Métodos de síntesis que se apoyan en fases sólidas se han descrito extensamente en la bibliografía especializada, p.ej. Barry A. Bunin en "The Combinatorial Index" [El índice combinatorio], publicado por Academic Press, 1998. El uso de métodos de síntesis que se apoyan en fases sólidas permite una serie de protocolos conocidos por la bibliografía que, a su vez, se pueden llevar a cabo de una manera manual o automática. Por ejemplo el "método de la bolsa de té" (Houghten, documento de patente de los EE.UU. 4.631.211; Houghten y colaboradores, Proc. Natl. Acad. Sci., 1985, 82, 5131 - 5135) se puede automatizar parcialmente con productos de la compañía IRORI CombiChem-Linie, obtenibles de NEXUS Biosystems, 12140, Community Road, Poway, CA 92064, o también de la compañía IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, EE.UU. La síntesis paralelas que se apoyan en una fase sólida, se puede automatizar por ejemplo usando un equipo de la compañía Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, EE.UU., o de la compañía Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, EE.UU., o de la compañía MultiSyn Tech GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten, Alemania.

La preparación de acuerdo con los procedimientos aquí descritos proporciona compuestos de la fórmula (I) en la forma de colecciones de sustancias o bibliotecas de sustancias. Son objeto del presente invento por lo tanto también bibliotecas de los

compuestos de la fórmula (I) que contienen por lo menos dos compuestos de la fórmula (I), y de sus compuestos precursores.

5 Los siguientes Ejemplos no limitativos ilustran la preparación de los compuestos de la fórmula (I).

A. Ejemplos químicos

10 En los Ejemplos que siguen, las cantidades (también los porcentajes) están basados en el peso a menos que se señale otra cosa distinta. Las relaciones de disolventes están basadas en el volumen a menos que se señale otra cosa distinta.

Ejemplo A1

15 6-(Difluorometil)-N-[(4R)-8-fluoro-3,4-dihidro-2H-cromen-4-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (Tabla 2, Compuesto número 2.206)

Una solución al 25 % de metóxido de sodio (0,94 g, 0,99 ml, 0,0043 mol) en metanol se añadió a una suspensión agitada de cloruro de amino-N-[[[(4R)-8-fluoro-3,4-dihidro-2H-cromen-4-il]-amino}(imino)metil]iminometanaminio (una biguanida de la fórmula (IIIa)) (0,5 g, 0,0017 mol) en metanol. Luego se añadió difluoroacetato de etilo (0,65 g, 0,52 ml, 0,0052 mol). Después de 4 horas la mezcla se filtró, y el material filtrado se evaporó. El residuo se disolvió en acetato de etilo, se lavó (con agua), se secó (sobre sulfato de sodio) y se evaporó. El residuo se purificó por cromatografía en columna, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y heptano (7:3) como eluyente para dar la 6-(difluorometil)-N-[(4R)-8-fluoro-3,4-dihidro-2H-cromen-4-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (espuma sólida, 0,298 g, pureza aproximadamente 90%, rendimiento 50%).

Ejemplo A2

30 6-(Difluorometil)-N-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (Tabla 3, Compuesto número 3.1)

35 Una solución al 25 % de metóxido de sodio (1,08 g, 1,14 ml, 0,0050 mol) en metanol se añadió a una suspensión agitada de monohidrocloruro de (1R,2S)-1-(bisguanidino)-2,6-dimetilindano (0,564 g, 0,0020 mol) en metanol. Luego se añadió difluoroacetato de etilo (0,75 g, 0,0060 mol). Después de 4 horas la mezcla se filtró, y el material

filtrado se evaporó. El residuo se disolvió en acetato de etilo, se lavó (con agua), se secó (sobre sulfato de sodio) y se evaporó. El residuo se purificó por cromatografía en columna, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y heptano (7:3) como eluyente para dar la 6-(difluorometil)-N-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (0,491 g, rendimiento 76%), p.f. 132-134 °C, rotación óptica (en cloroformo, c=1): +161.0°, pureza 95 % (hplc (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento), Chiralcel OD, 250X4,6 mm, eluyente mezcla de n-hexano y 2-propanol 90:10, rf 17,93 min); la pureza óptica obtenida era por lo menos de 90 % ee. (ee % = exceso enantiomérico en %).

10

Ejemplo A3

N-(4-(Difluorometil)-6-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il]-amino)-1,3,5-triazin-2-il)propanamida (Tabla 3, Compuesto número 3.109)

15

Una suspensión agitada de 6-(difluorometil)-N-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (0,300 g, 0,0009 mol) (véase el Ejemplo A2) en anhídrido de ácido propanoico (3 ml) se calienta durante 60 minutos a 120 °C. Después de haber enfriado, la mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y heptano (7:3) como eluyente para dar la N-(4-(difluorometil)-6-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il]-amino)-1,3,5-triazin-2-il)propanamida (0,145 g, rendimiento 43%), p.f. 66 °C.

20

25 Los siguientes compuestos preferidos de la fórmula (I) o (Ia) mostrados en las Tablas 1 a 4 también forman parte del presente invento, y se obtienen por, o de una manera análoga a la de, los anteriores Ejemplos A1, A2 y A3 o los métodos generales antes descritos.

30 Ejemplo A4

N-[4-(Difluorometil)-6-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il]-amino]-1,3,5-triazin-2-il)formamida

35

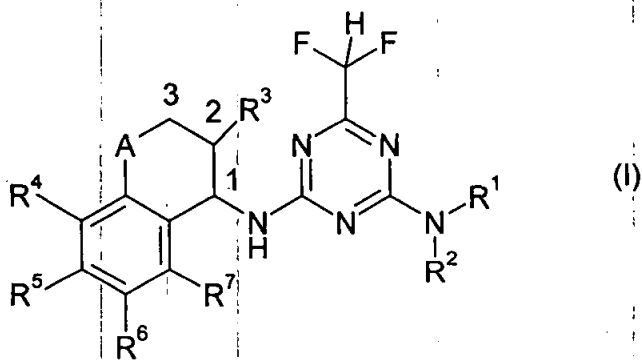
Una mezcla de 6-(difluorometil)-N-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (0,25 g, 0,0008 mol) y ortoformiato de trietilo (1,46 g, 1,63 ml, 0,0098 mol) en anhídrido de ácido acético (0,5 g, 0,46 ml, 0,0049 mol) se ha calentado durante 30 minutos a 160°C (ampolla tapada, sistema de microondas

SmithSynthesizer, disponible en Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, EE.UU.). Después de haber enfriado, la mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y heptano (7:3) como eluyente para dar la N-[4-(difluorometil)-6-[[[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-5 1H-inden-1-il]amino]-1,3,5-triazin-2-il]-formamida (cerosa, 0,159 g, pureza aproximadamente 90 %, rendimiento 50 %), p.f. 66°C.

Las siguientes abreviaturas se usan en las Tablas 1 a 4:

10	Me	=	metilo
	Et	=	etilo
	n-Prop	=	n-propilo
	i-Prop	=	isopropilo
	n-Bu	=	n-butilo
15	sec-Bu	=	sec-butilo
	i-Bu	=	isobutilo
	t-Bu	=	terc.-butilo
	-	=	enlace directo en la definición para A
	Cpd	=	Compuesto Número. Los números de los compuestos se dan
20	Ref.	=	solamente para finalidades de referencia
		=	la referencia a los datos se explica al final de la tabla
	pureza óptica =		Los compuestos ópticamente activos se obtuvieron en una
			pureza óptica de por lo menos 90 % ee (ee % = exceso
25			enantiomérico en %)

Tabla 1: Compuestos de la fórmula (I) (mezcla de estereoisómeros, racémica)



Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.1	H	H	H	H	H	Me	H	-	
1.2	H	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.3	H	H	H	H	H	Me	H	O	
1.4	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
1.5	H	H	H	Me	H	Me	H	CH ₂	Ref.
1.6	H	H	H	Me	H	Me	H	O	
1.7	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.8	H	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.9	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.10	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
1.11	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH ₂	
1.12	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
1.13	H	H	H	H	Me	Me	H	-	
1.14	H	H	H	H	Me	Me	H	CH ₂	
1.15	H	H	H	H	Me	Me	H	O	
1.16	H	H	H	Me	Me	Me	H	-	
1.17	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.18	H	H	H	Me	Me	Me	H	O	
1.19	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
1.20	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH ₂	
1.21	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
1.22	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
1.23	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.24	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
1.25	H	H	H	H	H	Et	H	-	
1.26	H	H	H	H	H	Et	H	CH ₂	
1.27	H	H	H	H	H	Et	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.28	H	H	H	Me	H	Et	H	-	
1.29	H	H	H	Me	H	Et	H	CH ₂	
1.30	H	H	H	Me	H	Et	H	O	
1.31	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
1.32	H	H	Me	H	H	Et	H	CH ₂	
1.33	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
1.34	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
1.35	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH ₂	
1.36	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
1.37	H	H	H	H	Me	Et	H	-	
1.38	H	H	H	H	Me	Et	H	CH ₂	
1.39	H	H	H	H	Me	Et	H	O	
1.40	H	H	H	Me	Me	Et	H	-	
1.41	H	H	H	Me	Me	Et	H	CH ₂	
1.42	H	H	H	Me	Me	Et	H	O	
1.43	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
1.44	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH ₂	
1.45	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
1.46	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
1.47	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH ₂	
1.48	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
1.49	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
1.50	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH ₂	
1.51	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
1.52	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
1.53	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH ₂	
1.54	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.55	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
1.56	H	H	Et	H	H	Me	H	CH ₂	
1.57	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
1.58	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
1.59	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH ₂	
1.60	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
1.61	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
1.62	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH ₂	
1.63	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
1.64	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
1.65	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.66	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
1.67	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
1.68	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH ₂	
1.69	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
1.70	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
1.71	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.72	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
1.73	H	H	H	Me	Me	F	H	-	
1.74	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH ₂	
1.75	H	H	H	Me	F	Me	H	O	
1.76	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
1.77	H	H	H	Me	H	Me	H	CH ₂	
1.78	H	H	H	Me	H	Br	H	O	
1.79	H	H	H	Me	H	Me	Me	-	
1.80	H	H	H	Me	H	Me	Me	CH ₂	
1.81	H	H	H	Me	H	Me	Me	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.82	H	H	H	Me	Me	Me	Me	-	
1.83	H	H	H	Me	Me	Me	Me	CH ₂	
1.84	H	H	H	Me	Me	Me	Me	O	
1.85	H	H	H	H	H	n-Prop	H	-	
1.86	H	H	H	H	H	n-Prop	H	CH ₂	
1.87	H	H	H	H	H	n-Prop	H	O	
1.88	H	H	H	H	H	i-Prop	H	-	
1.89	H	H	H	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
1.90	H	H	H	H	H	i-Prop	H	O	
1.91	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
1.92	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
1.93	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
1.94	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
1.95	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
1.96	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
1.97	H	H	H	H	H	n-Bu	H	-	
1.98	H	H	H	H	H	n-Bu	H	CH ₂	
1.99	H	H	H	H	H	n-Bu	H	O	
1.100	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	-	
1.101	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	CH ₂	
1.102	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	O	
1.103	H	H	H	H	H	OMe	H	-	
1.104	H	H	H	H	H	OMe	H	CH ₂	
1.105	H	H	H	H	H	OMe	H	O	
1.106	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
1.107	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH ₂	
1.108	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.109	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
1.110	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH ₂	
1.111	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
1.112	H	H	H	H	H	OEt	H	-	
1.113	H	H	H	H	H	OEt	H	CH ₂	
1.114	H	H	H	H	H	OEt	H	O	
1.115	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
1.116	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH ₂	
1.117	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
1.118	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
1.119	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH ₂	
1.120	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
1.121	H	H	H	H	H	CN	H	-	
1.122	H	H	H	H	H	CN	H	CH ₂	
1.123	H	H	H	H	H	CN	H	O	
1.124	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
1.125	H	H	Me	H	H	CN	H	CH ₂	
1.126	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
1.127	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	-	
1.128	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
1.129	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	O	
1.130	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
1.131	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
1.132	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
1.133	H	H	H	H	H	C≡CH	H	-	
1.134	H	H	H	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
1.135	H	H	H	H	H	C≡CH	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.136	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
1.137	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
1.138	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
1.139	H	H	H	H	H	F	H	-	
1.140	H	H	H	H	H	F	H	CH ₂	
1.141	H	H	H	H	H	F	H	O	
1.142	H	H	Me	H	H	F	H	-	
1.143	H	H	Me	H	H	F	H	CH ₂	
1.144	H	H	Me	H	H	F	H	O	
1.145	H	H	H	H	H	Cl	H	-	
1.146	H	H	H	H	H	Cl	H	CH ₂	
1.147	H	H	H	H	H	Cl	H	O	
1.148	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
1.149	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH ₂	
1.150	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
1.151	H	H	H	H	H	Br	H	-	
1.152	H	H	H	H	H	Br	H	CH ₂	
1.153	H	H	H	H	H	Br	H	O	
1.154	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
1.155	H	H	Me	H	H	Br	H	CH ₂	
1.156	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
1.157	H	H	H	H	H	I	H	-	
1.158	H	H	H	H	H	I	H	CH ₂	
1.159	H	H	H	H	H	I	H	O	
1.160	H	H	Me	H	H	I	H	-	
1.161	H	H	Me	H	H	I	H	CH ₂	
1.162	H	H	Me	H	H	I	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.163	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	-	
1.164	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	CH ₂	
1.165	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	O	
1.166	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	-	
1.167	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	CH ₂	
1.168	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	O	
1.169	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
1.170	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH ₂	
1.171	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
1.172	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.173	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.174	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.175	Me	H	H	H	H	Me	H	-	
1.176	Me	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.177	Me	H	H	H	H	Me	H	O	
1.178	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
1.179	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.180	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
1.181	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.182	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.183	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.184	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	-	
1.185	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.186	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	O	
1.187	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.188	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.189	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
1.190	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	-	
1.191	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.192	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	O	
1.193	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.194	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.195	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.196	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.197	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.198	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.199	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	-	
1.200	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
1.201	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	O	
1.202	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.203	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
1.204	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.205	H	H	H	Me	H	H	H	O	Ref.
1.206	H	H	H	F	H	H	H	O	
1.207	H	H	H	H	H	t-Bu	H	-	Ref.

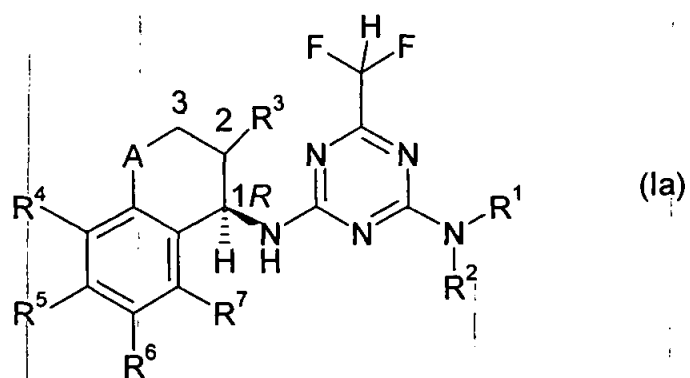
Referencias a compuestos (Ref.) en la Tabla 1:

Compuesto número 1.5: obtenido como un material ceroso

Compuesto número 1.205: obtenido como un material ceroso

5 Compuesto número 1.207: sólido, punto de fusión 214,6°C

Tabla 2: Compuestos de la fórmula (Ia) (compuestos ópticamente activos)



Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.1	H	H	H	H	H	Me	H	-	Ref.
2.2	H	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	Ref.
2.3	H	H	H	H	H	Me	H	O	Ref.
2.4	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
2.5	H	H	H	Me	H	Me	H	CH ₂	Ref.
2.6	H	H	H	Me	H	Me	H	O	
2.7	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.8	H	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.9	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.10	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
2.11	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH ₂	
2.12	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
2.13	H	H	H	H	Me	Me	H	-	
2.14	H	H	H	H	Me	Me	H	CH ₂	
2.15	H	H	H	H	Me	Me	H	O	
2.16	H	H	H	Me	Me	Me	H	-	
2.17	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.18	H	H	H	Me	Me	Me	H	O	
2.19	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
2.20	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH ₂	
2.21	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.22	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
2.23	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.24	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
2.25	H	H	H	H	H	Et	H	-	Ref.
2.26	H	H	H	H	H	Et	H	CH ₂	
2.27	H	H	H	H	H	Et	H	O	
2.28	H	H	H	Me	H	Et	H	-	
2.29	H	H	H	Me	H	Et	H	CH ₂	
2.30	H	H	H	Me	H	Et	H	O	
2.31	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
2.32	H	H	Me	H	H	Et	H	CH ₂	
2.33	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
2.34	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
2.35	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH ₂	
2.36	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
2.37	H	H	H	H	Me	Et	H	-	
2.38	H	H	H	H	Me	Et	H	CH ₂	
2.39	H	H	H	H	Me	Et	H	O	
2.40	H	H	H	Me	Me	Et	H	-	
2.41	H	H	H	Me	Me	Et	H	CH ₂	
2.42	H	H	H	Me	Me	Et	H	O	
2.43	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
2.44	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH ₂	
2.45	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
2.46	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
2.47	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH ₂	
2.48	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	

35

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.49	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
2.50	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH ₂	
2.51	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
2.52	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
2.53	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH ₂	
2.54	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
2.55	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
2.56	H	H	Et	H	H	Me	H	CH ₂	
2.57	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
2.58	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
2.59	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH ₂	
2.60	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
2.61	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
2.62	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH ₂	
2.63	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
2.64	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
2.65	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.66	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
2.67	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
2.68	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH ₂	
2.69	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
2.70	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
2.71	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.72	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
2.73	H	H	H	Me	Me	F	H	-	
2.74	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH ₂	
2.75	H	H	H	Me	F	Me	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.76	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
2.77	H	H	H	Me	H	Me	H	CH ₂	
2.78	H	H	H	Me	H	Br	H	O	
2.79	H	H	H	Me	H	Me	Me	-	
2.80	H	H	H	Me	H	Me	Me	CH ₂	
2.81	H	H	H	Me	H	Me	Me	O	
2.82	H	H	H	Me	Me	Me	Me	-	
2.83	H	H	H	Me	Me	Me	Me	CH ₂	
2.84	H	H	H	Me	Me	Me	Me	O	
2.85	H	H	H	H	H	n-Prop	H	-	
2.86	H	H	H	H	H	n-Prop	H	CH ₂	
2.87	H	H	H	H	H	n-Prop	H	O	
2.88	H	H	H	H	H	i-Prop	H	-	
2.89	H	H	H	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
2.90	H	H	H	H	H	i-Prop	H	O	
2.91	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
2.92	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
2.93	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
2.94	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
2.95	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
2.96	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
2.97	H	H	H	H	H	n-Bu	H	-	
2.98	H	H	H	H	H	n-Bu	H	CH ₂	
2.99	H	H	H	H	H	n-Bu	H	O	
2.100	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	-	
2.101	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	CH ₂	
2.102	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.103	H	H	H	H	H	OMe	H	-	
2.104	H	H	H	H	H	OMe	H	CH ₂	
2.105	H	H	H	H	H	OMe	H	O	
2.106	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
2.107	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH ₂	
2.108	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
2.109	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
2.110	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH ₂	
2.111	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
2.112	H	H	H	H	H	OEt	H	-	
2.113	H	H	H	H	H	OEt	H	CH ₂	
2.114	H	H	H	H	H	OEt	H	O	
2.115	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
2.116	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH ₂	
2.117	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
2.118	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
2.119	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH ₂	
2.120	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
2.121	H	H	H	H	H	CN	H	-	
2.122	H	H	H	H	H	CN	H	CH ₂	
2.123	H	H	H	H	H	CN	H	O	
2.124	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
2.125	H	H	Me	H	H	CN	H	CH ₂	
2.126	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
2.127	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	-	
2.128	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
2.129	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.130	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
2.131	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
2.132	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
2.133	H	H	H	H	H	C≡CH	H	-	
2.134	H	H	H	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
2.135	H	H	H	H	H	C≡CH	H	O	
2.136	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
2.137	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
2.138	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
2.139	H	H	H	H	H	F	H	-	Ref.
2.140	H	H	H	H	H	F	H	CH ₂	
2.141	H	H	H	H	H	F	H	O	
2.142	H	H	Me	H	H	F	H	-	
2.143	H	H	Me	H	H	F	H	CH ₂	
2.144	H	H	Me	H	H	F	H	O	
2.145	H	H	H	H	H	Cl	H	-	
2.146	H	H	H	H	H	Cl	H	CH ₂	
2.147	H	H	H	H	H	Cl	H	O	
2.148	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
2.149	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH ₂	
2.150	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
2.151	H	H	H	H	H	Br	H	-	
2.152	H	H	H	H	H	Br	H	CH ₂	
2.153	H	H	H	H	H	Br	H	O	
2.154	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
2.155	H	H	Me	H	H	Br	H	CH ₂	
2.156	H	H	Me	H	H	Br	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.157	H	H	H	H	H	I	H	-	
2.158	H	H	H	H	H	I	H	CH ₂	
2.159	H	H	H	H	H	I	H	O	
2.160	H	H	Me	H	H	I	H	-	
2.161	H	H	Me	H	H	I	H	CH ₂	
2.162	H	H	Me	H	H	I	H	O	
2.163	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	-	
2.164	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	CH ₂	
2.165	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	O	
2.166	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	-	
2.167	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	CH ₂	
2.168	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	O	
2.169	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
2.170	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH ₂	
2.171	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
2.172	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.173	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.174	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.175	Me	H	H	H	H	Me	H	-	
2.176	Me	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
2.177	Me	H	H	H	H	Me	H	O	
2.178	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
2.179	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.180	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
2.181	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.182	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.183	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
2.184	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	-	
2.185	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
2.186	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	O	
2.187	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.188	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.189	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.190	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	-	
2.191	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
2.192	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	O	
2.193	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.194	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.195	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.196	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.197	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.198	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.199	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	-	
2.200	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	CH ₂	
2.201	C(O)CF ₃	H	H	H	H	Me	H	O	
2.202	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.203	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
2.204	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.205	H	H	H	Me	H	H	H	O	
2.206	H	H	H	F	H	H	H	O	Ref.
2.207	H	H	H	H	H	t-Bu	H	-	

Referencias a compuestos (Ref.) en la Tabla 2:

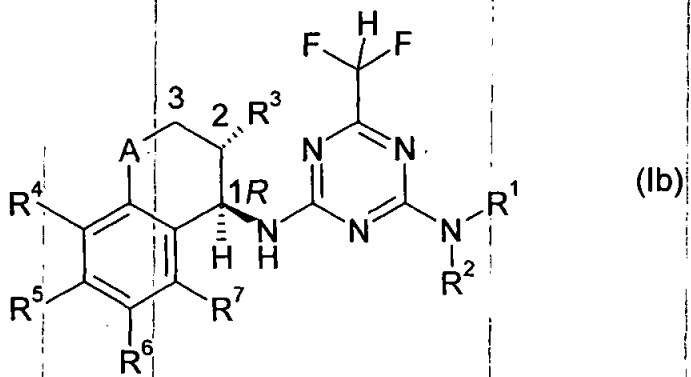
- Compuesto número 2.1:
- sólido, punto de fusión 181-182 °C
- Compuesto número 2.2:
- obtenido como un material ceroso
- 5 Compuesto número 2.3:
- sólido

(41)

Compuesto número 2.5: sólido, punto de fusión 101-102 °C
Compuesto número 2.25: sólido
Compuesto número 2.139: obtenido como un material ceroso
Compuesto número 2.206: sólido

5

Tabla 3: Compuestos de la fórmula (Ib) (compuestos ópticamente activos)



Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.1	H	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.2	H	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.3	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.4	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
3.5	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH ₂	
3.6	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
3.7	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
3.8	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH ₂	
3.9	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
3.10	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
3.11	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH ₂	
3.12	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
3.13	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
3.14	H	H	Me	H	H	Et	H	CH ₂	
3.15	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
3.16	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.17	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH ₂	
3.18	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
3.19	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
3.20	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH ₂	
3.21	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
3.22	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
3.23	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH ₂	
3.24	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
3.25	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
3.26	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH ₂	
3.27	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
3.28	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
3.29	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH ₂	
3.30	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
3.31	H	H	Et	H	H	Me	H	-	Ref.
3.32	H	H	Et	H	H	Me	H	CH ₂	
3.33	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
3.34	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
3.35	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH ₂	
3.36	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
3.37	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
3.38	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH ₂	
3.39	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
3.40	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
3.41	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH ₂	
3.42	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
3.43	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.44	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH ₂	
3.45	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
3.46	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
3.47	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH ₂	
3.48	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
3.49	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
3.50	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
3.51	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
3.52	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
3.53	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
3.54	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
3.55	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
3.56	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH ₂	
3.57	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
3.58	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
3.59	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH ₂	
3.60	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
3.61	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
3.62	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH ₂	
3.63	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
3.64	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
3.65	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH ₂	
3.66	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
3.67	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
3.68	H	H	Me	H	H	CN	H	CH ₂	
3.69	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
3.70	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.71	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
3.72	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
3.73	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
3.74	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
3.75	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
3.76	H	H	Me	H	H	F	H	-	
3.77	H	H	Me	H	H	F	H	CH ₂	
3.78	H	H	Me	H	H	F	H	O	
3.79	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
3.80	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH ₂	
3.81	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
3.82	H	H	Me	H	H	Br	H	-	Ref.
3.83	H	H	Me	H	H	Br	H	CH ₂	
3.84	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
3.85	H	H	Me	H	H	I	H	-	
3.86	H	H	Me	H	H	I	H	CH ₂	
3.87	H	H	Me	H	H	I	H	O	
3.88	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	-	
3.89	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	CH ₂	
3.90	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	O	
3.91	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	-	
3.92	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	CH ₂	
3.93	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CMe	H	O	
3.94	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
3.95	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH ₂	
3.96	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
3.97	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
3.98	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.99	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.100	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
3.101	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.102	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
3.103	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
3.104	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.105	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.106	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.107	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.108	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.109	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.110	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.111	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.112	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.113	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.114	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.115	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	-	
3.116	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
3.117	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.118	CHO	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.

Referencias a compuestos (Ref.) en la Tabla 3:

- 5
- Compuesto número 3.1:

Compuesto número 3.31:

Compuesto número 3.82:

Compuesto número 3.106:

Compuesto número 3.109:

Compuesto número 3.112:
- sólido, punto de fusión 132 °C

sólido, punto de fusión 112 °C

sólido

obtenido como un material ceroso

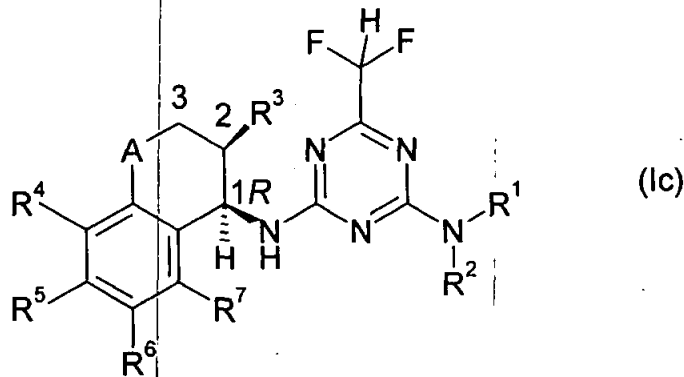
sólido, punto de fusión 66 °C

obtenido como un material ceroso

146

Compuesto número 3.118: obtenido como un material ceroso

Tabla 4: Compuestos de la fórmula (Ic) (compuestos ópticamente activos)



Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.1	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.2	H	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.3	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.4	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
4.5	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH ₂	
4.6	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
4.7	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
4.8	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH ₂	
4.9	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
4.10	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
4.11	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH ₂	
4.12	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
4.13	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
4.14	H	H	Me	H	H	Et	H	CH ₂	
4.15	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
4.16	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
4.17	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH ₂	
4.18	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
4.19	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.20	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH ₂	
4.21	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
4.22	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
4.23	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH ₂	
4.24	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
4.25	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
4.26	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH ₂	
4.27	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
4.28	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
4.29	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH ₂	
4.30	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
4.31	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
4.32	H	H	Et	H	H	Me	H	CH ₂	
4.33	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
4.34	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
4.35	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH ₂	
4.36	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
4.37	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
4.38	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH ₂	
4.39	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
4.40	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
4.41	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH ₂	
4.42	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
4.43	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
4.44	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH ₂	
4.45	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
4.46	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.47	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH ₂	
4.48	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
4.49	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
4.50	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
4.51	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
4.52	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
4.53	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH ₂	
4.54	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
4.55	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
4.56	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH ₂	
4.57	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
4.58	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
4.59	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH ₂	
4.60	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
4.61	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
4.62	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH ₂	
4.63	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
4.64	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
4.65	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH ₂	
4.66	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
4.67	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
4.68	H	H	Me	H	H	CN	H	CH ₂	
4.69	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
4.70	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
4.71	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH ₂	
4.72	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
4.73	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	

149

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.74	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH ₂	
4.75	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
4.76	H	H	Me	H	H	F	H	-	
4.77	H	H	Me	H	H	F	H	CH ₂	
4.78	H	H	Me	H	H	F	H	O	
4.79	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
4.80	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH ₂	
4.81	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
4.82	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
4.83	H	H	Me	H	H	Br	H	CH ₂	
4.84	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
4.85	H	H	Me	H	H	I	H	-	
4.86	H	H	Me	H	H	I	H	CH ₂	
4.87	H	H	Me	H	H	I	H	O	
4.88	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	-	
4.89	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	CH ₂	
4.90	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	H	Me	H	O	
4.91	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	-	
4.92	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	CH ₂	
4.93	H	H	Me	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	O	
4.94	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
4.95	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH ₂	
4.96	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
4.97	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.98	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.99	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.100	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	

Cpd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	A	Ref.
4.101	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.102	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
4.103	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.104	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.105	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.106	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.107	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.108	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.109	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.110	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.111	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.112	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.113	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.114	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.115	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.116	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	CH ₂	
4.117	C(O)CF ₃	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.118	CHO	H	Me	H	H	Me	H	-	

De acuerdo con una característica adicional del presente invento, se proporciona el uso como un herbicida o como un regulador del crecimiento de las plantas, caracterizado porque el compuesto de la fórmula (I) o una sal del mismo se aplica en una cantidad efectiva para la represión de plantas dañinas (malas hierbas) o para regular el crecimiento de las plantas en un lugar (locus) de las plantas. Para este fin, el mencionado compuesto se usa normalmente en la forma de una composición herbicida (es decir, en asociación con diluyentes o vehículos compatibles y/o agentes activos superficialmente adecuados para su uso en composiciones herbicidas), por ejemplo como se describen aquí en lo sucesivo.

Por aplicación al "lugar (locus) de las plantas" se entiende la aplicación, por ejemplo, a plantas, partes de plantas o a la zona en la que las plantas están creciendo o han de

crecer, tal como a la tierra, así como a las semillas, plántulas emergentes, raíces, tallos, hojas u otras partes de las plantas.

Los compuestos de la fórmula (I) y sus sales, todos denominados aquí en lo sucesivo como compuestos de la fórmula (I), tienen una excelente actividad herbicida frente a una amplia gama de plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas económicamente importantes. Los compuestos de la fórmula (I) también actúan eficazmente sobre malas hierbas perennes que producen brotes a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos perennes y que son difíciles de reprimir. En este contexto, las sustancias se pueden aplicar antes de plantar, antes del brote o después del brote.

Específicamente, se pueden mencionar ejemplos de algunos representantes de la flora de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas que se pueden reprimir mediante los compuestos de la fórmula (I), no siendo la enumeración ninguna restricción a ciertas especies.

Entre las especies de malas hierbas monocotiledóneas, aquellas sobre las que las sustancias activas actúan eficazmente son, por ejemplo, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachicaria, Bromus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Festuca, Fimbristylis, Ischaemum, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sphenoclea y especies de Cyperus del grupo de las anuales y, entre las especies perennes, Agropyron, Cynodon, Imperata y Sorghum y también especies de Cyperus perennes.

En el caso de especies de malas hierbas dicotiledóneas, el espectro de acción se extiende a especies tales como, por ejemplo, Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon y Sida, entre las anuales, y Convolvulus, Cirsium, Rumex y Artemisia en el caso de las malas hierbas perennes.

La acción herbicida también se logra en el caso de plantas dañinas dicotiledóneas, tales como Ambrosia, Anthemis, Carduus, Centaurea, Chenopodium, Datura, Emex, Galeopsis, Galinsoga, Kochia, Lepidium, Lindernia, Papaver, Portulaca, Polygonum, Ranunculus, Rorippa, Rotala, Seneceio, Sesbania, Solanum, Sonchus, Taraxacum, Trifolium, Urtica y Xanthium.

Las plantas dañinas que aparecen en las condiciones de cultivo específicas del arroz, tales como, por ejemplo, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus y Cyperus, también son bien reprimidas por las sustancias activas de acuerdo con el invento.

Si los compuestos de acuerdo con el invento se aplican a la superficie del suelo antes de la germinación (antes del brote de las malas hierbas), entonces se evita completamente que broten las plántulas de las malas hierbas, o las malas hierbas crecen hasta que hayan alcanzado la etapa de cotiledones, pero entonces su

5 crecimiento se detiene, y, finalmente, después de que han transcurrido de tres a cuatro semanas, mueren completamente.

Cuando las sustancias activas se aplican después del brote a las partes verdes de las plantas, el crecimiento, de igual manera, se detiene drásticamente en un período de tiempo muy corto después del tratamiento, y las plantas de malas hierbas permanecen

10 en la etapa de desarrollo en el momento de la aplicación, o mueren completamente tras un cierto período de tiempo, de forma que de esta manera se elimina la competencia con las malas hierbas, lo que es dañino para las plantas cultivadas útiles, en una etapa muy temprana y de una manera sostenida.

15 Aunque los compuestos de acuerdo con el invento tienen una excelente actividad herbicida frente a malas hierbas mono- y dicotiledóneas, algunas plantas cultivadas útiles económicamente importantes, tales como, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, tritical, arroz, maíz, remolacha azucarera, colza de semillas oleaginosas, algodón o habas de soja (particularmente trigo, cebada, arroz o maíz), son dañadas solamente

20 en un grado insignificante o no lo son en absoluto, si se aplica una dosis apropiada. Por estas razones, los presentes compuestos son, en algunos casos, adecuados para la represión selectiva de una vegetación indeseada en sitios de plantas agrícolamente útiles o en sitios de plantas ornamentales.

25 La actividad permite emplear los compuestos como ingredientes activos herbicidas efectivos antes y después del brote para reprimir malas hierbas de hoja ancha y malas hierbas de césped en una dosis relativamente baja, como un herbicida selectivo en algunos cultivos de plantas útiles (preferiblemente antes del brote de las malas hierbas en muchos casos). Alternativamente, los compuestos se pueden usar efectivamente

30 en cierta dosis mayor para la represión de una amplia gama de malas hierbas dicotiledóneas y malas hierbas monocotiledóneas en cultivos de plantaciones o en campos sin cultivar y, por medio de técnicas de aplicación específicas, también para el tratamiento entre hileras en cultivos en hileras agrícolas, tales como los de maíz, algodón y similares.

35 Las composiciones de acuerdo con el invento se pueden usar para reprimir selectivamente plantas dañinas anuales y perennes en cultivos de plantaciones tales

- como palma oleífera, palma de coco, nueces (por ejemplo almendras, avellanas, nuez de nogal, macadán), bayas, cítricos (por ejemplo naranja, limón, mandarina), bananas, caña de azúcar, árbol de Navidad, eucalipto, árbol de caucho (de la India), piñas, algodón, café, cacao y similares, así como en la producción de frutas (p.ej. fruta de
- 5 pomo tal como manzana, pera, cereza, mango, kivi) y en la viticultura. Igualmente, las combinaciones de acuerdo con el invento se pueden emplear en la producción arable de plantas cultivadas usando el método de sin labranza (no-till), o de labranza nula (zero-till) o para el tratamiento después de la cosecha ("barbecho químico").
- 10 Otro objeto del invento es de este modo la represión selectiva de malas hierbas en cultivos de plantaciones aplicando los compuestos de acuerdo con el invento como herbicidas.
- Alternativamente, éstos se pueden usar como herbicidas muy eficaces de una manera
- 15 no selectiva en caminos, espacios abiertos y sitios industriales y similares, para mantener a estas zonas libres de vegetación indeseable.
- Las composiciones herbicidas de acuerdo con el invento se distinguen por una acción herbicida a largo plazo con un comienzo rápido.
- 20 Además, las sustancias de acuerdo con el invento tienen sobresalientes propiedades reguladoras del crecimiento en el caso de plantas cultivadas. Ellas intervienen en el metabolismo de las plantas en el sentido de regularlo, y por consiguiente se pueden emplear para la influencia de una forma deliberada sobre los constituyentes de las
- 25 plantas y para facilitar la cosecha, tal como, por ejemplo, por provocación de una desecación y un crecimiento sofocado. Además, son apropiadas también para la represión y la inhibición generales de un crecimiento vegetativo indeseado, sin aniquilar al mismo tiempo a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un importante cometido en muchos cultivos de plantas monocotiledóneas
- 30 y dicotiledóneas, puesto que de esta manera se puede disminuir, o impedir por completo, el tumbamiento.
- Los compuestos de la fórmula (I) son herbicidas muy activos entre la clase de las 2,4-diamino-1,3,5-triazinas sustituidas junto al anillo de triazina con un radical
- 35 (hetero)cicloalquilo condensado con benzo y se pueden usar para la represión de una gama de malas hierbas dañinas. Los compuestos tienen un efecto sobre la biosíntesis de celulosa en plantas y por lo tanto sobre la formación de paredes celulares de

plantas. Ellos poseen sorprendentemente una eficacia herbicida más potente que la de compuestos conocidos estructuralmente próximos de dicha clase.

Debido a sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear también para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por ingeniería genética, conocidas, o de plantas modificadas por ingeniería genética, que todavía se hayan de desarrollar. Por regla general, las plantas transgénicas se distinguen por particulares propiedades ventajosas, por ejemplo por resistencias frente a determinados plaguicidas, principalmente a determinados herbicidas, resistencias frente a enfermedades de plantas o a agentes patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos, o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades particulares conciernen por ejemplo al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, las propiedades de almacenamiento, la composición y los constituyentes específicos. Así, se conocen plantas transgénicas cuyo contenido de almidón ha aumentado o en las que se ha alterado la calidad del almidón, o en las que el material cosechado tiene un diferente espectro de ácidos grasos.

Los compuestos de la fórmula (I) se emplean preferiblemente en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, sorgo y mijo, arroz, mandioca y maíz, o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza de semillas oleaginosas, patatas, tomates, guisantes y otras hortalizas y legumbres.

De modo preferido, los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear como herbicidas en cultivos de plantas útiles, que son resistentes o han sido hechas resistentes por medio de la ingeniería genética frente a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

Vías tradicionales para la generación de nuevas plantas, que en comparación con las plantas existentes presentan propiedades modificadas, consisten, por ejemplo, en procedimientos clásicos de cultivación y en la generación de mutantes. Sin embargo, también es posible generar nuevas plantas con características alteradas con ayuda de métodos de ingeniería genética (véanse, por ejemplo, los documentos de solicitudes de patentes europeas EP-A-0221044, EP-A-0131624). Por ejemplo, se han descrito varios casos de

- modificaciones por ingeniería genética de plantas cultivadas, con la finalidad de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, los documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- plantas cultivadas transgénicas, que son resistentes frente a determinados herbicidas del tipo de glufosinato (compárense, por ejemplo, los documentos EP-A-0242236, EP-A-242246) o del tipo de glifosato (documento WO 92/00377) o del tipo de las sulfonil-ureas (documentos EP-A-0257993, documento de patente de los EE.UU. US-A-5013659),
- plantas cultivadas transgénicas, por ejemplo de algodón, que son capaces de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas de Bt), que hacen que las plantas se vuelvan resistentes contra plagas específicas (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259),
- plantas cultivadas transgénicas cuyo espectro de ácidos grasos se ha modificado (documento WO 91/13972).

15

Un gran número de técnicas en biología molecular, por medio de las que se pueden generar nuevas plantas transgénicas con características alteradas, son conocidas en principio; véanse, por ejemplo, las citas de Sambrook y colaboradores, 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual* (Clonación molecular, un manual de laboratorio), 2ª edición, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o de Winnacker "Gene und Klone" [Genes y clones], VCH Weinheim, 2ª edición, 1996, o de Christou, "Trends in Plant Science" [Tendencias en la ciencia de las plantas] 1 (1996) 423-431).

20

- 25 Con el fin de realizar tales manipulaciones por ingeniería genética, se pueden introducir en plásmidos moléculas de ácidos nucleicos, que permiten una mutagénesis o un cambio de las secuencias por medio de recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de los procedimientos clásicos antes mencionados, es posible, por ejemplo, llevar a cabo intercambios de bases, eliminar subsecuencias o añadir
- 30 secuencias naturales o sintéticas. Para conectar los fragmentos de ADN unos con otros, se pueden adosar adaptadores o engarzadores a los fragmentos.

35

Por ejemplo, se pueden generar células de plantas con una actividad disminuida de un producto génico expresando, por lo menos, un correspondiente ARN antisentido, un ARN del mismo sentido para conseguir un efecto de supresión conjunta, o expresando por lo menos una ribozima de construcción apropiada, que disocia específicamente transcritos del producto génico antes mencionado.

Con esta finalidad es posible hacer uso, por una parte, de moléculas de ADN que abarcan la secuencia codificadora entera de un producto génico, inclusive cualesquiera secuencias flanqueadoras que puedan estar presentes, y por otra parte, 5 moléculas de ADN que abarcan solamente partes de la secuencia codificadora, pero estas partes deben de ser lo suficientemente largas como para producir, en las células, un efecto antisentido. También se puede hacer uso de secuencias de ADN, que presentan un alto grado de homología con respecto a las secuencias codificadoras de un producto génico, pero que no son completamente idénticas.

10

Cuando moléculas de ácidos nucleicos se expresan en plantas, la proteína que se ha sintetizado puede estar localizada en cualquier compartimiento deseado de la célula vegetal. Sin embargo, con el fin de conseguir la localización en un compartimiento determinado es posible, por ejemplo, enlazar la región codificadora con secuencias de 15 ADN, que garantizan la localización en un compartimiento particular. Tales secuencias son conocidas para un experto en la especialidad (véanse, por ejemplo, las citas de Braun y colaboradores, EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter y colaboradores, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald y colaboradores, Plant J. 1 (1991) 95-106).

20

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar por técnicas conocidas para dar plantas completas. En principio, las plantas transgénicas pueden ser plantas de cualquier especie vegetal deseada, es decir plantas tanto monocotiledóneas como también dicotiledóneas.

25

Esto permite que se obtengan plantas transgénicas, que exhiben características alteradas de sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o por medio de una expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= ajenos).

30

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear preferiblemente en cultivos de plantas transgénicas que son resistentes a herbicidas del conjunto de las sulfonil-ureas, imidazolinonas, glufosinato-amonio o glifosato-isopropilamonio o inhibidores de HPPD (el inhibidor de p-hidroxifenil piruvato dioxigenasa, que finalmente afecta a la 35 biosíntesis de carotenoides en plantas) y sustancias activas análogas.

157

- Cuando los compuestos de la fórmula (I) se usan en cultivos transgénicos, se encuentran con frecuencia efectos, distintos de los efectos herbicidas que se pueden observar en otros cultivos, que son específicos para la aplicación en el cultivo transgénico particular, por ejemplo un espectro alterado o ampliado específicamente de malas hierbas, que se pueden reprimir, regímenes alterados de aplicación que se pueden emplear para la aplicación, de modo preferido una buena aptitud para la combinación con los herbicidas, frente a los que es resistente la planta transgénica, y un efecto sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas cultivadas transgénicas
- 5
- 10 Por lo tanto, el invento también se refiere al uso de los compuestos de la fórmula (I) como herbicidas para reprimir plantas dañinas en plantas cultivadas transgénicas.

- El invento se refiere también a un método de reprimir una vegetación indeseable que comprende aplicar uno o más herbicidas de fórmula (I) conjuntamente con uno o más otros plaguicidas, preferiblemente otros herbicidas, y opcionalmente agentes coadyuvantes de formulación, tales como un agente tensioactivo, a las plantas dañinas, a partes de estas plantas o a la zona sometida a cultivación.
- 15

- El uso de acuerdo con el invento para reprimir plantas dañinas o para regular el crecimiento de las plantas, también incluye el caso en el que los compuestos de la fórmula (I) solamente se forman en la planta o en el suelo a partir de un precursor ("profármaco") después de su aplicación a la planta.
- 20

- Los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear en las formulaciones convencionales como polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones proyectables, polvos o granulados. Por lo tanto, el invento también se refiere a composiciones herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, que comprenden compuestos de la fórmula (I).
- 25

- 30 De acuerdo con una característica adicional del presente invento, se proporciona una composición herbicida o reguladora del crecimiento de las plantas, que comprende una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, o una sal agricolamente aceptable del mismo, en asociación con, y preferiblemente disperso homogéneamente en, uno o más diluyentes o soportes compatibles y/o agentes con actividad superficial agricolamente aceptables [es decir,
- 35 diluyentes o vehículos y/o agentes con actividad superficial del tipo generalmente aceptado en la técnica como adecuados para su uso en composiciones herbicidas y

que son compatibles con los compuestos del invento]. La expresión "disperso homogéneamente" se usa para incluir composiciones en las que los compuestos de la fórmula (I) se disuelven en otros componentes. La expresión "composiciones herbicidas" se usa en un sentido amplio para incluir no solamente composiciones que
5 están listas para su uso como herbicidas, sino también concentrados que se deben diluir antes del uso (incluyendo mezclas en depósito).

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular de diferentes modos, dependiendo de cuáles sean los parámetros biológicos y/o químico-físicos que estén
10 preestablecidos. Ejemplos de posibles formulaciones que son apropiados son: polvos humectables (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), tales como emulsiones de los tipos de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones atomizables, concentrados para suspender (SC), dispersiones sobre la base de aceites o de agua, soluciones
15 miscibles con aceites, suspensiones para encapsular (CS), agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes de semillas, granulados para la aplicación por esparcimiento y sobre el suelo, granulados (GR) en forma de microgranulados o granulados formados por atomización, extensión y adsorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles en agua en agua (SG), formulaciones ULV (de
20 volumen ultra-bajo), microcápsulas y ceras.

Estos tipos individuales de formulaciones son conocidos en principio y se describen por ejemplo en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser, Munich, 4ª edición de 1986; Wade
25 van Valkenburg, "Pesticide Formulations" (Formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, Londres.

Los necesarios agentes coadyuvantes para formulación, tales como materiales inertes,
30 agentes tensioactivos, disolventes y otros materiales aditivos, son asimismo conocidos y se describen por ejemplo en las obras de: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers" (Manual de diluyentes y vehículos para polvos finos insecticidas), 2ª edición, Darland Books, Caldwell N. J.; H.v. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry" (Introducción a la química de los coloides de arcillas), 2ª
35 edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide" (Guía de disolventes), 2ª edición, Interscience, N.Y. 1963; "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anual de detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley

- y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents" (Enciclopedia de agentes tensioactivos), Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (Aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

Basándose en estas formulaciones, es también posible preparar combinaciones con otras sustancias activas como plaguicidas tales como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, y con antidotos, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en la forma de una mezcla presta para el uso (readymix) o una mezcla en depósito (tank mix).

Los polvos humectables son formulaciones que son dispersables uniformemente en agua y que, junto a los compuestos de la fórmula (I), comprenden también agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (agentes humectantes, agentes dispersantes), por ejemplo alquilfenoles poli(oxietilados), alcoholes grasos poli(oxietilados), aminas grasas poli(oxietiladas), (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfatos, alcano-sulfonatos, alquil-benceno-sulfonatos, un lignosulfonato de sodio, un 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, un dibutilnaftaleno-sulfonato de sodio o también un oleoil-metil-taurinato de sodio, además de un diluyente o una sustancia inerte. Para preparar los polvos humectables, los compuestos de la fórmula (I) se muelen finamente, por ejemplo, en usuales equipos, tales como molinos de martillos, molinos de soplante y molinos de chorros de aire, y concomitantemente o a continuación se mezclan con los agentes auxiliares de formulación.

Los concentrados emulsionables se preparan, por ejemplo, disolviendo los compuestos de la fórmula (I) en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetil-formamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de punto de ebullición más alto, o mezclas de éstos, con adición de uno o varios agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Emulsionantes que se pueden usar son, por ejemplo: sales de calcio de ácidos alquil-aril-sulfónicos, tales como dodecil-benceno-sulfonato de calcio, o emulsionantes no iónicos, tales como ésteres de poliglicoles con ácidos grasos, alquil-aril-poliglicol-éteres, (alcohol graso)-poliglicol-éteres, condensados de óxido de propileno y óxido de etileno, alquil-poliéteres, ésteres de sorbitán, tales como ésteres con ácidos grasos de sorbitán o poli(oxietilen)-ésteres de sorbitán, tales como por ejemplo poli(oxietilen)-ésteres con ácidos grasos de sorbitán.

Los agentes para espolvorear se obtienen triturando la sustancia activa con sustancias sólidas finamente divididas, por ejemplo talco o arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

5

Los concentrados para suspender pueden estar basados en agua o en un aceite. Éstos se pueden preparar por ejemplo triturando en húmedo mediante molinos de perlas comercialmente disponibles, y si es apropiado con adición de agentes tensioactivos, tales como los que se han mencionado por ejemplo en los casos de los otros tipos de formulaciones.

10

Las emulsiones, por ejemplo del tipo de aceite en agua (EW), se pueden preparar por ejemplo mediante agitadores, molinos de coloides y/o mezcladores estáticos, mediando utilización de disolventes orgánicos acuosos y, si es apropiado, de agentes tensioactivos, tales como los que ya se han mencionado por ejemplo en los casos de los otros tipos de formulaciones.

15

Los granulados se pueden producir o bien proyectando los compuestos de la fórmula (I) sobre un material inerte granulado, capaz de adsorción, o aplicando concentrados de sustancias activas mediante aglutinantes, por ejemplo un poli(alcohol vinílico), un poli(acrilato de sodio) o alternativamente aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte, tales como arena, caolinitas, o de un material inerte granulado. También se pueden granular sustancias activas apropiadas de la manera que es usual para la producción de granallas de agentes fertilizantes, en caso deseado en una mezcla con agentes fertilizantes.

20

25

Los granulados dispersables en agua se preparan, por regla general, por los procedimientos usuales, tales como desecación por atomización, granulación en lecho fluidizado, granulación en bandejas, mezcla con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin ningún material inerte sólido. Para preparar granulados en bandejas, en lecho fluidizado, en extrusor y por proyección, véanse, por ejemplo, los procedimientos expuestos en las obras "Spray-Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration" (Aglomeración), Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook" (Manual del ingeniero químico de Perry), 5ª edición, McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

30

35

- Para más detalles acerca de la formulación de productos para la protección de plantas cultivadas, véanse por ejemplo las obras de G.C. Klingman, "Weed Control as a Science" (Represión de malas hierbas como ciencia), John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook" (Manual de la represión de malas hierbas), 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

- Por regla general, las formulaciones agroquímicas comprenden de 0,1 a 99 % en peso, en particular de 0,1 a 95 % en peso, de compuestos de la fórmula (I).
- 10 La concentración de compuestos de la fórmula (I) en polvos humectables es, por ejemplo, de aproximadamente 10 a 90 % en peso, estando compuesto el resto hasta 100 % en peso de usuales constituyentes de formulaciones. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración de compuestos de la fórmula (I) puede ser de aproximadamente 1 a 90, de modo preferido de 5 a 80 % en peso. Las
- 15 formulaciones en forma de polvos finos contienen de 1 a 30 % en peso de compuestos de la fórmula (I), de modo preferido en la mayor parte de los casos, de 5 a 20 % en peso de compuestos de la fórmula (I), mientras que las soluciones atomizables comprenden de aproximadamente 0,05 a 80, de modo preferido de 2 a 50 % en peso de compuestos de la fórmula (I). En el caso de granulados dispersables en agua, el
- 20 contenido de compuestos de la fórmula (I) depende en parte de si el compuesto activo se presenta en un estado líquido o sólido y de cuáles sean los agentes auxiliares de granulación, materiales de carga y relleno y similares, que se utilicen. Los granulados dispersables en agua, por ejemplo, comprenden entre 1 y 95 % en peso, de modo preferido entre 10 y 80 % en peso, de una sustancia activa.

- 25 Además, las mencionadas formulaciones de compuestos de la fórmula (I) comprenden, si es apropiado, los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes, agentes protectores frente a las heladas, disolventes, materiales de carga y relleno, soportes, colorantes, antiespumantes,
- 30 inhibidores de la evaporación, reguladores del pH y de la viscosidad, que sean convencionales en cada caso.

- Los compuestos de la fórmula (I) o sus sales se pueden emplear como tales o en forma de sus preparaciones (formulaciones) como combinaciones con otras sustancias
- 35 activas como plaguicidas, tales como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, fungicidas, antídotos, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo como una mezcla previa o como mezclas en depósito.

Los componentes que se pueden emplear para las sustancias activas de acuerdo con la invención en formulaciones mixtas o en una mezcla en depósito pueden proceder de clases estructurales enteramente diferentes y mecanismos de acción enteramente diferentes, por ejemplo, compuestos activos conocidos que se basan en una inhibición de, por ejemplo, acetolactato sintasa, acetil-coenzima A carboxilasa, PS I, PS II, HPPDO, fitoeno desaturasa, protoporfirinógeno oxidasa, glutamina sintetasa, la biosíntesis de celulosa, 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintetasa. Tales compuestos y también otros compuestos que se pueden emplear, cuyo mecanismo de acción es en un cierto grado desconocido o diferente, son descritos, por ejemplo, en el manual "The Pesticide Manual" [Manual de los plaguicidas], 14ª edición de 2006 o ediciones anteriores, The British Crop Protection Council (la abreviatura es aquí "PM"), y en el correspondiente e-Pesticide Manual [e-manual de los plaguicidas], versión 4 (2006), o versiones anteriores, o también nombres comerciales y nombres comunes a los que se hace referencia en el "The Compendium of Pesticide Common Names" [El compendio de nombres comunes de plaguicidas] (que se pueden buscar en el Internet) y en la bibliografía aquí citada. Los herbicidas y los reguladores del crecimiento de las plantas, que se mencionan aquí seguidamente por vía de ejemplos, y que en cada caso son referidos por su nombre común de compuesto activo normalizado de acuerdo con la Organización Internacional para Normalización ("International Organization for Standardization" (ISO), o con el nombre químico, o el número de código:

acetocloro, acibenzolar-S-metilo, acifluorfen(-sodio), aclonifeno, AD-67, AKH 7088, es decir [[[ácido 1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitrofenil]-2-metoxietiliden]-amino]-oxi]-acético y su éster metílico, alacloro, aloxidim(-sodio), ametrin, amicarbazona, amidocloro, amidosulfurón, aminopirialida, amitrol, AMS, es decir sulfamato de amonio, ancimidol; anilofos; asulam; atrazina; aviglicine; azafenidina, azimsulfurón (DPX-A8947); aziprotrín; barban; BAS 516 H, es decir 5-fluoro-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; beflubutamida, benazolina(-etilo); bencarbazona; benfluralina; benfuresato; benoxacor; bensulfurón(-metilo); bensulida; bentazona(-sodio); benzofendizona; benzobiciclón, benzofenap; benzofluoro; benzoilprop(-etilo); benzotiazurón; bialafos (bilanafos); bifenox; bispiribaco(-sodio), borax; bromacil; bromobutida; bromofenoxima; bromoxinil; bromurón; buminafos; busoxinona; butacloro; butafenacilo, butamifos, butenacloro, butidazol, butralina, butroxidim, butilato, cafenstrol (CH-900), carbetamida, carfentrazona(-etilo), caloxidim, CDAA, es decir 2-cloro-N,N-di-2-propenilacetamida, CDEC, es decir dietil-ditiocarbamato de 2-cloro-alilo,

- clometoxifeno, cloramben, clorazifop-butilo, clorobromurón, clorobufam, clorofenaco, clorofenprop, cloroflurecol(-metilo), cloroflurenol(-metilo), cloridazona, clorimurón (-etilo), cloromequat(-cloruro), cloronitrofenol, clorotolurón, cloroxurón, cloroprofam, clorosulfurón, clortal-dimetilo, clorotiamida, clorotolurón, cinidón(-metilo y -etilo),
- 5 cinmetilina, cinosulfurón, cletodim, clefoxidim, clodinafop y sus derivados ésteres (por ejemplo clodinafop-propargilo), clofencet, clomazona, clomeprop, cloprop, cloproxidim, clopiralida, clopirasulfurón(-metilo), cloquintocet(-metilo), cloransulam(-metilo), cumilurón (JC 940), cianamida, cianazina, cicloato, ciclosulfamurón (AC 104), cicloxidim, ciclurón, cihalofof y sus derivados ésteres (p.ej. el éster butílico, DEH-112),
- 10 ciperquat, ciprazina, ciprazol, ciprosulfamida, daimurón, 2,4-D, dalapon, daminozida, dazomet, n-decanol, dazomet, desmedifam, desmetrin, di-alato, dicamba, diclobenil, dicloromida, dicloroprop(-P), diclofop y sus ésteres tales como diclofop-metilo, diclofop-P(-metilo), diclosulam, dietatil(-etilo), difenoxurón, difenzoquat(-metilsulfato), diflufenican, diflufenzopir, dimefurón, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrin,
- 15 dimetazona, dimetenamida (SAN-582H), dimetenamida(-P), ácido dimetilarsínico, dimetipina, dimexiflam, dimetrasulfurón, dinitramina, dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrin, sales de diquat, ditiopir, diurón, DNOC, eglinazina-etilo, EL 77, es decir 5-ciano-1-(1,1-dimetiletil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, endotal, epoprodan, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón-metilo, etefon, etidimurón, etiozina,
- 20 etofumesato, etoxifeno y sus ésteres (p.ej. el éster etílico, HC-252), etoxisulfurón, etobenzanida (HW 52), F5231, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoropropil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]-etano-sulfonamida, fenclofop (-etilo), fenclofina, fenoprop, fenoxan, fenoxaprop y fenoxaprop-P y sus ésteres, por ejemplo fenoxaprop-P-etilo y fenoxaprop-etilo, fenoxidim, fentrazamida, sulfato ferroso, fenurón,
- 25 flamprop(-metilo o -isopropilo o -isopropilo-L), flamprop-M(-metilo o -isopropilo), flazasulfurón, florasulam, fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, por ejemplo fluazifop-butilo y fluazifop-P-butilo, fluazolato, flucarbazona(-sodio), flucetosulfurón, fluclofuralina, flufenacet (FOE 5043, también conocido como flutiamida), flufenpir(-etilo), flumetralina, flumetsulam, flumeturón, flumicloraco(-pentilo), flumioxazina (S-482), flumipropin,
- 30 fluometurón, fluorocloridona, fluorodifeno, fluoroglicofeno(-etilo), flupoxam (KNW-739), flupropacil (UBIC-4243), flupropanoato, fluproanato, flupirsulfurón(-metilo, o -sodio), flurazol, flurenol(-butilo), fluridona, flurocloridona, fluroxipir(-metilo), flurprimidol, flurtamona, flutiacet(-metilo), flutiamide (también conocida como flufenacet), fomesafeno, foramsulfurón, fosamina, furilazol (MON 13900), furiloxifeno, ácido
- 35 giberílico, glufosinato(-amonio), glifosato(-isopropilamonio), halosafeno, halosulfurón (-metilo), haloxifop y sus ésteres, haloxifop-P (= R-haloxifop) y sus ésteres, HC-252 (difetil éter), hexazinona, imazametabenz(-metilo), imazametapir, imazamox,

imazapic, imazapir, imazaquin y sus sales tales como las sales de amonio, imazetametapir, imazetapir, imazosulfurón, inabenfida, indanofan, ácido indol-3-acético, ácido 4-indol-3-il-butírico, yodosulfurón(-metil)(-sodio), ioxinil, isocarbamida, isopropalina, isoproturón, isourón, isoxaben, isoxaclortol, isoxadifeno(-etilo), isoxaflutol, isoxapirifop, karbutilato, lactofeno, lenacil, linurón, MCPA, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop(-P), mefenacet, mefenpir(-dietilo), mefluidida, mepiquat(-cloruro), mesosulfurón(-metilo), mesotriona, metam, metamifop, metamitron, metazacloro, metabenzotiazurón, metazol, metoxifenona, ácido metilarsónico, metil-ciclopropeno, metildimron, isotiocianato de metilo, metabenzotiazurón, metobromurón, (S-)metolacloro, metosulam (XRD 511), metoxurón, metribuzina, metsulfurón-metilo, MK-616, molinato, monalida, dihidrógenosulfato de monocarbamida, monolinurón, monurón, MT 128, es decir 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-5-metil-N-fenil-3-piridazinamina, MT 5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metiletil)-fenil]-2-metilpentanamida, naproanilida, napropamida, naptalam, NC 310, es decir 4-(2,4-diclorobenzoil)-1-metil-5-benciloxipirazol, neburón, nicosulfurón, nipiraclofeno, nitalina, nitrofeno, nitrofluorfeno, mezcla de nitrofenolatos, ácido nonanoico, norflurazona, orbencarb, ortosulfamurón, oxabetrinil, oryzalina, oxadiargilo (RP-020630), oxadiazona, oxasulfurón, oxaziclomefona, oxifluorfeno, paclobutrazol, paraquat(-dicloruro), pebulato, ácido pelargónico, pendimetalina, penoxulam, pentaclorofenol, pentanocloro, pentoxazona, perfluidona, petoxamida, fenisofam, fenmedifam, picloram, picolinafeno, pinoxaden, piperofos, piributicarb, pirifenop-butilo, pretilacloro, primisulfurón(-metilo), probenazol, procarbazona(-sodio), prociazina, prodiamina, profluazol, profluralina, profoxidim, prohexadiona(-calcio), prohidrojasmona, proglinazina(-etilo), prometon, prometrin, propacloro, propanil, propaquizafop, propazina, profam, propisocloro, propoxicarbazona(-sodio), dihidrojasmonato de n-propilo, propizamida, prosulfalina, prosulfocarb, prosulfurón (CGA-152005), prinacloro, piraclonil, piraflufeno(-etilo), pirasulfotol, pirazolinato, pirazona, pirazosulfurón(-etilo), pirazoxifeno, piribenzoxima, piributicarb, piridafol, piridato, piriftalida, piriminobaco(-metilo), pirimisulfan, piritiobaco(-sodio) (KIH-2031), piroxasulfona, piroxofop y sus ésteres (p.ej. el éster propargílico), proxulam, quincloraco, quinmeraco, quinoclamina, quinofof y sus derivados ésteres, quizalofop y quizalofop-P y sus derivados ésteres por ejemplo quizalofop-etilo, quizalofop-P-tefurilo y -etilo, renridurón, rimsulfurón (DPX-E 9636), S 275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propinilo)-fenil]-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol, sebumeton, setoxidim, sidurón, simazina, simetrin, sintofeno, SN 106279, es decir ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico y su éster metílico, sulcotriona, sulfentrazona (FMC-97285, F-6285), sulfazurón, sulfometurón(-metilo), sulfosato (ICI-A0224), sulfosulfurón, TCA, tebutam (GCP-5544), tebutiurón, tecnaceno,

tembotriona, tefuritriona, tepraloxidim, terbacil, terbucarb, terbucloro, terbumeton, terbutilazina, terbutrin, TFH 450, es decir N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metilfenil)-sulfonil]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida, tenilcloro (NSK-850), tiafluamida, tiazaflurón, tiazopir (Mon-13200), tidiazimina (SN-24085), tidiazurón, tienocarbazona, 5 tifensulfurón(-metilo), tiobencarb, Ti 35, tiocarbazil, topramezona, tralkoxidim, tri-alato, triasulfurón, triaziflam, triazofenamida, tribenurón(-metilo), ácido 2,3,6-triclorobenzoico (2,3,6-TBA), triclopir, tridifano, trietazina, trifloxisulfurón(-sodio), trifluralina, triflusulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, DPX-66037), trimeturón, trinexapac, 10 tritosulfurón, tsitodef, uniconazol, vernolato, WL 110547, es decir 5-fenoxi-1-[3-(trifluorometil)-fenil]-1H-tetrazol, UBH-509, D-489, LS 82-556, KPP-300, NC-324, NC-330, KH-218, DPX-N8189, SC-0774, DOWCO-535, DK-8910, V-53482, PP-600, MBH-001, KIH-9201, ET-751, KIH-6127, KIH-2023, KIH-485 y KIH-5996.

El hecho de reprimir selectivamente plantas dañinas es de particular interés en cultivos 15 de plantas útiles y ornamentales. Incluso aunque los compuestos (I) ya exhiben una selectividad desde muy buena a suficiente en muchos cultivos, es posible, en principio, que aparezcan síntomas de fitotoxicidad en las plantas cultivadas en algunos cultivos y especialmente también en el caso de mezclas con otros herbicidas que son menos selectivos. A este respecto, combinaciones de compuestos (I) de acuerdo con la 20 invención que son de particular interés, son las que contienen los compuestos (I) o sus combinaciones con otros herbicidas o plaguicidas y antidotos o aseguradores. Los aseguradores, que se emplean en una cantidad tal que actúan como un antidoto, reducen los efectos secundarios fitotóxicos de los herbicidas / plaguicidas empleados, por ejemplo en cultivos económicamente importantes tales como los de cereales (trigo, 25 cebada, centeno, maíz, arroz, sorgo y mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza de semillas oleaginosas, algodón y habas de soja, preferiblemente cereales. Los siguientes grupos de compuestos son ejemplos de antidotos adecuados para los compuestos (I) y sus combinaciones con otros plaguicidas:

- 30 a) compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolina-3-carboxílico, de modo preferido compuestos tales como el 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxilato de etilo (S1-1) ("mefenpir-dietilo", PM), y compuestos afines, tales como los que se describen en el documento WO 91/07874,
- 35 b) derivados del ácido diclorofenilpirazolcarboxílico, de modo preferido compuestos tales como el 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-pirazol-3-carboxilato de etilo (S1-2), el 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxilato de etilo

(S1-3), el 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)pirazol-3-carboxilato de etilo (S1-4), el 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-pirazol-3-carboxilato de etilo (S1-5) y compuestos afines, tales como los que se describen en los documentos EP-A-333.131 y EP-A-269.806.

- 5 c) compuestos del tipo de los ácidos triazol-carboxílicos (S1), de modo preferido compuestos tales como fenclofazol (y su éster etílico), es decir el 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo (S1-6), y compuestos afines (véanse los documentos EP-A-174.562 y EP-A-346.620);
- 10 d) compuestos del tipo de los ácidos 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílicos, o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico, de modo preferido compuestos tales como el 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolina-3-carboxilato de etilo (S1-7) o el 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxilato de etilo (S1-8) y compuestos afines, tales como los que se describen en el documento WO 91/08202, o bien el 5,5-difenil-2-isoxazolina-carboxilato de etilo (S1-9),
- 15 ("isoxadifeno-etilo) o el 5,5-difenil-2-isoxazolina-carboxilato de n-propilo (S1-10) o el 5-(4-fluoro-fenil)-5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxilato de etilo (S1-11), tales como los que se describen en la solicitud de patente internacional publicada con el número WO-A-95/07897).
- 20 e) compuestos del tipo de ácidos 8-quinolinoxiacéticos (S2), preferiblemente (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 1-metilhex-1-ilo (nombre común "cloquintocet-mexilo") (S2-1) (véase PM)
- (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 1,3-dimetilbut-1-ilo (S2-2),
- (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 4-aliloxibutilo (S2-3),
- (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 1-aliloxiprop-2-ilo (S2-4),
- 25 (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de etilo (S2-5),
- (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de metilo (S2-6),
- (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de alilo (S2-7),
- (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 2-(2-propiliden-iminooxi)-1-etilo (S2-8),
- (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 2-oxoprop-1-ilo (S2-9),
- 30 y compuestos afines como se describen en los documentos EP-A-86.750, EP-A-94.349 y EP-A-191.736 o EP-A-0.492.366;
- f) compuestos del tipo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, preferiblemente compuestos tales como (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de dietilo,
- (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de dialilo,
- 35 (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de metilo y etilo
- y compuestos afines como se describen en el documento EP-A-0.582.198;

- g) sustancias activas del tipo de derivados de ácidos fenoxiacéticos o fenoxipropiónicos, o del tipo de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (y sus ésteres) (2,4-D), ésteres 4-cloro-2-metilfenoxipropiónicos (mecoprop), MCPA o ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (y sus ésteres) (dicamba);
- h) sustancias activas del tipo de las pirimidinas, que se emplean en arroz como antídotos que actúan sobre el suelo, tales como, por ejemplo, "fenclorim" (PM) (= 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina), que también se conoce como antídoto para pretilacloro en arroz sembrado;
- i) sustancias activas del tipo de las dicloroacetamidas, que se emplean frecuentemente como antídotos antes del brote (antídotos que actúan sobre el suelo), tales como, por ejemplo, "diclormida" (PM) (= N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida), "R-29148" (= 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina, de Stauffer), "benoxacor" (PM) (= 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina), "PPG-1292" (= N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)metil]dicloroacetamida de PPG Industries), "DK-24" (= N-alil-N-[(alilaminocarbonil)metil]dicloroacetamida de Sagro-Chem), "AD-67" o "MON 4660" (= 3-dicloroacetil-1-oxa-3-azaespiro[4,5]decano de Nitrokemia y Monsanto, respectivamente), "diclonón" o "BAS145138" o "LAB145138" (= 3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diazabicyclo[4.3.0]-nonano de BASF), y "furalazol" o "MON 13900" (véase PM) (= (RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetiloxazolidina);
- j) sustancias activas del tipo de derivados de dicloroacetona, tales como, por ejemplo, "MG 191" (CAS N° de reg. 96420-72-3) (= 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano de Nitrokemia), que es conocido como antídoto para maíz;
- k) sustancias activas del tipo de compuestos con oxiiimino, que son conocidas como productos para el tratamiento de semillas, tales como, por ejemplo, "oxabetrinilo" (PM) (= (Z)-1,3-dioxolan-2-ilmetoxiimino(fenil)-acetonitrilo), que es conocido como antídoto en el tratamiento de semillas para sorgo y mijo frente al daño causado por metolacloro, "fluxofenim" (PM) (=O-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)oxima de 1-(4-clorofenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanona, que es conocido como antídoto en desinfección de semillas para sorgo y mijo frente al daño por metolacloro, y

"ciometrinil" o "-CGA-43089" (PM) (= (Z)-cianometoxiimino(fenil)acetonitrilo), que es conocido como antídoto en el tratamiento de semillas para sorgo y mijo frente al daño causado por metolacolor;

5 l) sustancias activas del tipo de ésteres tiazolcarboxílicos, que son conocidas como productos para el tratamiento de semillas, tales como, por ejemplo, "flurazol" (PM) (= 2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo), que es conocido como antídoto en el tratamiento de semillas para sorgo y mijo frente al daño causado por alacolor y metolacolor;

10 m) sustancias activas del tipo de derivados de ácido naftalenodicarboxílico, que son conocidas como productos para el tratamiento de semillas, tales como, por ejemplo, "anhídrido naftálico" (PM) (= anhídrido 1,8-naftaleno-dicarboxílico), que es conocido como antídoto en el tratamiento de semillas para maíz frente al daño causado por herbicidas tiocarbamatos;

15 n) sustancias activas del tipo de derivados de ácido cromanoacético, tales como, por ejemplo, "CL 304415" (CAS N° de reg. 31541-57-8) (= ácido 2-(4-carboxicroman-4-il)-acético de American Cyanamid), que es conocido como antídoto para maíz frente al daño causado por imidazolinonas;

20 o) sustancias activas que, además de una acción herbicida frente a plantas dañinas, también muestran una acción como antídoto con respecto a plantas cultivadas tales como arroz, tales como, por ejemplo, "dimepiperato" o "MY-93" (PM) (= S-piperidin-1-carbotioato de 1-metil-1-feniletilo), que es conocido como antídoto para arroz frente al daño causado por el herbicida molinato,

25 "daimurón" o "SK 23" (PM) (= 1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolilurea), que es conocido como antídoto para arroz frente al daño causado por el herbicida imazosulfurón,

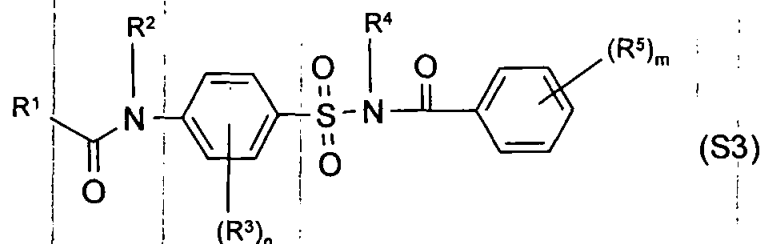
30 "cumilurón" = "JC-940" (= 3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)urea, véase el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-60087254), que es conocido como antídoto para arroz frente al daño causado por varios herbicidas,

35 "metoxifenona" o "NK 049" (= 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona), que es conocido como antídoto para arroz frente al daño causado por varios herbicidas,

"CSB" (= 1-bromo-4-(clorometilsulfonil)benceno) (CAS N° de reg. 54091-06-4, de Kumiai), que es conocido como antídoto para arroz frente al daño causado por varios herbicidas;

p) N-acilsulfonamidas de la fórmula (S3) y sus sales

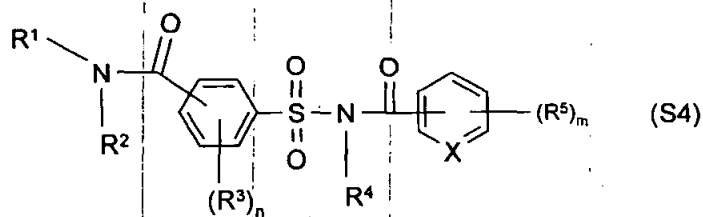
5



como se describen en el documento WO-A-97/45016;

q) acilsulfamoiilbenzamidas de la fórmula (S4), si es apropiado también en forma de una sal,

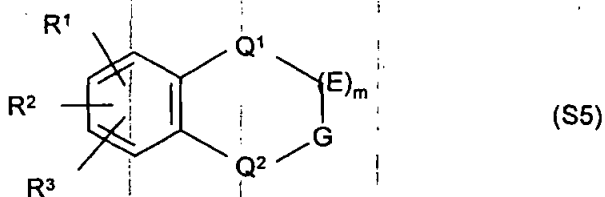
10



como se describen en la Solicitud de Patente Internacional n° PCT/EP98/06097; y

r) compuestos de la fórmula (S5),

15



como se describen en el documento WO-A-98/13 361, incluyendo los estereoisómeros y las sales usadas convencionalmente en agricultura.

20 Entre los antídotos mencionados, los que tienen un particular interés son (S1-1) y (S1-9) y (S2-1), en particular (S1-1) y (S1-9).

Algunos de los antídotos ya son conocidos como herbicidas y, por lo tanto, también desempeñan simultáneamente una acción protectora en relación con las plantas cultivadas, además de la acción herbicida en relación con plantas dañinas.

25

La relación en peso del herbicida (la mezcla) al antídoto depende generalmente de la tasa de aplicación del herbicida y de la eficacia del antídoto en cuestión; puede variar dentro de límites amplios, por ejemplo, en el intervalo de 200:1 a 1:200, preferiblemente de 100:1 a 1:100, en particular de 20:1 a 1:20. Los antídotos se
5 pueden formular con otros herbicidas/plaguicidas adicionales, análogamente a los compuestos (I) o sus mezclas, y se pueden proporcionar y usar como una mezcla presta para el uso o como una mezcla en depósito, junto con herbicidas.

Para su uso, las formulaciones de herbicidas o de antídotos y herbicidas, que se
10 presentan en una forma comercial habitual, se diluyen, si es apropiado, de la manera habitual, por ejemplo usando agua en el caso de polvos humectables, concentrados emulsionables, dispersiones, y granulados dispersables en agua. Las formulaciones en forma de polvos, granulados para el suelo, granulados para extender y soluciones proyectables, usualmente no se diluyen adicionalmente con otros materiales inertes
15 antes del uso.

La tasa de aplicación requerida de los compuestos de la fórmula (I) varía, entre otras cosas, con las condiciones externas tales como la temperatura, la humedad y el tipo del herbicida usado. Puede variar dentro de límites amplios, por ejemplo entre 0,001 y
20 10,0 kg/ha o más de sustancia activa, pero preferiblemente está entre 0,002 y 3 kg/ha, en particular 0,005 y 1 kg/ha.

B. Ejemplos de formulación

25 a) Se obtiene un polvo para espolvorear mezclando 10 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y 90 partes en peso de talco como material inerte, y triturando la mezcla en un molino de martillos.

30 b) Se obtiene un polvo humectable que es fácilmente dispersable en agua mezclando 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I), 64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como material inerte, 10 partes en peso de lignosulfonato potásico y 1 parte en peso de oleoilmetiltaurinato de sodio como agente humectante y dispersante, y triturando la mezcla en un molino de discos con púas.

35 c) Se obtiene un concentrado para dispersión, que es fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) con 6 partes en peso de un alquilfenol poliglicol éter (®Triton X 207), 3 partes en peso de un

isotridecanol poliglicol éter (8 OE = óxido de etileno) y 71 partes en peso de un aceite mineral parafínico (intervalo de puntos de ebullición, por ejemplo, desde aproximadamente 255 hasta por encima de 277°C), y triturando la mezcla en un molino de bolas hasta una finura por debajo de 5 micrómetros.

- 5
- d) Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I), 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de nonilfenol etoxilado como emulsionante.
- 10 e) Se obtienen granulados dispersables en agua mezclando:
- 75 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I),
- 10 partes en peso de lignosulfonato de calcio,
- 5 partes en peso de laurilsulfato de sodio,
- 3 partes en peso de un poli(alcohol vinílico), y
- 15 7 partes en peso de caolín,
- triturando la mezcla en un molino de discos con púas, y granulando el polvo en un lecho fluidizado proyectando en agua como líquido de granulación.
- f) Alternativamente, se obtienen granulados dispersables en agua
- 20 homogeneizando y desmenuzando previamente, en un molino de coloides,
- 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I),
- 5 partes en peso de 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio,
- 2 partes en peso de oleoilmetiltaurinato de sodio,
- 1 parte en peso de un poli(alcohol vinílico),
- 25 17 partes en peso de carbonato de calcio, y
- 50 partes en peso de agua,
- triturando subsiguientemente la mezcla en un molino de perlas, y atomizando y secando la suspensión resultante en una torre de atomización por medio de una boquilla para una sola sustancia.

30

C. Ejemplos Biológicos

Ejemplo Biológico 1: Efecto antes del brote sobre malas hierbas

- 35 Se colocaron semillas o trozos de rizomas de las plantas de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en arcilla arenosa dentro de tiestos de plástico, y se cubrieron con tierra. Los compuestos de acuerdo con el invento, que se formularon

en forma de polvos humectables o concentrados para emulsión, se aplicaron luego a la superficie de la cubierta de tierra, como una suspensión o emulsión acuosa en diversas dosificaciones, con una tasa de aplicación de 600 a 800 l de agua por ha (convertido).

- 5 Después del tratamiento, los tiestos se colocaron en un invernadero, y se mantuvieron en buenas condiciones de crecimiento para las malas hierbas. Se calificó visualmente el daño para las plantas o el brote, después de que las plantas de ensayo habían brotado tras un tiempo experimental de 3 a 4 semanas, por comparación con testigos sin tratar.
- 10 Los compuestos números 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31, 3.82, 3.106, 3.109 y 3.112 de acuerdo con las Tablas 1 a 4 anteriores muestran una muy buena represión antes del brote de plantas dañinas tales como *Stellaria media*, *Lolium multiflorum*, *Amaranthus retroflexus*, *Sinapis alba*, *Avena sativa* y *Setaria viridis* cuando se aplican en una tasa de aplicación de 0,5 o menos kg de ingrediente activo por
- 15 hectárea..

Ejemplo Biológico 2: Efecto después del brote sobre malas hierbas

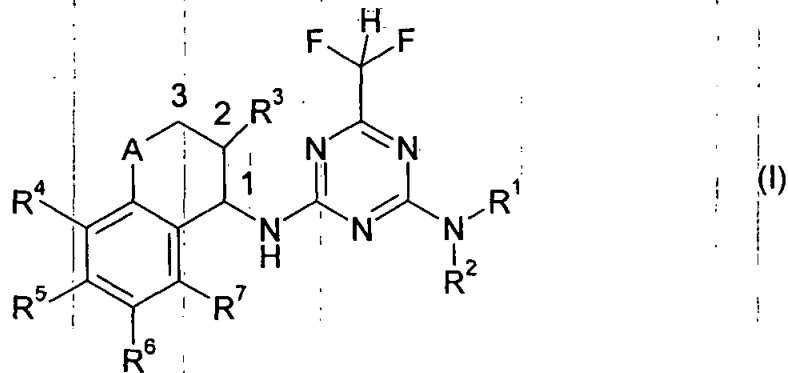
- Se colocaron semillas o trozos de rizomas de las plantas de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en arcilla arenosa dentro de tiestos de plástico, se
- 20 cubrieron con tierra y se hicieron crecer en el invernadero en buenas condiciones de crecimiento. Tres semanas después de haber sembrado, las plantas de ensayo se trataron en la etapa de tres hojas. Se proyectaron, sobre las partes verdes de las plantas, diversas dosis de los compuestos de acuerdo con la invención, que se
- 25 formularon como polvos humectables o concentrados para emulsión, en una tasa de aplicación de 600 a 800 l de agua por ha (convertido). Después de que se hubieron dejado reposar las plantas de ensayo en el invernadero durante aproximadamente 3 a 4 semanas en condiciones óptimas de crecimiento, se calificó visualmente el efecto de las formulaciones por comparación con testigos sin tratar. Los compuestos números
- 30 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31, 3.82, 3.106, 3.109 y 3.112 de acuerdo con las Tablas 1 a 4 anteriores de acuerdo con el invento, muestran una muy buena actividad herbicida después del brote frente a plantas dañinas, tales como *Sinapis alba*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Stellaria media*, *Cyperus iria*, *Amaranthus retroflexus*, *Setaria viridis*, *Avena sativa*, *Lamium purpureum*, *Matricaria*
- 35 *inodora*, *Papaver rhoeas*, *Veronica persica*, *Viola tricolor*, *Kochia spp* y *Chenopodium album* cuando se aplican en una tasa de aplicación de 2 o menos kg de ingrediente activo por hectárea.

Ejemplo Biológico 3: Represión de malas hierbas en plantas cultivadas de plantación

En ensayos de campo adicionales, se hicieron crecer plantas cultivadas de plantación en condiciones de infestación natural con malas hierbas, y se rociaron con diversas dosificaciones de las sustancias de la fórmula (I) de acuerdo con el invento. En diversos intervalos de tiempo después de la aplicación se encuentra, por medio de una determinación visual, que los compuestos de acuerdo con el invento, tales como los números 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31, 3.82, 3.106, 3.109 y 3.112 de acuerdo con las Tablas 1 a 4 anteriores, dejan sin dañar a las plantas cultivadas de plantación, tales como, por ejemplo, palma oleífera, palma de coco, árbol del caucho de la India, cítricos, piñas, algodón, café, cacao y vides, incluso en tasas elevadas de sustancia activa. Los compuestos de ensayo de la fórmula (I) muestran con frecuencia un grado mejorado de selectividad, en comparación con los compuestos de la técnica anterior, y por lo tanto son adecuados para reprimir una vegetación indeseada en plantas cultivadas de plantación.

Reivindicaciones de patente

1. Compuestos de la fórmula (I) o sales de los mismos,



5

en la que:

- R^1 y R^2 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), haloalquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4), haloalquinilo (C_3-C_4) o un radical acilo,

10

R^3 es H, alquilo (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6), alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_6), alqueniloxi (C_2-C_6) o alquiniloxi (C_2-C_6), de manera preferida H, alquilo (C_1-C_6) o alcoxi (C_1-C_6),

15

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi (C_1-C_3), CN, alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_6), alqueniloxi (C_2-C_6) o alquiniloxi (C_2-C_6), pero por lo menos uno de ellos es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_3), halógeno, alcoxi (C_1-C_3), haloalcoxi (C_1-C_3), CN, alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_6), alqueniloxi (C_2-C_6) o alquiniloxi (C_2-C_6),

20

A es CH_2 o un enlace directo.

2. Compuestos como se reivindican en la reivindicación 1, caracterizados porque

R^1 es H, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4), o un radical acilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono,

25

R^2 es H, alquilo (C_1-C_4) o haloalquilo (C_1-C_4),

R^3 es H, alquilo (C_1-C_3) o alcoxi (C_1-C_3),

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, alquilo (C_1-C_3), halógeno o alcoxi (C_1-C_3) y por lo menos uno de éstos es alquilo (C_1-C_3), halógeno o alcoxi (C_1-C_3), y

A es CH_2 o un enlace directo.

5

3. Compuestos como se reivindican en la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque

R^1 es H, alquilo (C_1-C_3), haloalquilo (C_1-C_3), alilo, propargilo, CHO, -CO-alquilo (C_1-C_3) o -CO-haloalquilo (C_1-C_3),

10 R^2 es H, alquilo (C_1-C_2),

R^3 es H, metilo o etilo,

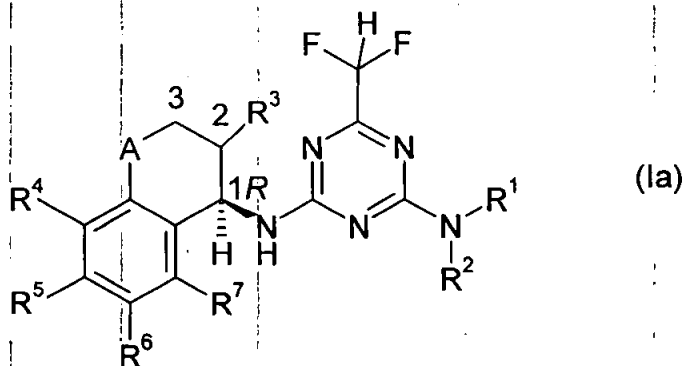
R^4 , R^5 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, metilo, F, Cl o Br,

R^6 es metilo, F, Cl o Br, y

A es CH_2 o un enlace directo.

15

4. Compuestos como se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque son compuestos de la fórmula (I), seleccionados entre compuestos de la fórmula (Ia) o sales de los mismos,

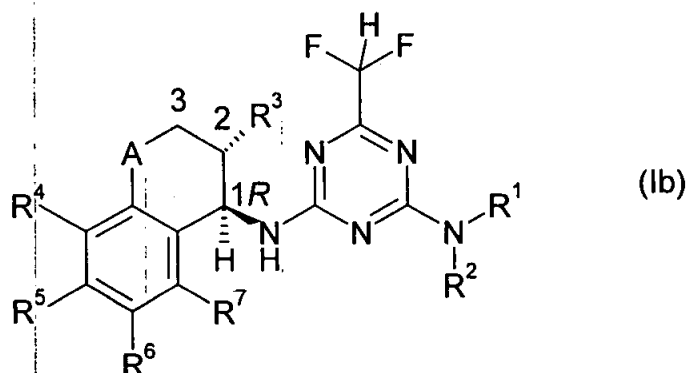


20

en que la configuración estereoquímica junto a la posición marcada como 1 es en un 60 a 100 % (R), basado en el contenido de estereoisómeros que tienen configuraciones (R) y (S) en esta posición, y en que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A son

25 como se han definido en la fórmula (I).

5. Compuestos como se reivindican en la reivindicación 4, caracterizados porque son compuestos de la fórmula (I) seleccionados entre compuestos de la fórmula (Ib) o sales de los mismos,



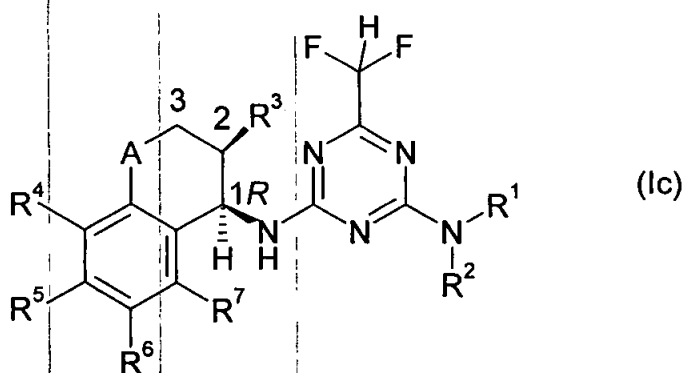
5

en que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A son como se han definido en la fórmula (I), con la condición de que el grupo R^3 ha de ser diferente de hidrógeno y ha de estar orientado en posición trans con respecto al grupo amino, y en que la configuración estereoquímica junto a la posición marcada como 1 es en un 60 a 100 % (R), basado en el contenido de estereoisómeros que tienen configuraciones (R) y (S) en esta posición.

10

6. Compuestos como se reivindican en la reivindicación 4, caracterizados porque son compuestos de la fórmula (I) seleccionados entre compuestos de la fórmula (Ic) o sales de los mismos,

15



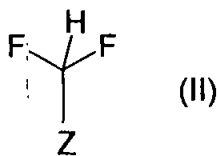
20 en que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A son como se han definido en la fórmula (I), con la condición de que el grupo R^3 ha de ser diferente de hidrógeno y ha de estar orientado en posición cis con respecto al grupo amino, y en que la configuración estereoquímica

junto a la posición marcada como 1 es en un 60 a 100 % (R), basado en el contenido de estereoisómeros que tienen configuraciones (R) y (S) en esta posición.

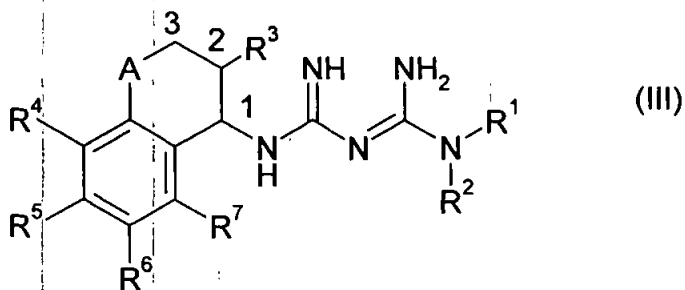
7. Compuestos como se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6,
 5 caracterizados porque
 R^1 y R^2 son cada uno H,
 R^3 es metilo o etilo,
 R^4 , R^5 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, H, metilo, Br, Cl o F, y
 R^6 es metilo, Br, Cl o F, y
 10 A es CH_2 , O o un enlace directo.

8. Procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula (I) o una de sus sales como se define en la reivindicación 1, caracterizado porque

- 15 a) un compuesto de la fórmula general (II),



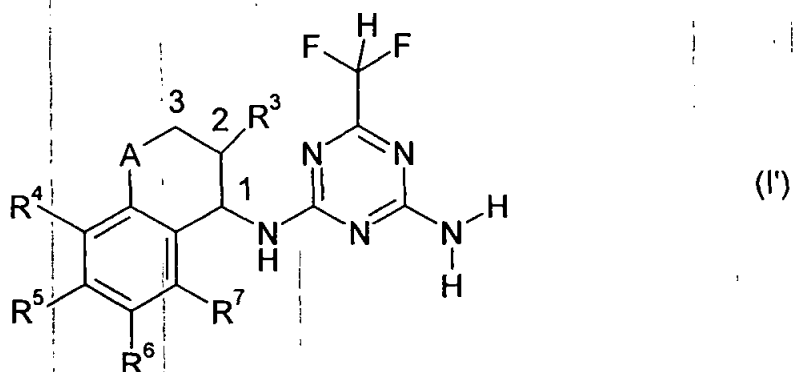
- 20 en la que Z es un grupo funcional seleccionado entre el conjunto que se compone de un éster de ácido carboxílico, un ortoéster de ácido carboxílico, un cloruro de ácido carboxílico, una carboxamida, ciano, un anhídrido de ácido carboxílico y triclorometilo,
 se hace reaccionar con un compuesto de biguanidina de la fórmula (III) o una sal por adición de ácido de la misma,



25

en que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A y la configuración junto a la posición marcada como 1 son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I),

- b), para dar el compuesto de la fórmula (I) o una de sus sales, o cuando uno o cada uno de los grupos R^1 o R^2 en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), haloalquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4) o haloalquinilo (C_3-C_4), un compuesto de la fórmula (I')



se hace reaccionar con un agente de alquilación de la fórmula (VI) o (VII) respectivamente:



en que L^2 es un grupo lábil, para dar un compuesto de la fórmula (I) o una de sus sales como producto de una mono- o dialquilación,

- c), cuando uno o cada uno de los grupos R^1 o R^2 en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar es un grupo acilo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (I') con un agente de acilación de la fórmula (VIII) o (IX) respectivamente:



para dar el compuesto de la fórmula (I) o una de sus sales como producto de una mono- o diacilación, o

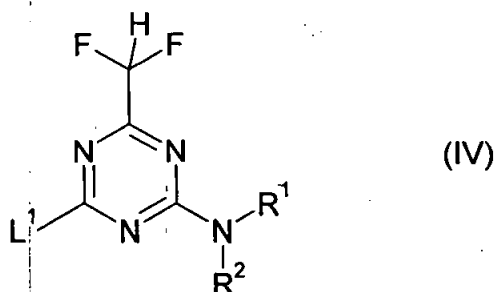
- d), cuando uno de los grupos R^1 o R^2 en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar es alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4),

haloalqueno (C₃-C₄), alqueno (C₃-C₄) o haloalqueno (C₃-C₄), y el otro es un grupo acilo,

haciendo reaccionar el compuesto de la fórmula (I') con un agente de alquilación de la fórmula (VI) o (VII) y subsiguientemente con un agente de acilación de la fórmula (VIII) o (IX), respectivamente, para dar el compuesto de la fórmula (II) o una de sus sales, o

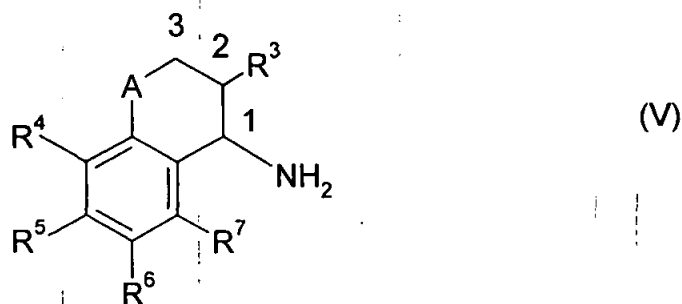
5

e) un compuesto de fórmula (IV),



10

en la que R¹ y R² son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar, y L¹ es un grupo lábil, se hace reaccionar con una amina de la fórmula (V), o una sal por adición de ácido de la misma,

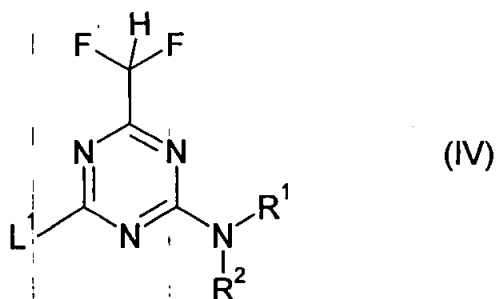


15

en la que R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y A son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar, o

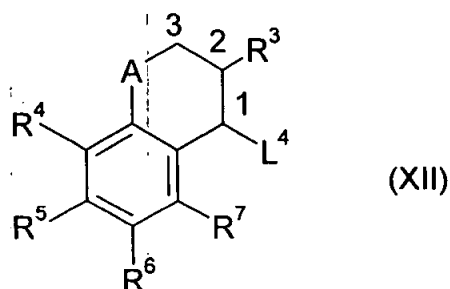
f) un compuesto de fórmula (IV),

20



en la que R^1 y R^2 son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar, y L^1 es NH_2 , se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula (XII)

5



en la que R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y A son como se han definido en el compuesto de la fórmula (I) que se ha de preparar y L^4 es un grupo lábil.

10

9. A composición herbicida o reguladora del crecimiento de las plantas, que comprende uno o más compuestos de la fórmula (I) o sus sales como se reivindican en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y coadyuvantes de formulación aplicables en la protección de plantas cultivadas.

15

10. Un método para reprimir plantas dañinas o para regular el crecimiento de las plantas, que comprende aplicar una cantidad efectiva de uno o más compuestos de la fórmula (I) o sus sales como se reivindican en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en un locus (lugar) de plantas.

20

11. El uso de compuestos de la fórmula (I) o sus sales como se reivindican en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como herbicidas o reguladores del crecimiento de las plantas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/002799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D251/18 C07D407/12 A01N43/68

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D A01N

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

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/069814 A (BAYER CROPSOURCE GMBH [DE]; AHRENS HARTMUT [DE]; DIETRICH HANSJOERG []) 19 August 2004 (2004-08-19) cited in the application page 1, line 1 - page 3, line 9; compounds 7.244 - 8.256	1-11
X	WO 97/31904 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE]) 4 September 1997 (1997-09-04) cited in the application page 1, line 1 - page 4, line 7	1-11
X	EP 0 864 567 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 16 September 1998 (1998-09-16) cited in the application page 1, line 31 - page 4, line 31	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

30 May 2007

Date of mailing of the International search report

12/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Uselli, Ambrogio

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/002799

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004069814 A	19-08-2004	AU 2004208875 A1	19-08-2004
		BR PI0407251 A	31-01-2006
		CA 2515116 A1	19-08-2004
		HR 20050702 A2	31-07-2006
		JP 2006517547 T	27-07-2006
		KR 20050098894 A	12-10-2005
		MX PA05008295 A	20-09-2005
		US 2004157739 A1	12-08-2004
WO 9731904 A	04-09-1997	AU 714187 B2	23-12-1999
		AU 1769397 A	16-09-1997
		BG 64096 B1	31-12-2003
		BG 102706 A	30-04-1999
		BR 9707781 A	27-07-1999
		CA 2248338 A1	04-09-1997
		CN 1212687 A	31-03-1999
		CZ 9802761 A3	16-12-1998
		DE 19607450 A1	04-09-1997
		EP 0885201 A1	23-12-1998
		HU 9901113 A2	28-07-1999
		ID 16056 A	28-08-1997
		JP 2000505462 T	09-05-2000
		PL 328660 A1	15-02-1999
		TR 9801714 T2	21-12-1998
		US 6069114 A	30-05-2000
		ZA 9701642 A	25-11-1997
EP 0864567 A1	16-09-1998	AU 6242896 A	19-06-1997
		BR 9611570 A	30-03-1999
		CA 2238689 A1	05-06-1997
		CN 1207735 A	10-02-1999
		EA 711 B1	28-02-2000
		WO 9719936 A1	05-06-1997

183

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BAYER CROPSCIENCE AG
Patent- und Lizenzabteilung
Industriepark Höchst
Gebäude K 607
65926 Frankfurt
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 06 June 2007 (06.06.2007)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BCS 06-1009	
International application No. PCT/EP2007/002799	International filing date (day/month/year) 29 March 2007 (29.03.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative		
Name and Address BAYER CROPSCIENCE GMBH Brüningstrasse 50 65929 Frankfurt a. M. Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence		
Name and Address BAYER CROPSCIENCE AG Alfred-Nobel-Strasse 50 40789 Monheim Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: The address for correspondence has been changed accordingly, as indicated in the addressee box at the top of this form.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned ☒ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned ☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Blanc Veronique
Facsimile No. +41 22 338 82 70	Facsimile No. +41 22 338 82 70 Telephone No. +41 22 338 96 66

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BCS 06-1009	FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/EP2007/002799	International filing date (day/month/year) 29.03.2007	Priority date (day/month/year) 11.04.2006
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C07D251/18		
Applicant BAYER CROPSCIENCE AG et al		
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).		
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 2008-02-11	Date of completion of this report 27.06.2008	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer Usuelli, Ambrogio Telephone No. +49 89 2399-7366	



**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2007/002799

185

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))

2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on (*replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report*):

Description, Pages

1-76 as originally filed

Claims, Numbers

1-11 as originally filed

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No. 186
PCT/EP2007/002799

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-11</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-11</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-11</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1- Reference is made to the following documents:

- d1: WO 2004/069814 A (BAYER CROPSCIENCE GMBH [DE]; AHRENS HARTMUT [DE]; DIETRICH HANSJOERG ()) 19 August 2004 (2004-08-19)
- d2: WO 97/31904 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE]) 4 September 1997 (1997-09-04)
- d3: EP-A1-0 864 567 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 16 September 1998 (1998-09-16)

2- Novelty

Compounds 7.244 (page 61) and 8.256 (page 68) of d1 are included in present formula (I) but excluded from the scope of the claims on account of the condition that at least one of the substituents R4 to R7 is not hydrogen. The other compounds disclosed in d1 lack the groups CHF2.

Present compounds differ from the compounds of d2 and d3 basically on account of the group CHF2.

In view of the above, the subject-matter claimed is considered to comply with the requirements of Art. 33.2 PCT.

3- Inventive Step

Present compounds are generically included in the formulae of d1 to d3 which relate to herbicides. A person skilled in the art would assume that all the compounds included in the general formulae of these documents would be useful as herbicides.

Thus, the fact of selecting novel compounds within the general formulae of d1 to d3 and confirming that these compounds have the same activity known from d1 to d3, is regarded as an activity that does not involve any inventive merit.

Also the observation that the introduction of the group CF2H results in an increased activity does not support the presence of an inventive step because d1 already discloses compounds containing this moiety. Thus, the group CF2H cannot be regarded as a distinguishing feature upon which an inventive step can be based.

Taking into account that three prior art documents disclose compounds of the same

188

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2007/002799

family of present formula (I) and with the same activity, it appears that at best an inventive step could be acknowledged only for specific individual compounds presenting unexpected properties.

189

TRATADO SOBRE LA COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE LA PATENTABILIDAD

(Capítulo II del Tratado sobre la Cooperación Internacional
en Materia de Patentes)
(PCT Artículo 36 y Regla 70 del PCT)

Referencia del expediente del solicitante o del agente BCS 06-1009	PARA UNA ACCIÓN ULTERIOR Véase el formulario PCT/IPEA/416	
Número del expediente internacional PCT/EP2007/002799	Fecha de presentación internacional (Día/mes/año) 29.03.2007	Fecha de prioridad (día/mes/año) 11.04.2006
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC INV. C07D251/18		
Solicitante BAYER CROPSCIENCE AG y otros		
1. Este informe es el informe de examen preliminar internacional, que fue establecido según el Artículo 35 por la Administración encargada del examen preliminar internacional, y que se comunica al solicitante conforme al Artículo 36. 2. Este INFORME comprende un total de 5 hojas, incluida esta hoja de portada. 3. Este informe está acompañado también por unos ANEXOS, que comprenden a ☐ (remitido al solicitante y a la Oficina Internacional) un total de __ hojas, que consisten en ☐ hojas que contienen la memoria descriptiva, las reivindicaciones y/o los dibujos, que se habían modificado y que son la base de este informe, y/o en hojas que contienen ciertas rectificaciones, que esta Administración ha autorizado (véanse la Regla 70.16 y el Párrafo 607 de las Normas Administrativas) ☐ hojas, que reemplazan a otras hojas anteriores, pero que por los motivos indicados en el Punto 4 del Recuadro N° 1 y en el Recuadro Suplementario, según la opinión de la Administración, contienen una modificación, que se extiende más allá del contenido de divulgación de la Solicitud Internacional en la redacción originalmente presentada, b ☐ (remitido únicamente a la Oficina Internacional) un total de (por favor, indiquen el tipo y el número de soporte(s) electrónico(s)) _____, que contiene(n) una Lista de Secuencias y/o las tabla(s) relativa(s), sólo en formato electrónico, como se indica en el Recuadro Suplementario relativo a la Lista de Secuencias (véase el Párrafo 802 de las Normas Administrativas).		
4. Este informe contiene indicaciones relativas a los puntos siguientes: ☒ Recuadro N° I Base de este informe ☐ Recuadro N° II Prioridad ☐ Recuadro N° III Ninguna formulación de opinión sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial ☐ Recuadro N° IV Falta de unidad de invención ☒ Recuadro N° V Declaración motivada según el Artículo 35.(2) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración ☐ Recuadro N° VI Ciertos documentos citados ☐ Recuadro N° VII Ciertos defectos de la solicitud internacional ☐ Recuadro N° VIII Ciertas observaciones relativas a la solicitud internacional		
Fecha de presentación del encargo 2008-02-11	Fecha de finalización del presente informe 27.06.2008	
Nombre y dirección postal de la Administración encargada del examen preliminar internacional European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 – 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Funcionario autorizado Usueli Ambrogio N° de teléfono: +49 89 2399 – 7366	

**INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE
PATENTABILIDAD**

Número de expediente internacional
PCT/EP2007/002799

Recuadro N° I. Base de este informe

1. Por lo que respecta al idioma, este informe se basa en
 - ☒ la solicitud internacional en el idioma, en el cual se depositó.
 - ☐ en una traducción de la solicitud internacional al siguiente idioma, que es el idioma de la traducción que ha sido proporcionada para las finalidades de:
 - ☐ búsqueda internacional (según las Reglas 12.3(a) y 23.1(b))
 - ☐ publicación de la solicitud internacional (según la Regla 12.4(a))
 - ☐ examen preliminar internacional (según las Reglas 55.2(a) y/o 55.3(a))
2. Por lo que respecta a los **elementos componentes*** de la solicitud internacional, el informe se basa en *(las hojas de reemplazo que se habían enviado a la Oficina receptora en respuesta a un requerimiento según el artículo 14, se consideran en el marco de este informe como "inicialmente presentadas" y no se anexan a él):*

Descripción: Páginas

1-76 en la redacción originalmente presentada

Reivindicaciones, N°s

1-11 en la redacción originalmente presentada

- ☐ Una lista de secuencias y/o eventuales tabla(s) relativa(s) – véase Recuadro Adicional correspondiente a la lista de secuencias
3. ☐ Las modificaciones han dado como resultado la supresión de:
 - ☐ en la memoria descriptiva: páginas
 - ☐ en las reivindicaciones: N°s
 - ☐ en los dibujos, hojas/fig.
 - ☐ en la lista de secuencias (datos exactos)
 - ☐ en las eventual(es) tabla(s) relativa(s) a la lista de secuencias (datos exactos)
 4. ☐ El informe ha sido establecido como si (algunas de) las modificaciones anexadas a este informe y listadas seguidamente, no se hubieran hecho, ya que éstas, por los motivos indicados en el Recuadro Adicional, se han considerado que van más allá del contenido de divulgación en la redacción originalmente presentada (Regla 70.2.(c)).
 - ☐ en la memoria descriptiva: páginas
 - ☐ en las reivindicaciones: N°s
 - ☐ en los dibujos, hojas/fig.
 - ☐ en la lista de secuencias (datos exactos)
 - ☐ en las eventual(es) tabla(s) relativa(s) a la lista de secuencias (datos exactos)
 5. ☐ Este informe se estableció tomando en consideración la **enmienda de un error manifiesto**, que fue aceptada por esta Administración según la Regla 91 o bien fue comunicada a esta administración (Regla 70.2 e))

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE
PATENTABILIDAD

Número de expediente internacional
PCT/EP2007/002799

Recuadro V. Declaración motivada según el Artículo 35 (2) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial;
citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

- | | | | |
|----|------------------------------------|--|--|
| 1. | Declaración | | |
| | Novedad (N) | Si: Reivindicaciones: <u>1-11</u>
No: Reivindicaciones | |
| | Actividad inventiva (S) | Si: Reivindicaciones
No: Reivindicaciones: <u>1-11</u> | |
| | Aplicación industrial | Si: Reivindicaciones: <u>1-11</u>
No: Reivindicaciones: | |
| 2. | Citas y explicaciones (Regla 70.7) | | |
| | <u>véase hoja suplementaria</u> | | |

Acerca del recuadro V

**Declaración motivada sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial;
citas y explicaciones en apoyo de esta declaración.**

1.- Se hace referencia a los siguientes documentos:

- d1: WO 2004/069814 A (BAYER CROPSOURCE GMBH [DE]; AHRENS HARTMUT [DE];
DIETRICH HANSJOERG [DE]) 19 de agosto de 2004 (2004-08-19)
d2: WO 97/31904 (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE]) 4 de septiembre de 1997
(1997-09-04)
d3: EP-A1-0 864 567 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 16 de septiembre de 1998 (1998-09-16)

2.- Novedad

Los compuestos 7.244 (página 61) y 8.256 (página 68) de d1 están incluidos en la presente fórmula (I) pero están excluidos del alcance de las reivindicaciones teniendo en cuenta la condición de que por lo menos uno de los sustituyentes R4 a R7 no ha de ser hidrógeno. Los otros compuestos divulgados en d1 carecen de los grupos CHF2.

Los presentes compuestos difieren de los compuestos de d2 y d3 básicamente teniendo en cuenta el grupo CHF2.

A la vista de lo anterior, se considera que la materia objetivo cumple con los requisitos del Art. 33.2 del PCT.

3.- Actividad inventiva

Los presentes compuestos están incluidos genéricamente en las fórmulas de d1 a d3, que se refieren a herbicidas. Una persona experta en la especialidad hubiera supuesto que todos los compuestos incluidos en las fórmulas generales de estos documentos fuesen útiles como herbicidas.

Por lo tanto, el hecho de seleccionar nuevos compuestos situados dentro de las fórmulas generales de d1 a d3 y de confirmar que estos compuestos tienen la misma actividad conocida de d1 a d3, es considerado como una actividad que no implica ningún mérito inventivo.

Tampoco la observación de que la introducción del grupo CF₂H da como resultado la presencia de una actividad aumentada, apoya la presencia de una actividad inventiva puesto que d1 ya divulga compuestos que contienen este resto. Por lo tanto, el grupo CF₂H no puede ser considerado como una característica distintiva en la que se puede basar una actividad inventiva.

Teniendo en cuenta que los documentos de la técnica anterior describen compuestos de la misma familia de la presente fórmula (I) y con la misma actividad, se manifiesta que en el mejor de los casos una actividad inventiva se podría reconocer solamente para compuestos individuales específicos que presentan propiedades inesperadas.

196

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 77,523
FECHA : SEPTIEMBRE 29 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-108829- -00000-0000

Fecha: 2008-10-10 17:49:50 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 196

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	80756200	29/09/2008	48,040,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	501,000.00
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 13549-846-127-8



No. 08-108829- -00000-0000

Fecha: 2008-10-10 17:49:50 Dep. 2020 NUECLACION
Tra. 11 PATENTE Y II Eve: 379 FASE NACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 196



y Comercio

SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de 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 ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de 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 ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Sondry Rodríguez
Firma Responsable

Fecha Oct-10-08

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPSCIENCE AG

REFERENCIA	Radicación No.	8 108829
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/002799
	Fecha inicio fase nacional	11/11/2008
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	Nº 1 4 4 9 9

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

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

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

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 14 NOV. 2008
jfernand