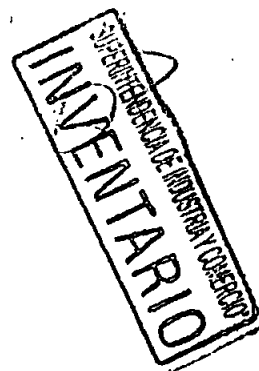




Organización y
Digitalización CSA Ltda

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-137932

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO DERIVADOS DE PIRIDO (2, 3-B)PERAZINA UTILES COMO COMPUESTOS HERBICIDAS.

1. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C07D 471/04

1. SOLICITANTE SYNGENTA LIMITED

DOMICILIO GUILDFORD, SURREY, REINO UNIDOS

4. APODERADO JIMENA ESCOBAR URIBE

2. BOGOTÁ, D. C.,

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

20 Feb 2009

1 SOLICITUD DE:
☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2
**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **Syngenta Limited**
Dirección: Priestley Road, Surrey Research
Park, Guildford, Surrey GU2 7YH, Reino Unido
de la Gran Bretaña.
Nacionalidad o Domicilio: Guildford, Surrey,
Reino Unido de la Gran Bretaña
Lugar de Constitución: Reino Unido de la
Gran Bretaña.
Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Número

3
**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: **JIMENA ESCOBAR URIBE**
Dirección: Cra. 11 No. 86-53 piso 6
Teléfono: 6 162051/61 Fax: 6 161889
E-mail: Jiescobar@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Número 39.779.452 T.P.68.228

4
**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: **VER ANEXOS**
Dirección:
Nacionalidad o domicilio:

5 **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/GB2007/002668 Fecha 16 de julio de 2007
Publicación Internacional No. WO 2008/009908 A1 Fecha 24 de enero de 2008

6 **TÍTULO (54)** DERIVADOS DE PIRIDO [2, 3-B] PIRAZINA ÚTILES COMO COMPUESTOS
HERBICIDAS.

7 **Clasificación Internacional (51)** C07D 471/04

8 **Prioridad**

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen
GRAN BRETAÑA

(32) Fecha
20 de julio de 2006

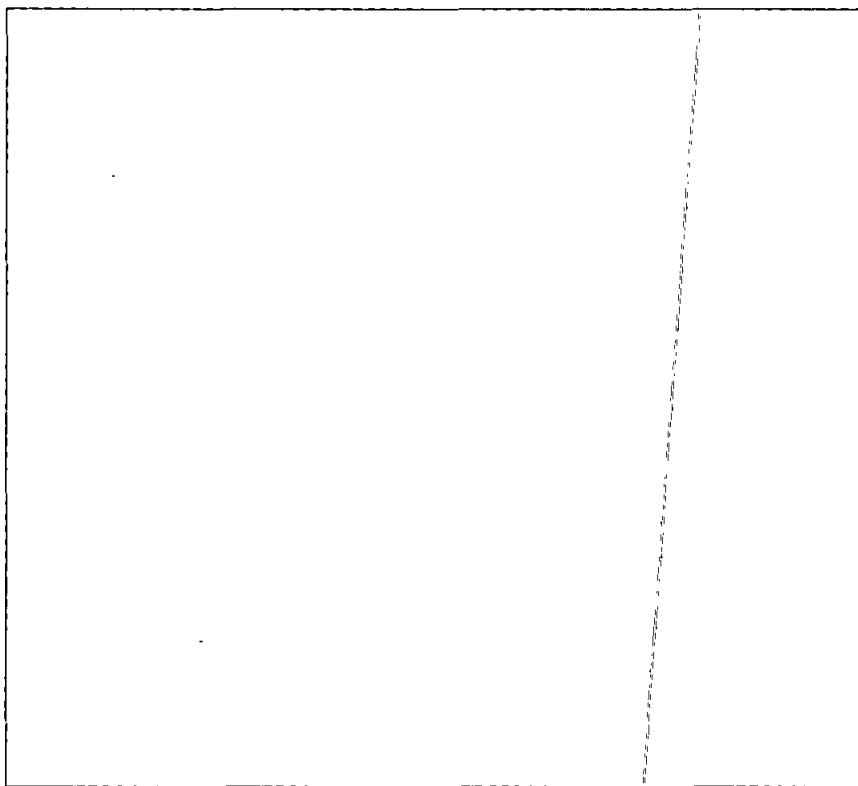
(31) Número de Solicitud
0614471.1

9 **Comprobante de pago No.** 08 - 98.782

Fecha 18 de diciembre de 2008

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

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE: JIMENA ESCOBAR URIBE

FIRMA: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 98,782
FECHA : DICIEMBRE 18 DE 2008



***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	95150613	18/12/2008	64,440,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		7 TRAMITES DE SOL. DE DISENOS INDUS	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ANEXOS

INVENTORES

- 1.) **CARTER, Neil, Brian**
(Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY,
Gran Bretaña);
- 2.) **CORDINGLEY, Matthew, Robert**
(Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY,
Gran Bretaña);
- 3.) **CROWLEY, Patrick, Jelf**
(Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY,
Gran Bretaña);
- 4.) **TURNBULL, Michael, Drysdale**
(Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY,
Gran Bretaña).

ANEXOS

INVENTORES

- 1.) CARTER, Neil, Brian**
(Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY,
Gran Bretaña);
- 2.) CORDINGLEY, Matthew, Robert**
(Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY,
Gran Bretaña);
- 3.) CROWLEY, Patrick, Jelf**
(Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY,
Gran Bretaña);
- 4.) TURNBULL, Michael, Drysdale**
(Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY,
Gran Bretaña).

**POWER OF ATTORNEY
DOCUMENTO DE PODER**

AMISTAR

The undersigned

acting on behalf of and representing

SYNGENTA LIMITED

domiciled at

GUILDFORD, SURREY, UNITED KINGDOM

hereby appoints

JIMENA ESCOBAR-URIBE and/or

IGNACIO ESCOBAR-URIBE

domiciled at Bogota, Colombia

CARRERA 11 A No. 94-76 OF. 305-306

as our true and legal attorneys with the necessary powers: 1. to apply to the administrative, judicial and police authorities of the Republic of Colombia, in any instance or appeal, for obtaining registration of patents, utility models, industrial designs, commercial ensigns and names, trademarks, domain names, copyrights and neighbouring rights, plant varieties, health licenses as well as their assignments, extensions, renewals, changes of name and domicile; 2. to prepare, apply for, obtain, execute and register contracts, licenses, authorizations and registrations of any kind; 3. to intervene as plaintiffs or defendants, in any instance or appeal, before any judge, court, tribunal, corporation, public officer or authority in any judicial, administrative or police action, such as actions dealing with commercial ensigns and names; oppositions against trademark registrations; caducity and nullity actions, recovery actions, actions arising from obtainment and working of license agreements; actions dealing with unfair competition; criminal actions; actions claiming indemnity for damages, complaints or remarks on all sort of industrial property matters; the performance of precautionary measures, and in any other similar action, measure or appeal related to industrial property matters, copyrights and neighbouring rights and obtentor of plant varieties rights. To this effect, we hereby authorize them to file applications, make descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, appeals and claims; to pay taxes, quotas and liens as provided by law; to waive or abandon granted rights or rights in process of being granted, to receive all kind of documents and securities; to issue the respective releases and, in general to take, before said authorities, pertinent steps to the above-mentioned purposes and take all measures they may deem advisable to protect our interests, with all other necessary legal faculties, and we hereby declare as good and valid whatever the attorneys should do to our benefit.

This power comprises the authority to ratify or confirm on our behalf any action, as well as the faculty of receiving, desisting, transacting, compromising, conciliating, substituting and revoking substitutions, taking notifications and appointing judicial or extra-judicial attorneys.

Signed at Basel, Switzerland
on September 3, 2002

El suscrito

obrando en nombre y representación de
SYNGENTA LIMITED
con domicilio en
GUILDFORD, SURREY, REINO UNIDO
nombra a

Mike Damann

Deputy Head of Trademarks

Joachim Hofmann

Trademark Specialist

JIMENA ESCOBAR-URIBE y/o IGNACIO ESCOBAR-URIBE

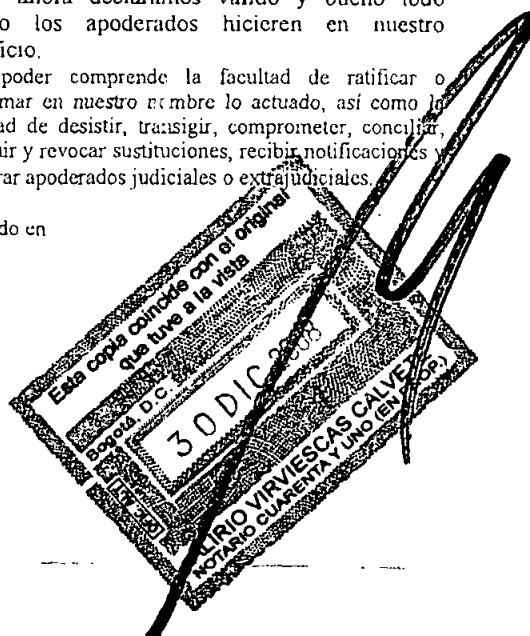
domiciliados en Bogotá, Colombia

CARRERA 11 A No. 94-76 OF. 305-306

apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente: 1. para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, registro de marcas, nombres de dominio, registro de derechos de autor y derechos conexos, registro de variedades vegetales, depósito de nombres comerciales y enseñanzas, registros sanitarios, así como sus traspasos, prórrogas, renovaciones, cambios de nombre y de domicilio; 2. elaborar, tramitar, solicitar, obtener, realizar, ejecutar y registrar contratos, licencias, autorizaciones y registros de cualesquiera clase; 3. intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso, y ante cualquier juez, entidad, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía, tales como acciones derivadas del nombre o enseñanza comerciales; observaciones u oposición al registro de marcas; acciones de caducidad y nulidad; acciones reivindicatorias; acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales y civiles; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos u observaciones a cualquier asunto sobre propiedad industrial; el ejercicio de medidas cautelares y cualesquiera otras acciones, medidas o recursos similares relacionados con la propiedad industrial, los derechos de autor y derechos conexos y los derechos de obtentor de variedades vegetales. A este efecto, los facultamos para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de nuestros intereses, con todas las demás facultades necesarias y por este documento desde ahora declaramos válido y bueno todo cuanto los apoderados hicieren en nuestro beneficio.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en nuestro nombre lo actuado, así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, conciliar, sustituir y revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Firmado en
el



LEGALIZATION

I, the undersigned Notary Public, residing in Basle (Switzerland), certify as true and authentic the signatures applied hereto by Messrs. Mike Dammann, residing in Eimendingen (Germany), and Joachim Hofmann, residing in Lörrach (Germany), both German citizens.

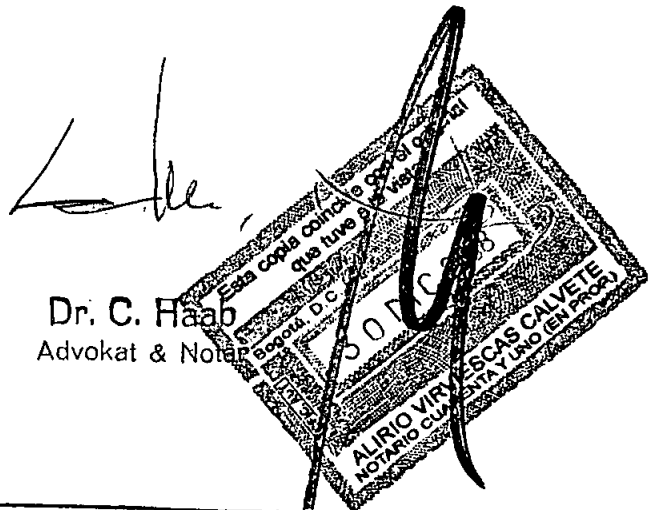
These two gentlemen are authorized - according to a special power of attorney - to represent the **Syngenta Limited**, a company existing under the laws of Great Britain and having its domicile at Guildford, Surrey GU2 7 YH (Great Britain), with their joint signature by two.

I know the named and their signatures personally.

Basle, this 4th (fourth) day of September 2002 (two thousand-two).



Leg. Prot. Nr. 3038/2002



Dr. C. Haab
Advokat & Notar

APOSTILLE
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Schweiz (Suisse)
Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von C. Haab

3. in seiner Eigenschaft als Adv. u. Not.

4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel des (der) Gemeinschen

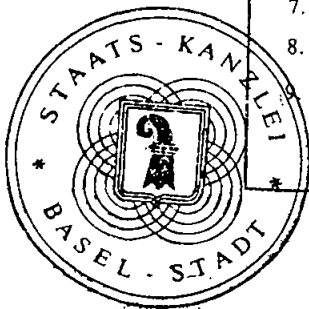
Bestätigt - 5. Sep. 2002

5. in Basel (Bâle) 6. am

7. durch die Staatskanzlei des Kantons Basel-Stadt

8. unter Nr. 7'165/18'989

Siegel/Stempel: 10. Unterschrift: Heidi Fischer



Traducción oficial del alemán de la apostilla adjunta al DOCUMENTO DE PODER que la compañía SYNGENTA LIMITED domiciliada en Guildford, Surrey, Reino Unido, otorga a Ximena Escobar-Uribe y/o Ignacio Escobar-Uribe

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Suiza
Este documento público
2. Ha sido firmado por: El Dr. iur. Conrad Haab
3. Actuando en calidad de: Notario Público
4. Y lleva el sello: Del mencionado Notario

Confirmado

5. En: Basilea
6. El día: 5 de Septiembre del 2002
7. Por: La Cancillería de Estado del Cantón de la Ciudad de Basilea
8. Bajó el No.: 7'165/13'989
9. Sello: CANCELLERIA DE ESTADO DEL CANTON DE LA CIUDAD DE BASILEA
10. Firma: Heidi Fischer



15

ADOLF W
Traductor

Doc 0100 M

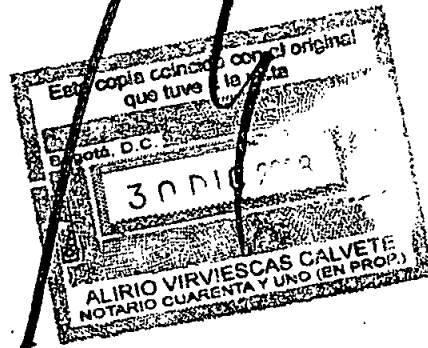
MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

254311
H. Woltzke
Cuya firma aparece en el
documento desempeña
las funciones indicadas

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2002 SET 18 A 12:19

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
BOGOTÁ D.C.



TRADUCCION OFICIAL DEL INGLES de la Legalización de firmas adjunta al Poder que Syngenta Limited con domicilio en Guildford, Surrey, Reino Unido, otorga a Jimena Escobar-Uribe y/o Ignacio Escobar-Uribe.

LEGALIZACION

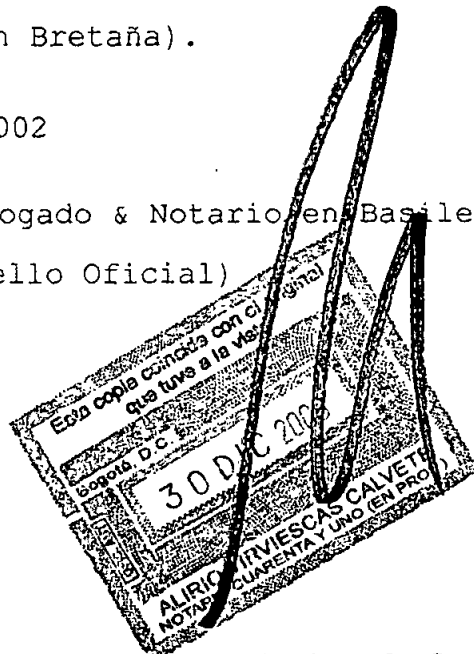
Yo, el suscrito Notario Público domiciliado en Basilea, Suiza, certifico que las firmas que aparecen al dorso de este documento son las firmas genuinas y auténticas ejecutadas por los Señores Mike Dammann, domiciliado en Eimeldingen (Alemania), y Joachim Hoffmann, domiciliado en Lörrach (Alemania), ciudadanos alemanes ambos.

Estos dos caballeros se encuentran autorizados -de acuerdo con un poder especial- para representar mediante su firma conjunta de a dos a *Syngenta Limited*, una compañía existente de conformidad con las leyes de Gran Bretaña y está domiciliada en Guildford, Surrey GU2 7YH (Gran Bretaña).

Basilea, 4 de Septiembre del 2002

Dr. iur. Conrad Haab, Abogado & Notario en Basilea
(Firma y Sello Oficial)

Prot. de Leg. No. 3038/2002



[Apostilla en idioma Alemán fechada el 5 de Septiembre del 2002 que legaliza la firma del Notario Dr. iur. Conrad Haab bajo el No. 7'165/13'989]

Méndez S.
SE MIGUEL MENDEZ
Traductor Oficial
de Mayo 1988 MINJUSTICIA

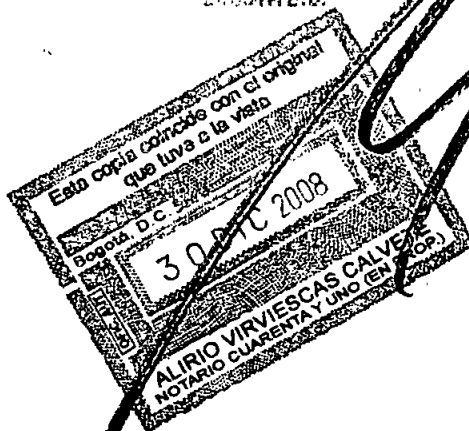
MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES.

254312
J. A. Mendez
COYA FIRMA ADARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE AGUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2002 SET 18 PM 12: 20

JEFE DE RELACIONES
BOGOTA D.C.



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 January 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/009908 A1

(51) International Patent Classification:
C07D 471/04 (2006.01) A01N 43/60 (2006.01)

(74) Agent: INTELLECTUAL PROPERTY DEPART-
MENT: Syngenta Limited, P.O. Box 3538, Jealott's Hill
Research Centre, Bracknell, RG42 6YA (GB).

(21) International Application Number:
PCT/GB2007/002668

(22) International Filing Date: 16 July 2007 (16.07.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0614471.1 20 July 2006 (20.07.2006) GB

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CARTER, Neil,
Brian [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealott's Hill Interna-
tional Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY
(GB). CORDINGLEY, Matthew, Robert [GB/GB]; Syn-
genta Limited, Jealott's Hill International Research Centre,
Bracknell, Berkshire RG42 6EY (GB). CROWLEY,
Patrick, Jeff [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealott's Hill
International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42
6EY (GB). TURNBULL, Michael, Drysdale [GB/GB];
Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research
Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY (GB).

(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, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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, SI, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

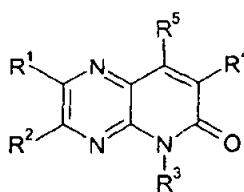
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, 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: PYRIDO [2, 3-B] PYRAZINE DERIVATIVES USEFUL AS HERBICIDAL COMPOUNDS



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to a method of controlling plants or inhibiting plant growth which comprises applying to the plants or to the locus thereof a herbicidally effective amount of a compound of formula (I) wherein R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are as defined in claim 1; or salts or N-oxides thereof. Furthermore, the present invention relates to processes for preparing compounds of formula (I), to herbicidal compositions comprising compounds of formula (I) and to certain novel pyrido[2,3-b]pyrazines.

WO 2008/009908 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2007/002668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D471/04 A01N43/60

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, BEILSTEIN 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 2005/123698 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; CROWLEY PATRICK JELF [GB]; MUELLER UR) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application tables 29-33; compound FOML. 5	7,8
X	WO 2005/123733 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; CROWLEY PATRICK JELF [GB]; MUELLER UR) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application page 59; table 26 page 48; compound FORML. 5	7,8
A	WO 03/010145 A (BAYER AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; ULLMANN ASTRID [DE]; ERDELEN CHRIS) 6 February 2003 (2003-02-06) the whole document	1-16

☐ 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2007

Date of mailing of the international search report

24/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Megido, Benigno

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2007/002668

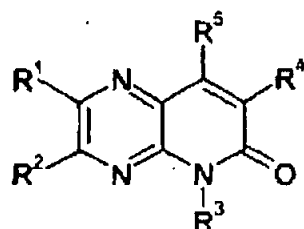
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2005123698	A	29-12-2005	EP	1771423 A1		11-04-2007
WO 2005123733	A	29-12-2005	EP	1758901 A1		07-03-2007
WO 03010145	A	06-02-2003	BR	0211343 A		28-09-2004
			DE	10135466 A1		06-02-2003
			EP	1412333 A1		28-04-2004
			JP	2005500339 T		06-01-2005
			MX	PA04000579 A		20-04-2004

DERIVADOS DE PIRIDO[2,3-B]PIRAZINA ÚTILES COMO COMPUESTOSHERBICIDAS

La presente invención se relaciona con pirido[2,3-b]pirazinas herbicidas novedosas, con procesos para su preparación, con composiciones que comprenden aquellos compuestos, y con su uso en el control de plantas o en inhibir el crecimiento de las plantas.

Se describen las pirido[2,3-b]pirazinas como intermedios en la síntesis de compuestos fungicidas, por ejemplo, en la WO 04/056825, WO 05/123698 y la WO 05/123733. Se describen pirido[2,3-b]pirazinas como compuestos fungicidas en la WO 05/010000. Se ha encontrado ahora sorprendentemente que ciertas pirido[2,3-b]pirazinas exhiben excelentes propiedades herbicidas y se inhibición del crecimiento.

La presente invención proporciona por lo tanto un método para controlar plantas que comprende aplicar a las plantas o al sitio de estas una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I)



(I)

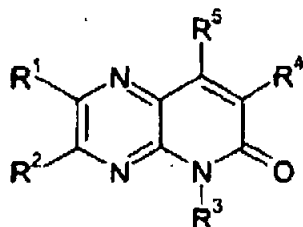
en donde

DERIVADOS DE PIRIDO[2,3-B]PIRAZINA ÚTILES COMO COMPUESTOSHERBICIDAS

La presente invención se relaciona con pirido[2,3-b]pirazinas herbicidas novedosas, con procesos para su preparación, con composiciones que comprenden aquellos compuestos, y con su uso en el control de plantas o en inhibir el crecimiento de las plantas.

Se describen las pirido[2,3-b]pirazinas como intermedios en la síntesis de compuestos fungicidas, por ejemplo, en la WO 04/056825, WO 05/123698 y la WO 05/123733. Se describen pirido[2,3-b]pirazinas como compuestos fungicidas en la WO 05/010000. Se ha encontrado ahora sorprendentemente que ciertas pirido[2,3-b]pirazinas exhiben excelentes propiedades herbicidas y se inhibición del crecimiento.

La presente invención proporciona por lo tanto un método para controlar plantas que comprende aplicar a las plantas o al sitio de estas una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I)



(I)

en donde

WO 2006/007700 2 1070200/002000

R¹ y R² son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, halo, ciano, hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, arilo o arilo sustituido por uno a cinco R⁶, que pueden ser iguales o diferentes, o heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a cinco R⁶, que pueden ser iguales o diferentes;

R³ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, alquino C₂-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀-alquilo C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₆-, cianoalquilo C₁-C₁₀-, alcoxi C₁-C₁₀-carbonil-alquilo C₁-C₆-, N-alquilo C₁-C₃-aminocarbonil-alquilo C₁-C₆-, N,N-di-(alquilo C₁-C₃)-aminocarbonil-alquilo C₁-C₆-, aril-alquilo C₁-C₆- o aril-alquilo C₁-C₆- en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclil-alquilo C₁-C₆- o heterociclil-alquilo C₁-C₆- en donde el grupo funcional heterociclilo se sustituye por uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes;

R⁴ es arilo o arilo sustituido por uno a cinco R⁸, que pueden ser iguales o diferentes, o heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a cuatro R⁸, que pueden ser iguales o diferentes;

R⁵ es hidroxilo, R⁹-oxi-, R¹⁰-carboniloxi-, tri-R¹¹-sililoxi- o R¹²-sulfoniloxi-, cada R⁶, R⁷ y R⁸ es independientemente halo,

ciano, nitro, alquilo C₁-C₁₀, haloalquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀, hidroxilo, alcoxi C₁-C₁₀, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₄-, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalcoxi C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇-alquilo C₁-C₄-, cicloalquilo C₃-C₇-alcoxi C₁-C₄-, alquilcarbonilo C₁-C₆-, formilo, alcoxycarbonilo C₁-C₄-, alquilcarboniloxi C₁-C₄-, alquiltio C₁-C₁₀-, haloalquiltio C₁-C₄-, alquilsulfinilo C₁-C₁₀-, haloalquilsulfinilo C₁-C₄-, alquilsulfonilo C₁-C₁₀-, haloalquilsulfonilo C₁-C₄-, amino, alquilamino C₁-C₁₀-, di-alquilamino C₁-C₁₀-, alquilcarbonilamino C₁-C₁₀-, arilo o arilo sustituido por uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquilo C₁-C₄- o aril-alquilo C₁-C₄- en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilo C₁-C₄- o heteroaril-alquilo C₁-C₄- en donde el grupo funcional heteroarilo se sustituye por uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, ariloxi- o ariloxi- sustituido por uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxi- o heteroariloxi- sustituido por uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, ariltio- o ariltio-sustituido por uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltio- o heteroariltio-sustituido por uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes,;

WU 2006/009900 7

R⁹ es alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, alquino C₂-C₁₀ o aril-alquilo C₁-C₄- o aril-alquilo C₁-C₄- en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a cinco sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

R¹⁰ es alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀- alquilo C₁-C₁₀-, haloalquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, alquino C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₁₀-, alquiltio C₁-C₄-alquilo C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, alquino C₂-C₁₀, alquiltio C₁-C₁₀-, N-alquilo C₁-C₄-amino-, N,N-di-(alquilo C₁-C₄)-amino-, arilo o arilo sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquilo C₁-C₄- o aril-alquilo C₁-C₄- en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilo C₁-C₄- o heteroaril-alquilo C₁-C₄- en donde el grupo funcional heteroarilo se sustituye por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, ariloxi- o ariloxi- sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxi- o heteroariloxi- sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, ariltio- o ariltio- sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltio- o heteroariltio- sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes;

WU 2008/009908

cada R¹¹ es independientemente alquilo C₁-C₁₀ o fenilo o fenilo sustituido por uno a cinco sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

R¹² es alquilo C₁-C₁₀ o fenilo o fenilo sustituido por uno a cinco sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

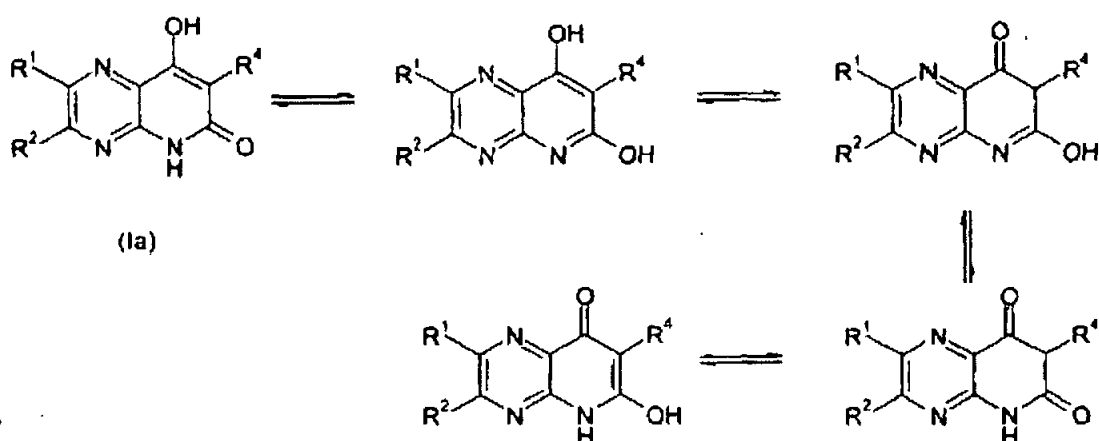
cada R¹³ es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; y

cada R¹⁴ es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₁₀, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₀, alcoxycarbonilo C₁-C₄-, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₁₀-, haloalquiltio C₁-C₄-, alquilsulfinilo C₁-C₁₀-, haloalquilsulfinilo C₁-C₄-, alquilsulfonilo C₁-C₁₀-, haloalquilsulfonilo C₁-C₄-, arilo o arilo sustituido por uno a cinco sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, o heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a cuatro sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; o sus sales o N-óxidos.

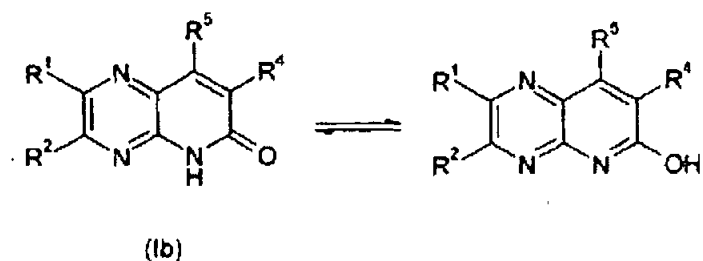
Los compuestos de la fórmula (I) pueden existir en diferentes formas isómeros ópticos o geométricos o

tautoméricos. Esta invención cubre todos de tales isómeros y tautómeros y sus mezclas en todas las proporciones así como también formas isotópicas tales como compuestos deuteriados.

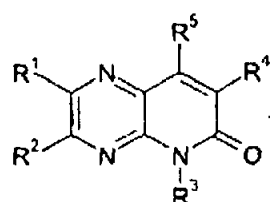
Por ejemplo, un compuesto de la fórmula (Ia), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R^3 es hidrógeno y R^5 es hidroxilo, se puede dibujar en por lo menos cinco formas tautoméricas.



Por ejemplo, un compuesto de la fórmula (Ib), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R^3 es hidrógeno y R^5 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidroxilo, se pueden dibujar en por lo menos dos formas tautoméricas.

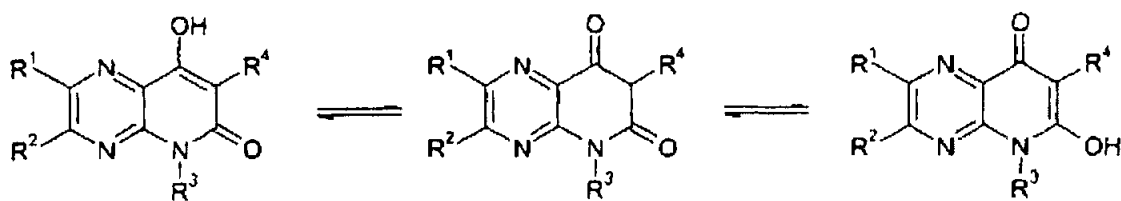


Un compuesto de la fórmula (Ic), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R³ es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R⁵ es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidroxilo, se pueden dibujar en solo una forma tautomérica.



(Ic)

Un compuesto de la fórmula (Id), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R³ es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R⁵ es hidroxilo, se pueden dibujar en tres formas tautoméricas.



(Id)

Cada grupo funcional alquilo (ya sea solo o como parte de un grupo más grande, tal como alcoxi, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo) es una cadena recta o ramificada y

es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo o neo-pentilo.

Los grupos alquilo son preferiblemente grupos alquilo C₁ a C₆, más preferiblemente grupos alquilo C₁-C₄ y más preferiblemente grupos alquilo C₁-C₃.

Los grupos funcionales alquenilo y alquinilo (ya sea solos o como parte de un grupo más grande, tal como alqueniloxi o alquiniloxi) pueden estar en la forma de cadenas rectas o ramificadas, y los grupos funcionales alquenilo, cuando sea apropiado, puede ser de las configuraciones (E)- o (Z)-. Ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los grupos alquenilo y alquinilo son preferiblemente grupos alquenilo o alquinilo C₂ a C₆, más preferiblemente C₂-C₄ y más preferiblemente grupos alquenilo o alquinilo C₂-C₃.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

Los grupos haloalquilo (ya sea solos o como parte de un grupo más grande, tal como haloalcoxi o haloalquiltio) son grupos alquilo que se sustituyen con uno o más de los mismos o diferentes átomos de halógeno y son, por ejemplo, -CF₃, -CF₂Cl, -CH₂CF₃ o -CH₂CHF₂. Los grupos haloalquenilo y haloalquinilo (ya sea solos o como parte de un grupo más

grande, tal como haloalquenilo o haloalquinilo) son grupos alquenilo y alquinilo, respectivamente, que se sustituyen con uno o más de los mismos o diferentes átomos de halógeno y son, por ejemplo, $-\text{CH}=\text{CF}_2$, $-\text{CCl}=\text{CClF}$ o $-\text{C}\equiv\text{CCl}$.

Los grupos cianoalquilo son grupos alquilo que se sustituyen con uno o más grupos ciano, por ejemplo, cianometilo o 1,3-dicianopropilo.

Los grupos cicloalquilo pueden estar en forma mono- o bi-cíclica y se pueden sustituir opcionalmente por uno o más grupos metilo. Los grupos cicloalquilo preferiblemente contienen 3 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cicloalquilo monocíclicos son ciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 2-metilciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

En el contexto de la presente especificación el término "arilo" se refiere a un sistema de anillo que puede ser mono-, bi- o tricíclico. Ejemplos de tales anillos incluyen fenilo, naftalenilo, antracenilo, indenilo o fenantrenilo. Un grupo arilo preferido es fenilo. El término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo aromático que contiene por lo menos un heteroátomo y que consiste de un único anillo o de dos o más anillos fusionados. Preferiblemente, los anillos únicos contendrán hasta tres y sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se escogerán preferiblemente de

nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de tales grupos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, furanoilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Un grupo heteroarilo preferido es piridina. Ejemplos de grupos bicíclicos son benzotiofenilo, bencimidazolilo, benzotiadiazolilo, quinolinilo, cinnolinilo, quinoxalinilo y pirazolo[1,5-a]pirimidinilo.

El término "heterociclilo" se define para incluir heteroarilo y en adición sus análogos insaturados o parcialmente insaturados tales como 4,5,6,7-tetrahidro-benzotiofenilo, cromen-4-onilo, 9H-fluorenilo, 3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-dioxepinilo, 2,3-dihidro-benzofuranoilo, piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidro-isoxazolilo, tetrahidrofuranoilo y morfolinilo.

El término "herbicida" como se utiliza aquí significa un compuesto que controla o modifica el crecimiento de plantas. El término "cantidad herbicidamente efectiva" significa la cantidad de tal un compuesto o combinación de tales compuestos que es capaz de producir un efecto que controle o modifique el crecimiento de plantas. Los efectos de control o modificación incluyen toda la desviación del desarrollo natural, por ejemplo: muerte, retardo, quemadura de la hoja, albinismo, enanismo y similares. El término "plantas" se

WO 2006/007700 11

refiere a todas las partes físicas de una planta, que incluye semillas, plántulas, brinjal, raíces, tubérculos, vástagos, tallos, follaje, y frutos. El término "sitio" está destinado a incluir suelo, semillas, y plántulas, así como también vegetación arraigada.

Los valores preferidos de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son, en cualquier combinación, como se establece adelante.

Preferiblemente R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , halo, ciano, hidroxí o alcoxi C_1-C_4 .

Más preferiblemente R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , halo, ciano o hidroxí.

Aún más preferiblemente R^1 es hidrógeno, metilo, cloro o bromo. Todavía aún más preferiblemente R^1 es hidrógeno o cloro. Más preferiblemente R^1 es hidrógeno.

Preferiblemente R^2 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , halo, ciano, hidroxí o alcoxi C_1-C_4 .

Más preferiblemente R^2 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , halo, ciano o hidroxí.

WO 2006/007700 12

Aún más preferiblemente R^2 es hidrógeno, metilo, cloro o bromo.

Todavía aún más preferiblemente R^2 es hidrógeno o cloro.

Más preferiblemente R^2 es hidrógeno.

Preferiblemente R^3 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , alquinilo C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, cianoalquilo C_1-C_{10} -, alcoxicarbonilo C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, N-alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, N,N-di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, bencilo o bencilo en donde el grupo funcional fenilo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o fenetil- o fenetil- en donde el grupo funcional fenilo se sustituye por uno a tres R^7 , que puede ser el mismo o diferente.

Más preferiblemente R^3 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 -alquilo C_1-C_2 -, alcoxi C_1-C_3 -alquilo C_1-C_2 -, cianoalquilo C_1-C_4 -, alcoxicarbonilo C_1-C_3 -alquilo C_1-C_2 -, N-alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_2 -, N,N-di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_2 -, bencilo o bencilo sustituido por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o fenetil- o fenetil- sustituido por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos preferidos

para R^3 son hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, 2-metil-propilo, alilo, but-3-en-1-ilo, propargilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropil-metil-, ciclobutil-metil-, metoximetil-, etoximetil-, 2-metoxi-etil-, cianometil- o bencilo.

Aún más preferiblemente R^3 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alqueniilo C_2-C_4 o alquinilo C_2-C_4 . Ejemplos de tales grupos más preferidos para R^3 son hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, 2-metil-propilo, alilo, but-3-en-1-ilo o propargilo.

Más preferiblemente R^3 es hidrógeno o alquilo C_1-C_2 . Ejemplos de tales grupos más preferidos para R^3 son hidrógeno, metilo o etilo.

Preferiblemente R^4 es arilo o arilo sustituido por uno a cinco R^8 , que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos para R^4 son 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenilo, 2-bromo-4-fluoro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-bromo-4-trifluorometil-fenilo, 2-cloro-3,6-difluoro-5-nitro-fenilo, 2-cloro-3,6-difluoro-fenilo, 2-cloro-4,5-difluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-3-metil-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-5-metil-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-3-nitro-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-5-fluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-fenilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 4-cloro-fenilo, 2-cloro-3-trifluorometil-fenilo, 2-cloro-5-trifluorometil-fenilo, 5-

cloro-2-trifluorometil-fenilo, 6-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 2,3-dicloro-6-fluoro-fenilo, 2,4-dicloro-5-fluoro-fenilo, 3,5-dicloro-2-metoxi-fenilo, 2,3-dicloro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 3,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-4-trifluoro-metoxi-fenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometil-fenilo, 2,6-dietil-4-metil-fenilo, 2-difluorometoxi-fenilo, 2,3-dimetoxi-fenilo, 2,4-dimetoxi-fenilo, 2,5-dimetil-fenilo, 3,5-di(trifluorometil)-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 4-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 6-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2-yodo-fenilo, 2-metoxi-fenilo, 2-metoxi-5-trifluorometoxi-fenilo, 6-metil-2-nitro-fenilo, 2-metil-fenilo, naft-2-ilo, naft-3-ilo, fenilo, 2-nitro-4-trifluorometil-fenilo, 2,3,5-tricloro-fenilo, 2,3,6-tricloro-fenilo, 2-trifluorometoxi-fenilo, 2-trifluorometil-fenilo, 2,3,6-trifluoro-fenilo y 2,4,6-trimetil-fenilo.

Más preferiblemente R^4 es arilo sustituido por uno a cuatro R^8 , que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos para R^4 son 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenilo, 2-cloro-3,6-difluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-3-metil-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-5-metil-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-5-fluoro-fenilo, 2-cloro-fenilo, 2-cloro-3-trifluorometil-fenilo, 2-cloro-5-trifluorometil-fenilo, 6-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 2,3-dicloro-6-fluoro-fenilo, 2,4-dicloro-5-fluoro-fenilo, 3,5-dicloro-2-metoxi-fenilo, 2,3-dicloro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometoxi-fenilo,

2,6-dicloro-4-trifluorometil-fenilo, 2,6-dietil-4-metil-fenilo, 2,3-dimetoxi-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 2-metoxi-fenilo, 2-metoxi-5-trifluorometoxi-fenilo, 2-metil-fenilo, 2-trifluorometoxi-fenilo, 2-trifluorometil-fenilo y 2,4,6-trimetil-fenilo.

Más preferiblemente R^4 es arilo sustituido por dos a tres R^8 , que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos para R^4 son 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenilo, 2-cloro-3,6-difluoro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo y 2,6-dicloro-4-trifluorometoxi-fenilo.

Preferiblemente R^5 es hidroxil, R^9 -oxil o R^{10} -carboniloxil.

Más preferiblemente R^5 es hidroxil, alcoxil C_1-C_4 , alquilcarboniloxil C_1-C_4 -, cicloalquilcarboniloxil C_3-C_6 -, cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilcarboniloxil C_1-C_{10} -, haloalquilcarboniloxil C_1-C_4 -, alquencilcarboniloxil C_2-C_4 -, alquencilcarboniloxil C_2-C_4 -, alcoxil C_1-C_4 -alquilcarboniloxil C_1-C_4 -, alquiltio C_1-C_4 -alquilcarboniloxil C_1-C_4 -, alcoxycarboniloxil C_1-C_4 -, alquenciloxycarboniloxil C_2-C_4 -, alquenciloxycarboniloxil C_2-C_4 -, alquiltiocarboniloxil C_1-C_4 -, N -alquilo C_1-C_4 -aminocarboniloxil-, N,N -di-(alquilo C_1-C_4)-aminocarboniloxil-, arilcarboniloxil o arilcarboniloxil sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilcarboniloxil o heteroarilcarboniloxil-

WU 2008/007700 10 FC1/GB2007/002000

sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquilcarboniloxi C_1-C_4 - o aril-alquilcarboniloxi C_1-C_4 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilcarboniloxi C_1-C_4 - o heteroaril-alquilcarboniloxi C_1-C_4 - en donde el grupo funcional heteroarilo se sustituye por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, ariloxycarboniloxi- o ariloxycarboniloxi- sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxycarboniloxi- o heteroariloxycarboniloxi- sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, ariltiocarboniloxi- o ariltiocarboniloxi- sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltiocarboniloxi- o heteroariltiocarboniloxi- sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de grupos preferidos para R^5 son hidroxil-, metoxil-, etoxil-, metilcarboniloxi-, etilcarboniloxi-, iso-propil-carboniloxi-, n-propilcarboniloxi-, but-2-ilcarboniloxi-, 2-metil-propilcarboniloxi-, terc-butilcarboniloxi-, ciclopropilcarboniloxi-, ciclopentil- metilcarboniloxi-, clorometilcarboniloxi-, trifluorometilcarboniloxi-, alilcarboniloxi-, (E)-prop-1-en-1-ilcarboniloxi-, 2-metil-prop-1-en-1-ilcarbonil-oxi-, metoximetilcarboniloxi-, etoxycarboniloxi-, terc-butoxycarboniloxi-, but-2-in-1-iloxycarboniloxi-, N,N-dietilaminocarboniloxi-, fenilcarboniloxi-, 3-metoxi-fenilcarboniloxi-, 4-nitro-

fenilcarboniloxi-, bencilcarboniloxi-, furano-2-ilcarboniloxi-, 2,5-dimetil-furano-3-ilcarboniloxi-, tiofen-2-ilcarboniloxi-, 3,5-dimetil-isoxazol-4-ilcarboniloxi- y 1-fenil-prop-1-ilcarboniloxi-.

Más preferiblemente R^5 es hidroxil, alquilcarboniloxi C_1-C_4 -, ciclo C_3-C_6 -alquilcarboniloxi-, alquenilcarboniloxi C_2-C_4 -, alquinilcarboniloxi C_2-C_4 -, alcoxycarboniloxi C_1-C_4 -, alqueniloxycarboniloxi C_2-C_4 - o alquiniloxycarboniloxi C_2-C_4 -. Ejemplos de más grupos preferidos para R^5 son hidroxil, metilcarboniloxi-, etilcarboniloxi-, iso-propilcarboniloxi-, n-propilcarboniloxi-, but-2-ilcarboniloxi-, 2-metil-propilcarboniloxi-, terc-butilcarboniloxi-, ciclopropilcarboniloxi-, alilcarboniloxi-, (E)-prop-1-en-1-ilcarboniloxi-, 2-metil-prop-1-en-1-ilcarboniloxi-, etoxycarboniloxi-, terc-butoxycarboniloxi- o but-2-in-1-iloxycarboniloxi-.

Más preferiblemente R^5 es hidroxil, alquilcarboniloxi C_1-C_4 - o alcoxycarboniloxi C_1-C_4 -. Ejemplos de grupos más preferidos para R^5 son hidroxil, metilcarboniloxi-, etilcarboniloxi-, iso-propilcarboniloxi-, n-propilcarboniloxi-, but-2-ilcarboniloxi-, 2-metil-propilcarboniloxi-, terc-butilcarboniloxi-, etoxycarboniloxi- o terc-butoxycarboniloxi-.

WO 2006/007708 10

Preferiblemente R^5 es alquilsulfoniloxi C_1-C_4 -. Ejemplos de grupos preferidos para R^5 son metilsulfoniloxi- e isopropilsulfoniloxi-.

Preferiblemente R^5 es tri-(alquilo C_1-C_4)-sililoxi-. Un ejemplo de grupos preferidos para R^5 es dimetil-terc-butil-sililoxi-.

Preferiblemente cada R^6 es independientemente halo, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 . Ejemplos de tales grupos preferidos para R^6 son cloro, fluoro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi o trifluorometoxi.

Preferiblemente cada R^7 es independientemente halo, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 . Ejemplos de tales grupos preferidos para R^7 son cloro, fluoro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi y trifluorometoxi.

Más preferiblemente cada R^7 es independientemente halo, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o alquilo C_1-C_4 . Ejemplos de tales grupos preferidos para R^7 son cloro, fluoro, metilo, etilo, trifluorometilo y metoxi.

Preferiblemente cada R^8 es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_{10} , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_{10} ,

WO 2006/009906 12

alcoxicarbonilo C₁-C₄-, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₁₀-, haloalquiltio C₁-C₄-, alquilsulfinilo C₁-C₁₀-, haloalquilsulfinilo C₁-C₄-, alquilsulfonilo C₁-C₁₀- o haloalquilsulfonilo C₁-C₄-.

Más preferiblemente cada R⁸ es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₁₀, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₀, alcoxicarbonilo C₁-C₄- o haloalcoxi C₁-C₄.

Más preferiblemente cada R⁸ es independientemente halo, alquilo C₁-C₁₀, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₀ o haloalcoxi C₁-C₄. Ejemplos de tales grupos preferidos para R⁸ son fluoro, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi o trifluorometoxi.

Preferiblemente R⁹ es alquilo C₁-C₁₀.

Más preferiblemente R⁹ es alquilo C₁-C₄.

Aún más preferiblemente R⁹ es metilo o etilo.

Más preferiblemente R⁹ es metilo.

Preferiblemente R¹⁰ es alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, alquino C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₄- alquilo C₁-C₁₀-, alquiltio C₁-C₄-alquilo C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₁₀, alquiltio C₁-C₁₀-, N-alquilo C₁-C₄-amino-, N,N-di-

(alquilo C₁-C₄)-amino-, fenilo o fenilo sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, bencilo o bencilo en donde el grupo funcional fenilo se sustituye por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, tienilo o tienilo sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, piridilo o piridilo sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, fenoxi o fenoxi sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, o feniltio o feniltio sustituido por uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes.

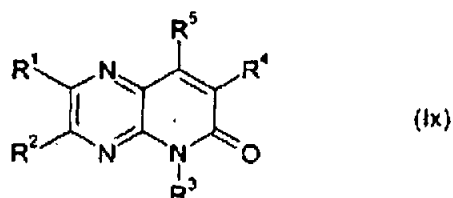
Preferiblemente cada R¹¹ es independientemente alquilo C₁-C₄.

Preferiblemente R¹² es alquilo C₁-C₄.

Preferiblemente cada R¹³ es independientemente halo, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄. Ejemplos de tales grupos preferidos son cloro, fluoro, nitro, metilo, etilo, trifluorometilo y metoxi.

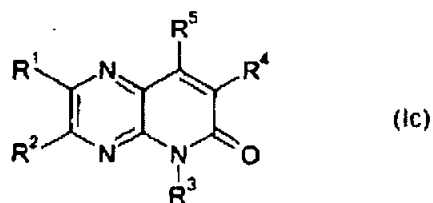
Preferiblemente cada R¹⁴ es halo, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄. Ejemplos de tales grupos preferidos son cloro, fluoro, nitro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi y trifluorometoxi.

En una modalidad la invención proporciona un método para controlar plantas que comprende aplicar a las plantas o al sitio de éstas una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (Ix)



en donde R^1 , R^2 , R^4 y R^5 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^3 es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , alquinilo C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, cianoalquilo C_1-C_{10} -, alcoxicarbonilo C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, N-alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, N,N-di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, aril-alquilo C_1-C_6 - o aril-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclíl-alquilo C_1-C_6 - o heterociclíl-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional heterociclílo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; o sus sales o N-óxidos. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R^3 son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I) excepto que R^3 no puede ser hidrógeno.

En otra modalidad la invención proporciona un método para controlar plantas que comprende aplicar a las plantas o al sitio de éstas una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (Ic)

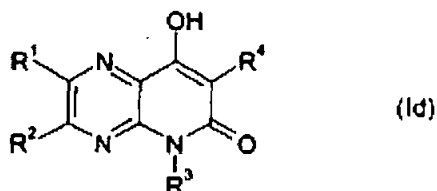


en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^3 es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , alquinilo C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, cianoalquilo C_1-C_{10} -, alcoxicarbonilo C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, *N*-alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, *N,N*-di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, aril-alquilo C_1-C_6 - o aril-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclíl-alquilo C_1-C_6 - o heterociclíl-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional heterociclílo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; y R^5 es R^9 -oxi-, R^{10} -carboniloxi-, tri- R^{11} -sililoxi- o R^{12} -sulfoniloxi-; o sus sales o *N*-óxidos. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R^3 son las mismas como las preferencias establecidas para los

WO 2006/007906 23 PCT/GB2007/002000

sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I) excepto que R^3 no puede ser hidrógeno. Las preferencias para R^5 son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I) excepto que R^5 no puede ser hidroxilo.

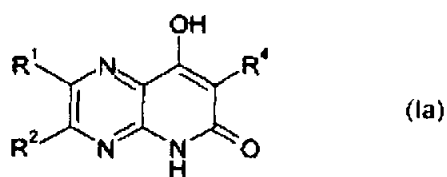
En otra modalidad la invención proporciona un método para controlar plantas que comprende aplicar a las plantas o al sitio de éstas una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (Id)



en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^3 es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , alquinilo C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, cianoalquilo C_1-C_{10} -, alcoxycarbonilo C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, N -alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, N,N -di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, aril-alquilo C_1-C_6 - o aril-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclílo-alquilo C_1-C_6 - o heterociclílo-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional heterociclílo se sustituye por uno a

tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; o sus sales o N-óxidos. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 y R^{13} son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R^3 son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I) excepto que R^3 no puede ser hidrógeno.

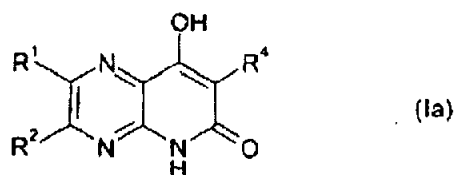
Ciertos compuestos de la fórmula (I) son novedosos y como tal forman un aspecto adicional de la invención. Un grupo de compuestos novedosos son compuestos de la fórmula (Ia)



en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I); o sus sales o N-óxidos, dado que si R^1 y R^2 son hidrógeno, R^4 no es 4-bromo-2,6-difluoro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-metil-fenilo, 2-cloro-fenilo, 5-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 4-ciano-2,6-difluoro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxycarbonil-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxi-fenilo, 2,6-difluoro-4-metil-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo,

2,4-difluoro-fenilo, 2,5-difluoro-fenilo, 2,6-difluoro-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 6-fluoro-2-metoxi-fenilo, 2-fluoro-4-metil-fenilo, 6-fluoro-2-metil-fenilo, 4-fluoro-2-metil-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 4-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 5-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2,3,4,5,6-pentafluoro-fenilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-fenilo, 2,3,4-trifluoro-fenilo, 2,4,6-trifluoro-fenilo, 2,5,6-trifluoro-fenilo o 2,4,6-trimetil-fenilo. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^8 y R^{13} son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Algunos de estos compuestos exhiben buena actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden utilizar como intermedios para la síntesis de los compuestos de la fórmula (Ib), (Ic) y (Id).

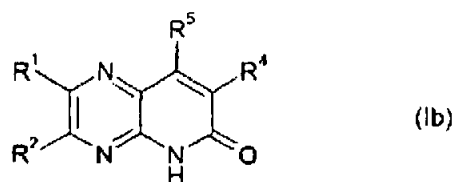
Otro grupo de compuestos novedosos son compuestos de la fórmula (Ia)



en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I); o sus sales o N-óxidos, dado que si R^1 y R^2 son hidrógeno, R^4 no es 2-bromo-4,6-difluoro-fenilo, 4-bromo-2,6-difluoro-fenilo, 2-bromo-6-fluoro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-cloro-4,6-difluoro-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-

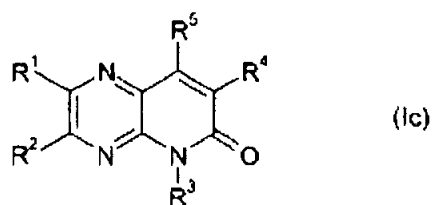
cloro-6-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-fluoro-fenilo, 6-cloro-2-metil-fenilo, 4-cloro-2-metil-fenilo, 2-cloro-fenilo, 6-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 5-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 4-ciano-2,6-difluorofenilo, 2,4-dicloro-6-fluoro-fenilo, 2,6-dicloro-4-fluoro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxicarbonil-fenilo, 4,6-difluoro-2-metoxi-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxi-fenilo, 4,6-difluoro-2-metil-fenilo, 2,6-difluoro-4-metil-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 2,4-difluoro-fenilo, 2,5-difluoro-fenilo, 2,6-difluoro-fenilo, 4,6-difluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2,6-dimetoxi-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 2,6-di(trifluorometil)-fenilo, 6-fluoro-2-metoxi-fenilo, 2-fluoro-4-metil-fenilo, 6-fluoro-2-metil-fenilo, 4-fluoro-2-metil-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 6-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 4-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 5-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2-metoxi-fenilo, 2,3,4,5,6-pentaclorofenilo, 2,3,4,5,6-pentafluoro-fenilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-fenilo, 2,3,6-triclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-trifluorometil-fenilo, 2,3,4-trifluoro-fenilo, 2,4,6-trifluoro-fenilo, 2,5,6-trifluoro-fenilo o 2,4,6-trimetil-fenilo. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^8 y R^{13} son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Algunos de estos compuestos exhiben buena actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden utilizar como intermedios para la síntesis de los compuestos de la fórmula (Ib), (Ic) y (Id).

Otro grupo de compuestos novedosos son compuestos de la fórmula (Ib)



en donde R¹, R² y R⁴ son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R⁵ es R⁹-oxi-, R¹⁰-carboniloxi-, tri-R¹¹ - sililoxi- o R¹²-sulfoniloxi-; o sus sales o N-óxidos. Las preferencias para R¹, R², R⁴, R⁶, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R⁵ son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I) excepto que R⁵ no puede ser hidroxilo. Algunos de estos compuestos exhiben buena actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden utilizar como intermedios para la síntesis de los compuestos de la fórmula (Ia), (Ic) y (Id).

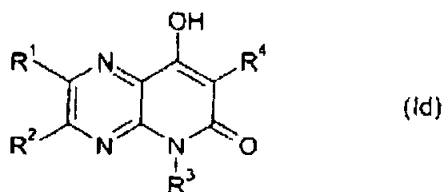
Otro grupo de compuestos novedosos son compuestos de la fórmula (Ic)



en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^3 es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , alquinilo C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, cianoalquilo C_1-C_{10} -, alcoxycarbonilo C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, *N*-alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, *N,N*-di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, aril-alquilo C_1-C_6 - o aril-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclíl-alquilo C_1-C_6 - o heterociclíl-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional heterociclílo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; y R^5 es R^9 -oxi-, R^{10} -carboniloxi-, tri- R^{11} -sililoxi- o R^{12} -sulfoniloxi-; o sus sales o *N*-óxidos. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R^3 son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I) excepto que R^3 no puede ser hidrógeno. Las preferencias para R^5 son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I) excepto que R^5 no puede ser

hidroxi. Más de estos compuestos exhiben excelente actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden utilizar como intermediarios para la síntesis de los compuestos de la fórmula (Ia), (Ib) y (Id).

Un grupo adicional de compuestos novedosos son compuestos de la fórmula (Id)

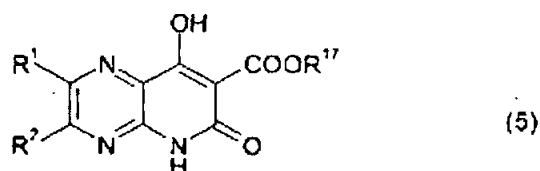


en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^3 es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , alquinilo C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, cianoalquilo C_1-C_{10} -, alcoxycarbonilo C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, *N*-alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, *N,N*-di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, aril-alquilo C_1-C_6 - o aril-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclíl-alquilo C_1-C_6 - o heterociclíl-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional heterociclílo se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; o sus sales o *N*-óxidos. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 y R^{13} son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la

WU 2008/00700

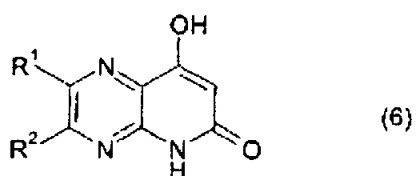
fórmula (I). Las preferencias para R³ son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I) excepto que R³ no puede ser hidrógeno. Más de estos compuestos exhiben buena actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden utilizar como intermedios para la síntesis de los compuestos de la fórmula (Ia), (Ib) y (Ic).

Ciertos intermedios son novedosos y como tal forman un aspecto adicional de la invención. Un grupo de intermedios novedosos son compuestos de la fórmula (5)



en donde R¹ y R² son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R¹⁷ es alquilo C₁-C₆; o sus sales o N-óxidos. Las preferencias para R¹ y R² son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). R¹⁷ es preferiblemente alquilo C₁-C₄, más preferiblemente metilo o etilo, más preferiblemente metilo.

Otro grupo de intermedios novedosos son compuestos de la fórmula (6)

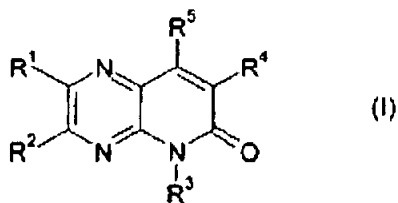


en donde R^1 y R^2 son como se define para los compuestos de la fórmula (I); o sus sales o N-óxidos. Las preferencias para R^1 y R^2 son las mismas como las preferencias establecidas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I).

Los compuestos en las Tablas 1 a 28 adelante ilustran los compuestos de la invención.

Tabla 1:

La Tabla 1 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-cloro-3,6-difluoro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.



Número de compuesto	R ³	R ⁵
1.001	H	-OH
1.002	H	-OCH ₃
1.003	H	-OCOCH ₃
1.004	H	-OCOCH ₂ CH ₃
1.005	H	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.006	H	-OCOC(C ₂ H ₅) ₃
1.007	H	-OCO-ciclo-C ₃ H ₅
1.008	H	-OCO-C ₆ H ₅
1.009	H	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.010	H	-OCOCH ₂ Cl
1.011	H	-OCOCF ₃
1.012	H	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.013	H	-OCON(C ₂ H ₅) ₂
1.014	H	-O(CO)OCH ₂ CH ₃
1.015	-CH ₃	-OH
1.016	-CH ₃	-OCH ₃
1.017	-CH ₃	-OCOCH ₃
1.018	-CH ₃	-OCOCH ₂ CH ₃
1.019	-CH ₃	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.020	-CH ₃	-OCOC(C ₂ H ₅) ₃
1.021	-CH ₃	-OCO-ciclo-C ₃ H ₅
1.022	-CH ₃	-OCO-C ₆ H ₅

Número de compuesto	R ³	R ⁵
1.023	-CH ₃	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.024	-CH ₃	-OCOCH ₂ Cl
1.025	-CH ₃	-OCOCF ₃
1.026	-CH ₃	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.027	-CH ₃	-OCON(C ₂ H ₅) ₂
1.028	-CH ₃	-O(CO)OCH ₂ CH ₃
1.029	-CH ₂ CH ₃	-OH
1.030	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃
1.031	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH ₃
1.032	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ CH ₃
1.033	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.034	-CH ₂ CH ₃	-OCOC(C ₂ H ₅) ₃
1.035	-CH ₂ CH ₃	-OCO-ciclo-C ₃ H ₅
1.036	-CH ₂ CH ₃	-OCO-C ₆ H ₅
1.037	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.038	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ Cl
1.039	-CH ₂ CH ₃	-OCOCF ₃
1.040	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.041	-CH ₂ CH ₃	-OCON(C ₂ H ₅) ₂
1.042	-CH ₂ CH ₃	-O(CO)OCH ₂ CH ₃
1.043	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	-OH
1.044	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	-OCH ₃

Número de compuesto	R ¹	R ⁵
1.045	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCOCH ₃
1.046	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCOCH ₂ CH ₃
1.047	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.048	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCOC(C H ₃) ₃
1.049	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCO- ciclo- C ₃ H ₅
1.050	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCO- C ₆ H ₅
1.051	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.052	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCOCH ₂ Cl
1.053	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCOCF ₃
1.054	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.055	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-OCON(C H ₃ CH ₂) ₂
1.056	-CH ₂ CH ₂ C H ₃	-O(CO)O CH ₂ CH ₃
1.057	-CH(CH ₃) ₂	-OH
1.058	-CH(CH ₃) ₂	-OCH ₃
1.059	-CH(CH ₃) ₂	-OCOCH ₃
1.060	-CH(CH ₃) ₂	-OCOCH ₂ CH ₃
1.061	-CH(CH ₃) ₂	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.062	-CH(CH ₃) ₂	-OCOC(C H ₃) ₃
1.063	-CH(CH ₃) ₂	-OCO- ciclo- C ₃ H ₅
1.064	-CH(CH ₃) ₂	-OCO- C ₆ H ₅
1.065	-CH(CH ₃) ₂	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.066	-CH(CH ₃) ₂	-OCOCH ₂ Cl
1.067	-CH(CH ₃) ₂	-OCOCF ₃
1.068	-CH(CH ₃) ₂	-OCOCH ₂ OCH ₃

Número de compuesto	R ³	R ⁵
1.069	-CH(CH ₃) ₂	-OCON(C H ₃ CH ₂) ₂
1.070	-CH(CH ₃) ₂	-O(CO)O CH ₂ CH ₃
1.071	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OH
1.072	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCH ₃
1.073	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCOCH ₃
1.074	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ CH ₃
1.075	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.076	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCOC(C H ₃) ₃
1.077	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCO- ciclo- C ₃ H ₅
1.078	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCO- C ₆ H ₅
1.079	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.080	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ Cl
1.081	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCOCF ₃
1.082	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.083	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-OCON(C H ₃ CH ₂) ₂
1.084	-CH ₂ CH ₂ C H ₂ CH ₃	-O(CO)O CH ₂ CH ₃
1.085	-CH ₂ CH=C H ₂	-OH
1.086	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCH ₃
1.087	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCOCH ₃
1.088	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCOCH ₂ CH ₃
1.089	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.090	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCOC(C H ₃) ₃

Número de compuesto	R ³	R ⁵
1.091	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCO- ciclo- C ₃ H ₅
1.092	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCO- C ₆ H ₅
1.093	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.094	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCOCH ₂ Cl
1.095	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCOCF ₃
1.096	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.097	-CH ₂ CH=C H ₂	-OCON(C H ₃ CH ₂) ₂
1.098	-CH ₂ CH=C H ₂	-O(CO)O CH ₂ CH ₃
1.099	-CH ₂ C≡CH	-OH
1.100	-CH ₂ C≡CH	-OCH ₃
1.101	-CH ₂ C≡CH	-OCOCH ₃
1.102	-CH ₂ C≡CH	-OCOCH ₂ CH ₃
1.103	-CH ₂ C≡CH	-OCOCH(C H ₃) ₂
1.104	-CH ₂ C≡CH	-OCOC(C H ₃) ₃
1.105	-CH ₂ C≡CH	-OCO- ciclo- C ₃ H ₅
1.106	-CH ₂ C≡CH	-OCO- C ₆ H ₅
1.107	-CH ₂ C≡CH	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.108	-CH ₂ C≡CH	-OCOCH ₂ Cl
1.109	-CH ₂ C≡CH	-OCOCF ₃
1.110	-CH ₂ C≡CH	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.111	-CH ₂ C≡CH	-OCON(C H ₃ CH ₂) ₂
1.112	-CH ₂ C≡CH	-O(CO)O CH ₂ CH ₃
1.113	-CH ₂ CN	-OH
1.114	-CH ₂ CN	-OCH ₃
1.115	-CH ₂ CN	-OCOCH ₃

Número de compuesto	R ³	R ⁵
1.116	-CH ₂ CN	-OCOCH ₂ CH ₃
1.117	-CH ₂ CN	-OCOCH(C H ₃) ₂
1.118	-CH ₂ CN	-OCOC(C H ₃) ₃
1.119	-CH ₂ CN	-OCO- ciclo- C ₃ H ₅
1.120	-CH ₂ CN	-OCO- C ₆ H ₅
1.121	-CH ₂ CN	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.122	-CH ₂ CN	-OCOCH ₂ Cl
1.123	-CH ₂ CN	-OCOCF ₃
1.124	-CH ₂ CN	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.125	-CH ₂ CN	-OCON(C H ₃ CH ₂) ₂
1.126	-CH ₂ CN	-O(CO)O CH ₂ CH ₃
1.127	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OH
1.128	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCH ₃
1.129	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCOCH ₃
1.130	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCOCH ₂ CH ₃
1.131	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCOCH(C H ₃) ₂
1.132	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCOC(C H ₃) ₃
1.133	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCO- ciclo- C ₃ H ₅
1.134	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCO- C ₆ H ₅
1.135	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCOCH ₂ C ₆ H ₅
1.136	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCOCH ₂ Cl
1.137	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCOCF ₃
1.138	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCOCH ₂ OCH ₃
1.139	-CH ₂ C ₆ H ₅	-OCON(C H ₃ CH ₂) ₂

Número de compuesto	R ³	R ⁵
1.140	-CH ₂ C ₆ H ₅	-O(CO)O CH ₂ CH ₃

WO 2006/009906

33

13/032007/002000

Tabla 2:

La Tabla 2 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-cloro-4-fluoro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 3:

La Tabla 3 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-cloro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 4:

La Tabla 4 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 3,5-dicloro-2-metoxi-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 5:

La Tabla 5 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,3-dicloro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 6:

La Tabla 6 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,4-dicloro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 7:

La Tabla 7 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,5-dicloro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 8:

La Tabla 8 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,6-dicloro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 9:

La Tabla 9 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,6-dicloro-4-trifluorometil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 10:

La Tabla 10 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,6-dietil-4-metil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 11:

La Tabla 11 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-fluoro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 12:

La Tabla 12 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-metoxi-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 13:

La Tabla 13 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-metil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 14:

La Tabla 14 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-trifluorometoxi-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 15:

La Tabla 15 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-trifluorometil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 16:

La Tabla 16 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 17:

La Tabla 17 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,3-dicloro-6-fluorofenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 18:

La Tabla 18 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-cloro-6-fluoro-3-metil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 19:

La Tabla 19 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,6-dicloro-4-trifluorometoxi-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 20:

La Tabla 20 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 6-cloro-2-trifluorometil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 21:

La Tabla 21 proporciona 140 compuestos de la fórmula (1), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-cloro-5-trifluorometil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 22:

La Tabla 22 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-cloro-5-fluorofenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 23:

La Tabla 23 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,4-dicloro-5-fluorofenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 24:

La Tabla 24 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-metoxi-5-trifluorometoxi-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 25:

La Tabla 25 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,3-dimetoxi-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 26:

La Tabla 26 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-cloro-3-trifluorometil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 27:

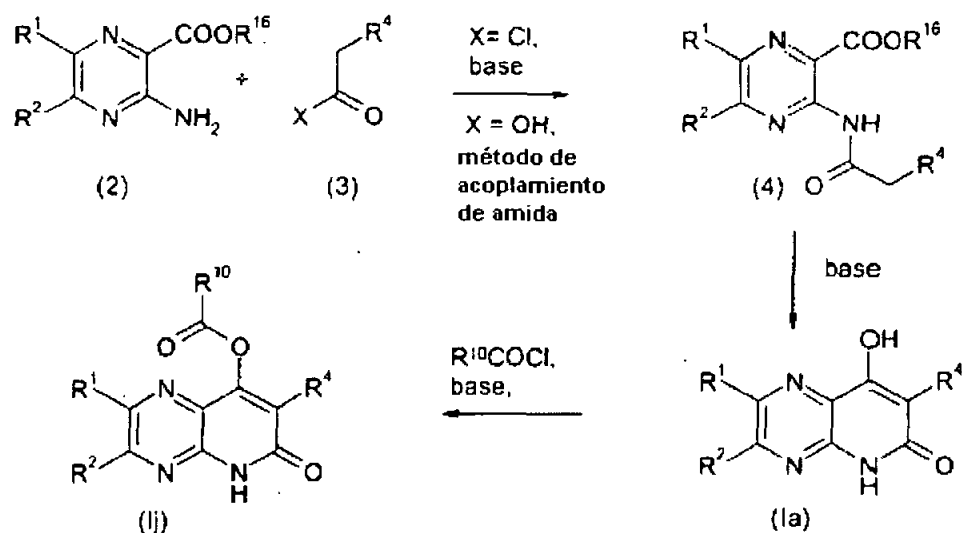
La Tabla 27 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2-cloro-6-fluoro-5-metil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 28:

La Tabla 28 proporciona 140 compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^4 es 2,4,6-trimetil-fenilo y R^3 y R^5 tienen los valores listados en la Tabla 1.

Los compuestos de la invención se pueden hacer mediante una variedad de métodos, por ejemplo mediante los métodos descritos en los Esquemas 1 a 12.

Esquema 1



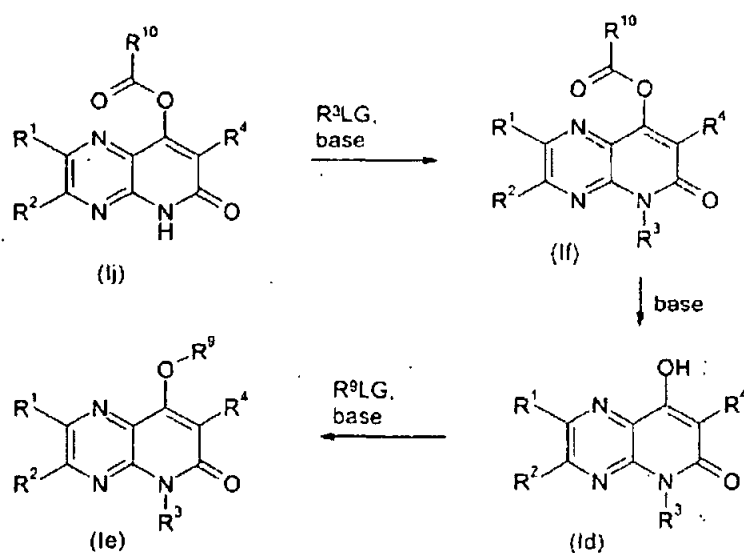
1) Compuestos de la fórmula (4) en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^{16} es alquilo C_1-C_6 se pueden hacer mediante reacción de un éster amino-pirazina de la fórmula (2) en donde R^1 y R^2 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^{16} es alquilo C_1-C_6 con un derivado ácido de la fórmula (3) en donde R^4 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) y X es halógeno o hidroxilo, como se muestra en el **Esquema 1**. Por ejemplo, si (3) es un cloruro ácido (es decir en donde X es cloro) la reacción puede convenientemente ser llevada a cabo opcionalmente en la presencia de una base, tal como trietilamina o piridina, en un disolvente adecuado, tal como acetonitrilo o diclorometano, opcionalmente utilizando calor de microondas. Alternativamente, si (3) es un ácido carboxílico (es decir en donde X es hidroxilo) la reacción puede convenientemente ser llevada a cabo utilizando un método de acoplamiento amida, por ejemplo mediante reacción con un agente de acoplamiento, tal como cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfínico, en la presencia de una base, tal como trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como diclorometano, u otros métodos de acoplamiento de amida que se han revisado en Tetrahedron (2005), 61(46), 10827-10852.

2) Compuestos de la fórmula (Ia), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R^3 es hidrógeno y R^5 es hidroxilo, se pueden preparar al tratar un compuesto de la fórmula (4) como se define en 1) con una base, tal como carbonato de potasio

en un disolvente adecuado, tal como dimetilformamida, opcionalmente utilizando calor de microondas, o hexametildisilazida de litio en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano.

3) Compuestos de la fórmula (Ij), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R^3 es hidrógeno y R^5 es $-O-CO-R^{10}$, se pueden preparar mediante reacción de un compuesto de la fórmula (Ia) como se define en 2) con un cloruro ácido de la fórmula $R^{10}COCl$ o un anhídrido ácido de fórmula $(R^{10}CO)_2O$ en donde R^{10} es como se define para los compuestos de la fórmula (I), opcionalmente en la presencia de una base, tal como trietilamina, opcionalmente en un disolvente adecuado, tal como diclorometano.

Esquema 2



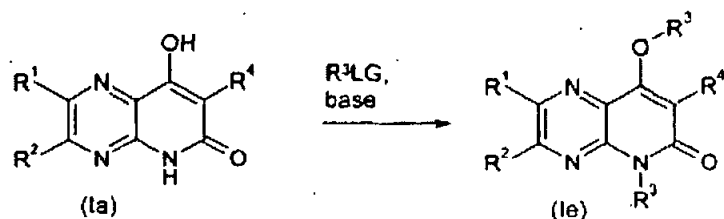
4) Compuestos de la fórmula (If), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R^3 es como se define para el compuesto de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R^5 es -O-CO- R^{10} , se pueden preparar a partir de un compuesto de la fórmula (Ij) como se define en 3) mediante reacción con un compuesto de la fórmula R^3 LG en donde R^3 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) y LG es un grupo saliente tal como un haluro, por ejemplo bromuro o yoduro, o tosilato, mesilato o inflato, en la presencia de una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como acetonitrilo o dimetilformamida, opcionalmente utilizando calor de microondas, como se muestra en el **Esquema 2**.

5) Compuestos de la fórmula (Id), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R^3 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R^5 es hidroxilo, se pueden preparar al tratar un compuesto de la fórmula (If) como se define en 4) con una base, tal como hidróxido de sodio o carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como metanol acuoso.

6) Compuestos de la fórmula (Ie), es decir compuestos de la fórmula (I) en donde R^3 es como se define para el compuesto de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R^5 es -O- R^9 , se pueden preparar a partir de un compuesto de la fórmula (Id) como se define en 5) mediante reacción con un

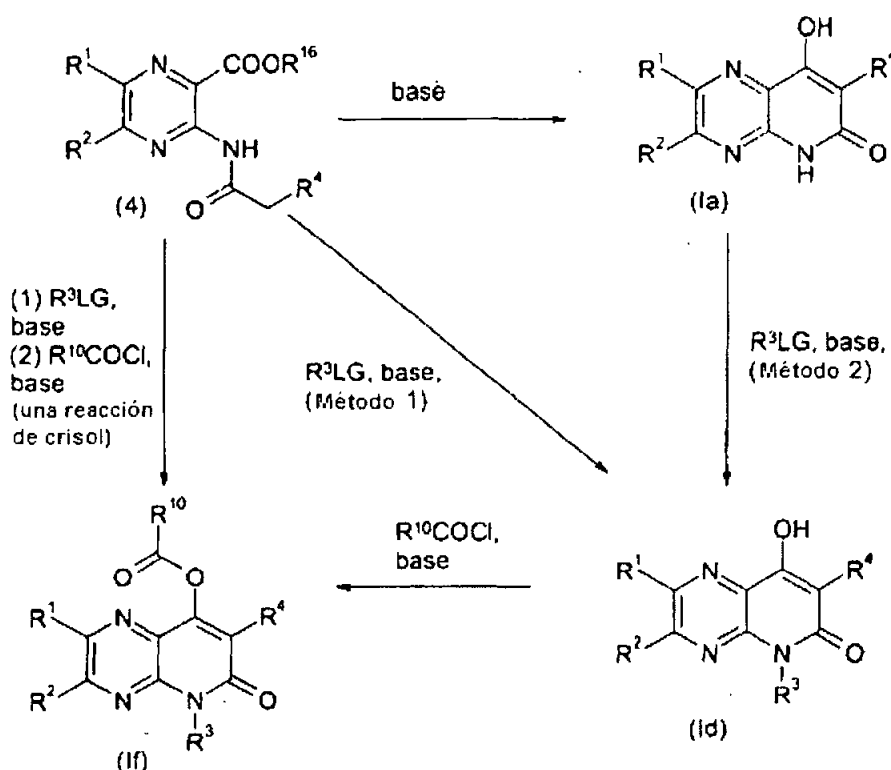
compuesto de la fórmula R^9LG en donde R^9 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) y LG es un grupo saliente tal como haluro, por ejemplo bromuro o yoduro, o tosilato, mesilato o triflato, en la presencia de una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como dimetil formamida.

Esquema 3



7) En donde R^3 y R^9 resulta que son idénticos, por ejemplo ambos son grupos alquilo simples, los compuestos de la fórmula (Ie) como se define en 6) también se pueden formar mediante reacción de un compuesto de la fórmula (Ia) como se define en 2) con por lo menos dos equivalentes de un compuesto de la fórmula R^3LG como se define en 4), en la presencia de una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como dimetilformamida, como se muestra en el Esquema 3.

Esquema 4



8) Compuestos de la fórmula (If) como se define en 4) se pueden preparar adicionalmente en una ruta acortada directamente de un compuesto de la fórmula (4) como se define en 1) mediante reacción con un compuesto de la fórmula R^3LG como se define en 4), en la presencia de una base, tal como hexametildisilazida de sodio o potasio, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, opcionalmente utilizando calor de microondas, seguido por reacción con un cloruro ácido de la fórmula R^{10}COCl o un anhídrido ácido de la fórmula $(\text{R}^{10}\text{CO})_2\text{O}$ como se define en 3), opcionalmente en la presencia de una base, tal como trietilamina, en el mismo crisol de reacción, como se muestra en el **Esquema 4**.

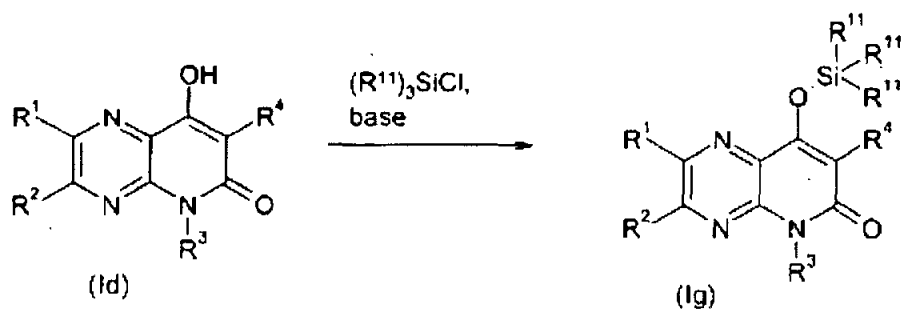
9) Alternativamente los compuestos de la fórmula (If) como se define en 4) se pueden hacer a partir de compuestos

de la fórmula (Id) como se define en 5), mediante reacción con un cloruro ácido de la fórmula $R^{10}COCl$ o un anhídrido ácido de la fórmula $(R^{10}CO)_2O$ como se define en 3), opcionalmente en la presencia de una base, tal como trietilamina.

10) Compuestos de la fórmula (Id) como se define en 5) se pueden hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (4) como se define en 1) con un compuesto de la fórmula R^3LG como se define en 4), en la presencia de una base, tal como hexametildisilazida de potasio; en un disolvente adecuado, tal como tetrahydrofurano, opcionalmente utilizando calor de microondas (Método 1).

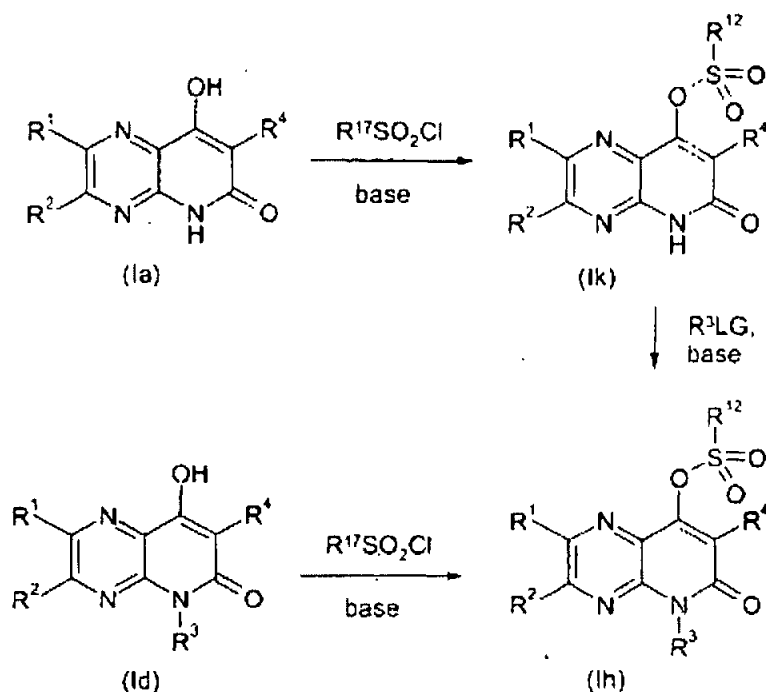
11) Compuestos de la fórmula (Id) como se define en 5) también se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (Ia) como se define en 2) mediante reacción con un compuesto de la fórmula R^3LG como se define en 4), en la presencia de una base, tal como hexametildisilazida de potasio, en un disolvente adecuado, tal como tetrahydrofurano, opcionalmente utilizando calor de microondas (Método 2). La síntesis de los compuestos de la fórmula (Ia) se describe bajo 2).

Esquema 5



12) Compuestos sililo de la fórmula (Ig), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R^3 es como se define para el compuesto de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R^5 es $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{11})_3$, se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (Id) como se define en 5), mediante reacción con un cloruro de trialquilsililo de la fórmula $(\text{R}^{11})_3\text{SiCl}$, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o acetonitrilo, en la presencia de una base, tal como trietilamina, como se muestra en el Esquema 5.

Esquema 6



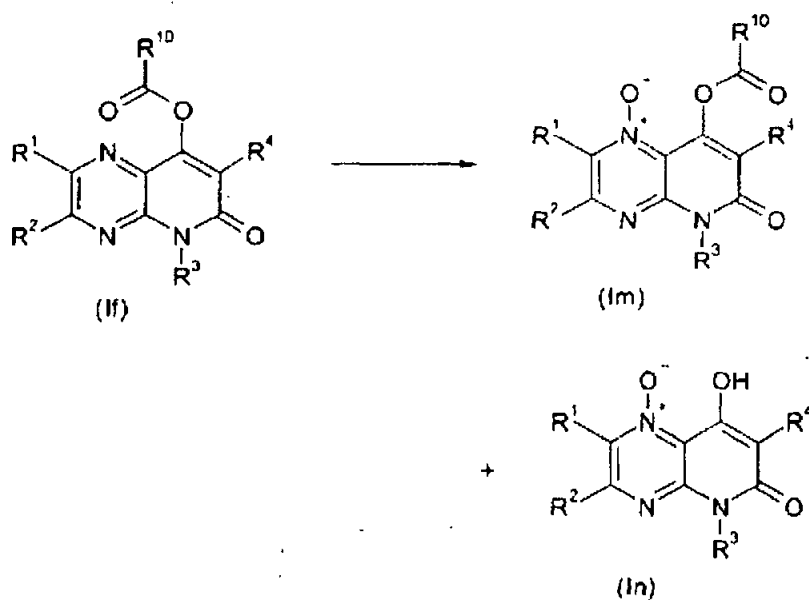
13) Compuestos sulfonilo de la fórmula (Ik), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R³ es hidrógeno y R⁵ es -O-SO₂-R¹², se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (Ia) como se define en 2) mediante reacción con un compuesto de la fórmula R¹²SO₂Cl en donde R¹² es como se define para los compuestos de la fórmula (I), en la presencia de una base, tal como trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o diclorometano, como se muestra en el Esquema 6.

14) Compuestos sulfonilo de la fórmula (Ih), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R³ es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R⁵ es -O-SO₂-R¹², se pueden hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (Ik) como se define en 13), con un compuesto de la fórmula R³LG como se define en 4), en la

presencia de una base, tal como hexametildisilazida de sodio o potasio, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, opcionalmente utilizando calor de microondas.

15) Alternativamente, los compuestos de la fórmula (Ih) como se define en 14) se pueden hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (Id) como se define en 5) con un compuesto de fórmula $R_{12}SO_2Cl$ como se define en 13), en la presencia de una base, tal como trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o diclorometano.

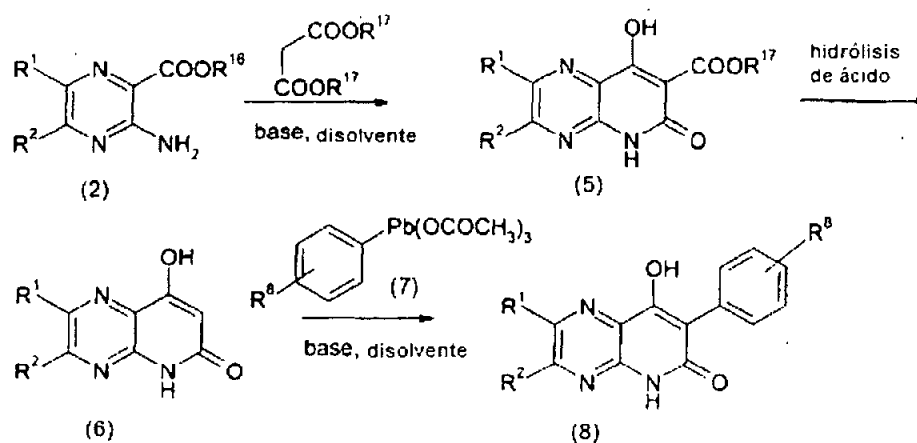
Esquema 7



16) Una mezcla de N-óxidos de la fórmula (1 M), es decir compuestos de la fórmula (I) en donde el 5-nitrógeno se oxida, R^3 es como se define para los compuestos de la fórmula

(I) diferentes de hidrógeno y R^5 es $-O-CO-R^{10}$, y N-óxidos de la fórmula (In), es decir compuestos de la fórmula (I) en donde se oxida el 5-nitrógeno, R^3 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R^5 es hidroxilo, se pueden hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (If) como se define en 4), con un per-ácido, tal como ácido per-trifluoroacético, generado *in situ* por ejemplo por anhídrido trifluoroacético y peróxido de hidrógeno en glóbulos de urea, en un disolvente adecuado, tal como diclorometano, como se muestra en el **Esquema 7**.

Esquema 8



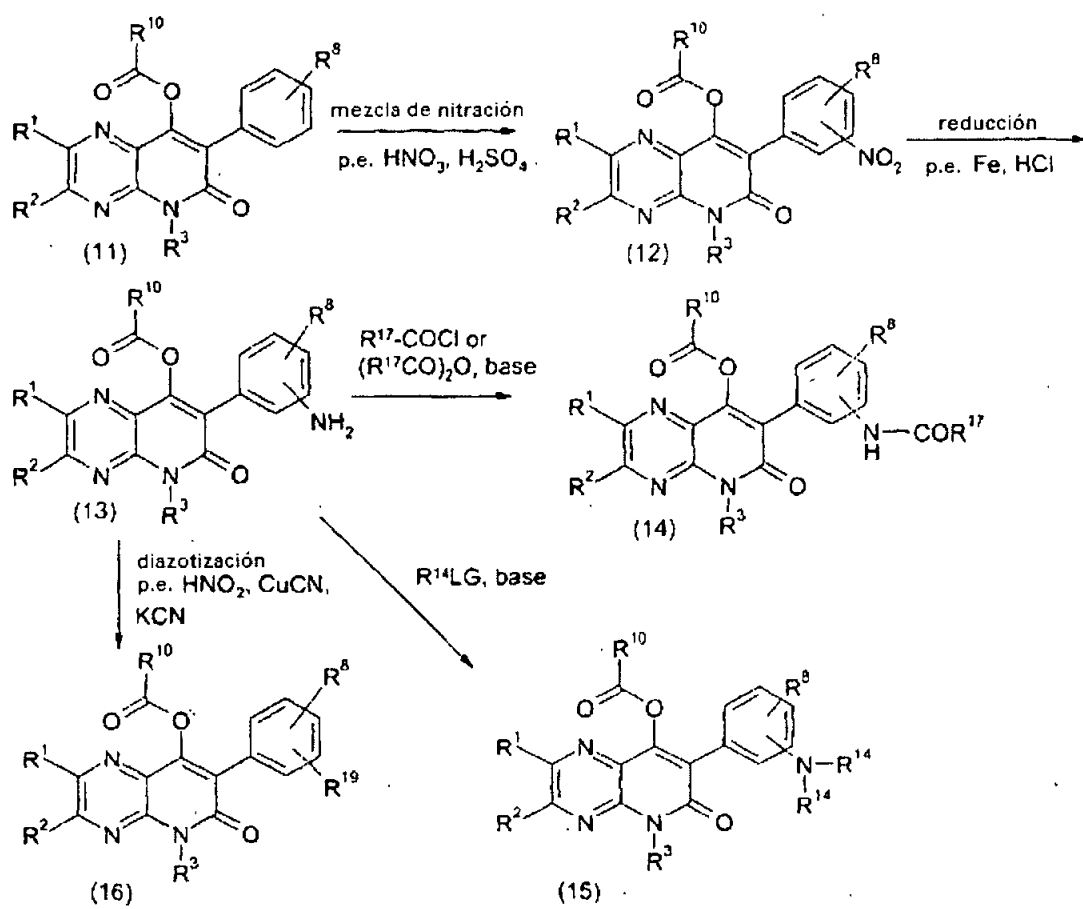
17) Compuestos de la fórmula (5) en donde R^1 y R^2 son como se define para los compuestos de la fórmula (1) y R^{17} es alquilo C_1-C_6 se pueden hacer mediante reacción de un éster de aminopirazina de la fórmula (2) como se define bajo 1) con un malonato de dialquilo de la fórmula $CH_2(CO_2R^{17})_2$ en donde R^{17} es alquilo C_1-C_6 , en la presencia de una base, tal como metóxido de sodio, en un disolvente adecuado, tal como

metanol, a una temperatura de 25° C a reflujo, preferiblemente a reflujo, como se muestra en el **Esquema 8**.

18) Compuestos de la fórmula (6) en donde R^1 y R^2 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) se pueden hacer mediante hidrólisis y descarboxilación de un compuesto de la fórmula (5) como se define en 17) mediante tratamiento con ácido acuoso fuerte, por ejemplo ácido clorhídrico concentrado, o alternativamente mediante tratamiento con ácido acuoso diluido, por ejemplo ácido clorhídrico acuoso, en un disolvente adecuado, tal como etanol, opcionalmente en un reactor de microondas..

19) Compuestos de la fórmula (8) en donde R^1 , R^2 y R^8 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) se pueden hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (6) como se define en 18) con un compuesto de plomo de la fórmula (7) en donde R^8 es como se define para los compuestos de la fórmula (I), en la presencia de una base, tal como 4-dimetilaminopiridina, y en un disolvente adecuado, tal como sulfóxido de dimetilo. Los compuestos de plomo (7) se conocen en la literatura y se pueden hacer mediante los métodos de J. T. Pinhey, B. A. Rowe, Aust. J. Chem., 1979, 32, 1561-6; J. Morgan, J. T. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; 1990, 3, 715-20).

Esquema 9



20) Compuestos nitro de la fórmula (12) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I), se pueden hacer mediante nitración de un compuesto de la fórmula (11) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I), con una mezcla de nitración, por ejemplo ácido nítrico humeante y ácido sulfúrico concentrado, como se muestra en el **Esquema 9**.

21) Compuestos amino de la fórmula (13) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I), se pueden hacer mediante reducción de un compuesto de la fórmula (12) como se define en 20),

utilizando condiciones de reducción estándar, por ejemplo, LIMADURAS de hierro en ácido clorhídrico acuoso.

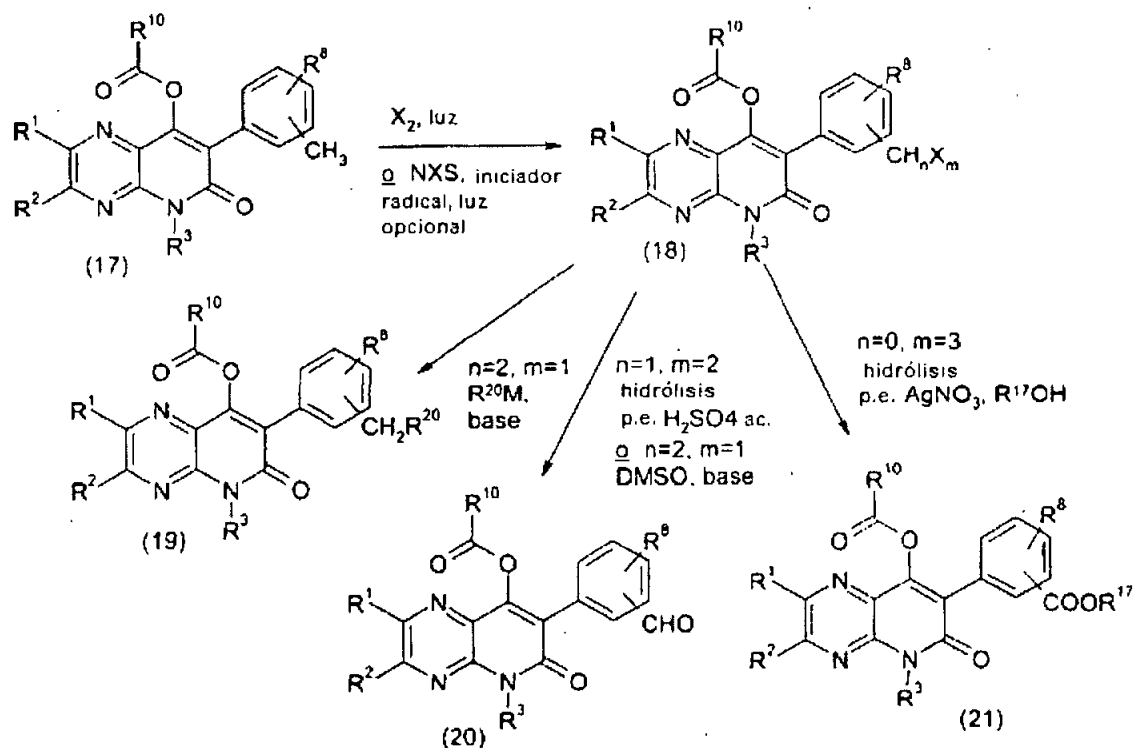
22) Compuestos acilados de la fórmula (14) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^{17} es como se define en 17), se pueden hacer mediante acilación de un compuesto de la fórmula (13) como se define en 21), por ejemplo mediante reacción con un cloruro ácido de la fórmula $R^{17}COCl$ o un anhídrido ácido $(R^{17}CO)_2O$ en donde R^{17} es como se define en 21), en la presencia de una base, tal como trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como diclorometano.

23) Compuestos alquilados de la fórmula (15) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (1) y R^{14} es alquilo C_1-C_6 , se pueden hacer mediante alquilación de un compuesto de la fórmula (13) como se define en 21), por ejemplo mediante reacción con un compuesto de la fórmula $R^{14}LG$, en donde R^{14} es alquilo C_1-C_6 y LG es un grupo saliente tal como bromuro o mesilato, opcionalmente en la presencia de una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como etanol o tolueno.

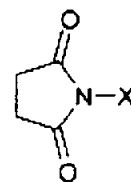
24) Compuestos de la fórmula (16) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^{19} es ciano, alquiltio C_1-C_4 , halo, o hidroxilo, se pueden

hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (13) como se define en 21), mediante diazotización, por ejemplo mediante reacción con un nitrito alquilo, en la presencia de un nucleófilo adecuado, por ejemplo cianuro de potasio, en la presencia de una sal de cobre, por ejemplo cianuro cuproso, en un disolvente adecuado tal como acetonitrilo.

Esquema 10



25) Compuestos de haloalquilo de la fórmula (18) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I), X es a halógeno y $n+m = 3$, se pueden hacer mediante reacción de un compuestos de la fórmula (17) con un agente de halogenación, tal como el halógeno de la fórmula X_2 en donde X es cloro o bromo, en la presencia de



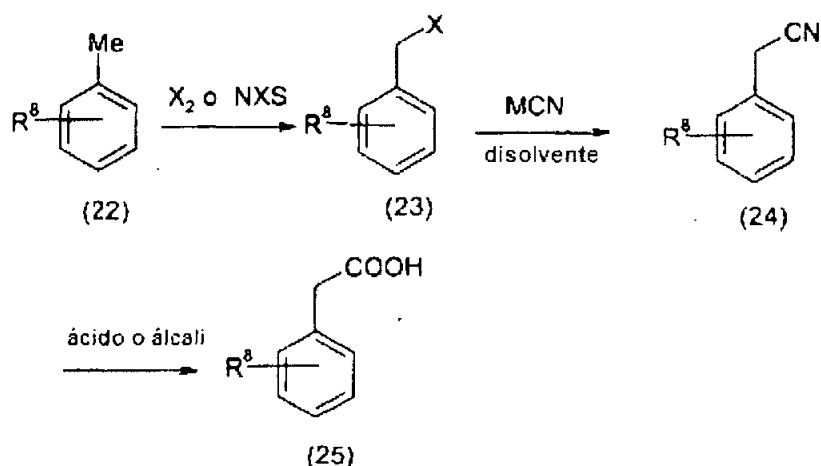
luz, o una N-halosuccinimida de la fórmula en donde X es cloro, bromo o yodo, en la presencia de un iniciador radical, tal como peróxido de benzoilo, en un disolvente adecuado, tal como tetracloruro de carbono, y opcionalmente en la presencia de una fuente de luz, tal como una lámpara de halógeno tungsteno de 500 watt, a reflujo, como se muestra en el **Esquema 10**.

26) Compuestos de la fórmula (19) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^{20} es alcoxi C_1-C_8 , tioalcoxi C_1-C_8 , fenoxi opcionalmente sustituido, tiofenoxi opcionalmente sustituido, ciano, hidroxí, alquilo C_1-C_4 - amino o di-(alquilo C_1-C_4)amino, se pueden hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (18) como se define en 25) en donde $n=2$ y $m=1$, con un compuesto de la fórmula $R^{20}H$ en donde R^{20} es alcoxi C_1-C_8 , tioalcoxi C_1-C_8 , fenoxi opcionalmente sustituido, tiofenoxi opcionalmente sustituido, una mono-(alquilo C_1-C_4)amina o a di-(alquilo C_1-C_4)amina, en la presencia de una base, tal como carbonato de potasio o hidruro de sodio, en un disolvente adecuado tal como etanol o dimetilformamida, o con un compuesto de la fórmula $R^{20}M$ en donde R^{20} es ciano y M es un metal, tal como cianuro de sodio, o en donde R^{20} es hidroxí y M es un metal, tal como hidróxido de sodio en un disolvente adecuado tal como etanol o dimetilformamida.

27) Compuestos de la fórmula (20) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I) se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (18) como se define en 25) en donde $n=1$ y $m=2$, mediante hidrólisis con un ácido por ejemplo ácido sulfúrico acuoso, o a partir de compuestos de la fórmula (20) en donde $n=2$ y $m=1$, mediante reacción con dimetil-sulfóxido en la presencia de una base, tal como carbonato de potasio.

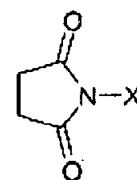
28) Compuestos de la fórmula (21) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^{17} es como se define en 17), se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (18) como se define en 25) en donde $n=0$ y $m=3$, mediante hidrólisis con un alcohol de la fórmula $R^{17}OH$ en donde R^{17} es como se define en 17), opcionalmente en la presencia de una sal de plata, tal como nitrato de plata.

Esquema 11



WO 2008/009908 37

29) En ciertos casos en donde los ácido aril acético no están comercialmente disponibles es necesario prepararlos. Una síntesis típica se muestra en el **Esquema 11**. Los haluros de bencilo de la fórmula (23) en donde R^8 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) y X es halógeno, se pueden hacer a partir de un tolueno sustituido de la fórmula (22) en donde R^8 es como se define para los compuestos de la fórmula (I), con un agente de halogenación, tal como el halógeno de la fórmula X_2 en donde X es cloro o bromo, en la



presencia de luz, o una N-halosuccinimida de fórmula en donde X es cloro, bromo o yodo, en la presencia de un iniciador radical, tal como peróxido de benzoilo, en un disolvente adecuado, tal como tetracloruro de carbono, y opcionalmente en la presencia de una fuente de luz, tal como una lámpara de halógeno tungsteno de 500 watt, a reflujo.

30) Cianuros de bencilo de la fórmula (24) en donde R^8 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) se pueden hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (23) como se define en 29) con un cianuro de metal, tal como cianuro de potasio, en un disolvente adecuado, tal como etanol, a reflujo.

31) Ácidos fenil acético de la fórmula (25) en donde R^8 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) se

WO 2006/007706 30 10/02/2007/002000

pueden hacer mediante reacción de un compuesto de la fórmula (24) como se define en 30) mediante hidrólisis utilizando ácido o álcali acuoso, pero preferiblemente ácido acuoso, tal como ácido sulfúrico acuoso, a reflujo.

Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se pueden utilizar como herbicidas en una forma no modificada como se obtiene en la síntesis, pero ellos generalmente se formulan en composiciones herbicidas en varias formas utilizando adyuvantes de formulación, tal como portadores, disolventes y sustancias de superficie activa. Las formulaciones pueden estar en varias formas físicas, por ejemplo en la forma de polvos, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, glóbulos efervescentes, concentrados emulsificables, emulsiones aceite en agua, aceites que pueden fluir, dispersiones acuosas, dispersiones aceitosas, suspoemulsiones, suspensiones en cápsula, gránulos emulsificables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible en agua como portador) películas de polímero impregnadas o en otras formas conocidas por ejemplo del Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edición, 1999. Tales formulaciones se pueden utilizar directamente o se diluyen antes de uso. Las diluciones se pueden hacer, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos,

WU 2008/009908 37 7073D2007/002000

micronutrientes, organismos biológicos, aceites o disolventes.

Las formulaciones se pueden preparar por ejemplo al mezclar el ingrediente activo con los adyuvantes de formulación con el fin de obtener composiciones en la forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también se pueden formular con otros adyuvantes, tal como sólidos finamente divididos, aceites minerales, aceites de origen vegetal o animal, aceites de origen vegetal o animal modificados, disolventes orgánicos, agua, sustancias de superficie activa o sus combinaciones. Los ingredientes activos también se pueden contener en microcápsulas muy finas que consisten de un polímero. Las microcápsulas contienen los ingredientes activos en un portador poroso. Esto permite a los ingredientes activos ser liberados en el ambiente en cantidades controladas (por ejemplo liberación lenta). Las microcápsulas usualmente tienen un diámetro de 0.1 a 500 micrones. Ellas contienen ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente 25 a 95% en peso del peso de la cápsula. Los ingredientes activos pueden estar en la forma de un sólido monolítico, en la forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida o en la forma de una solución adecuada. Las membranas de encapsulación comprenden, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno, poliacrilonitrilo,

WU 2006/007706 00

poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantanos de almidón que son conocidos por la persona experta en la técnica a este respecto. Alternativamente, se pueden formar microcápsulas muy finas en las que el ingrediente activo está contenido en la forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de sustancia base, pero las microcápsulas no se encapsulan en sí mismas.

Los adyuvantes de formulación que son adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención se conocen *per se*. Como portadores líquidos se pueden utilizar: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, anhídridos ácidos, acetonitrilo, acetofenona, amil acetato, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres de ácido alquil acético, alcohol diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, dietilenglicol butil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol metil éter, N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol metil éter, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, etilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter, gama-butirolactona, glicerol,

acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobomilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxi-propanol, metil isoamil cetona, metil isobutil cetona, laurato de metil, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, m-xileno, n-hexano, n-octilamina, ácido octa-decanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, o-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, propilenglicol metil éter, p-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, propilenglicol metil éter, dietilenglicol metil éter, metanol, etanol, isopropanol, y alcoholes de alto peso molecular, tal como amil alcohol, tetrahidrofurfuril alcohol, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidona y similares. El agua es generalmente el portador de elección para diluir los concentrados. Los portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, kieselguhr, cal, carbonato de calcio, bentonita, montmorilonita de calcio, cascarilla de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soya, pómez, harina de madera, cascarilla de tierra de nuez, lignina y sustancias similares, como se describe, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) & (d).

Un gran número de sustancias de superficie activa se pueden utilizar ventajosamente en formulaciones líquidas y sólidas, especialmente en aquellas formulaciones que se pueden diluir con un portador antes de uso. Las sustancias de superficie activa pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónico o polimérico y ellos se pueden utilizar como emulsificadores, agentes de humectación o agentes de suspensión o para otros propósitos. Las sustancias de superficie activa típicas incluyen, por ejemplo, sales de sulfatos de alquilo, tal como sulfato lauril dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonatos, tal como dodecilbencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tal como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tal como etoxilato de tridecilalcohol; jabones, tal como esterato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tal como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; dialquil ésteres de sales de sulfosuccinato, tal como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tal como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tal como estearato de polietilenglicol; copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y di-alquilfosfato; y también sustancias adicionales descritas por ejemplo en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981.

WO 2006/009906

Los adyuvantes adicionales que se pueden utilizar usualmente en formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de cristalización, modificadores de viscosidad, agentes de suspensión, tintes, antioxidantes, agentes de espumación, absorbentes de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes de complejación, neutralizantes o sustancias modificadoras de pH y amortiguadores, inhibidores de corrosión, fragancias, agentes de humectación, mejoradores de captación, micronutrientes, plastificadores, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas, y también fertilizantes líquidos y sólidos.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir adicionalmente un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, alquil ésteres de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados de aceite. La cantidad de aditivo de aceite en la composición de acuerdo con la invención es generalmente de 0.01 a 10%, basado en la mezcla de rociado. Por ejemplo, el aditivo de aceite se puede agregar al tanque de rociado en la concentración deseada después que se ha preparado la mezcla de rociado. Los aditivos de aceite preferido comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsificado, tal como AMIGO® (Rhone-Poulenc Canadá Inc.), alquil ésteres de aceites de origen vegetal, por

WO 2006/007700

ejemplo los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de bovino. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos esencialmente 80% en peso de alquil ésteres de aceites de pescado y 15% en peso de aceite de colza metilatado, y también 5% en peso de emulsificadores habituales y modificadores de pH. Especialmente los aditivos de aceite preferidos comprenden alquil ésteres de ácidos grasos C_8-C_{22} , especialmente los derivados de metilo de ácidos grasos $C_{12}-C_{18}$, por ejemplo los metil ésteres de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico, son de importancia. Aquellos ésteres son conocidos como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado de metil éster de ácido graso preferido es Emery® 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados de aceite son conocidos del Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos de aceite se pueden mejorar adicionalmente mediante combinación con sustancias de superficie activa, tal como tensoactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos. Ejemplos de tensoactivos no iónicos, aniónicos o tensoactivos catiónicos se listan en las páginas 7 y 8 de la WO 97/34485. Las sustancias de superficie activa preferidas son tensoactivos aniónicos del tipo dodecylbencilsulfonato, especialmente sus sales de calcio, y

WU 2008/007/006 32

también tensoactivos no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Se da especial preferencia a alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensoactivos disponibles comercialmente son los tipos Genapol (Clariant AG). También se prefieren tensoactivos de silicona, especialmente heptametiltriloxanos modificados-óxido-polialquilo que están comercialmente disponibles por ejemplo como Silwet L-77®, y también tensoactivos perfluorinados. La concentración de las sustancias de superficie activa en relación con el aditivo total es generalmente de 1 a 30% en peso. Ejemplos de aditivos de aceite que consisten de mezclas de aceite o aceites minerales o sus derivados con tensoactivos son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) o ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).

Si se desea, esto es también posible para las sustancias de superficie activa mencionadas para ser utilizadas en sus propias formulaciones, es decir sin aditivos de aceite.

Adicionalmente, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo de aceite/tensoactivo puede contribuir a una mejora adicional de acción. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) o Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de tales disolventes puede ser de 10 a 80% en peso del peso total. Los aditivos de aceite que están presentes en mezcla con disolventes se describen,

por ejemplo, en la US-A- 4,834,908. Un aditivo de aceite disponible comercialmente aquí se conoce por el nombre de MERGE® (BASF Corporation). Un aditivo de aceite adicional que se prefiere de acuerdo con la invención es SCORE® (Syngenta Crop Protección Canadá).

Adicionalmente a los aditivos de aceite listados anteriormente, para el propósito de mejorar la acción de las composiciones de acuerdo con la invención también es posible para las formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo Agrimax®) agregarse a la mezcla de rociado. Se pueden utilizar las formulaciones de redes sintéticas, por ejemplo poliacril amida, compuestos polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo Bond®, Courier® o Emerald®). Esto también es posible para las soluciones que contienen ácido propiónico, por ejemplo Eurogkem Pen-e-trate®, a ser agregadas a la mezcla de rociado como agente mejorador de acción. Las composiciones herbicidas generalmente comprenden de 0.1 a 99% en peso, especialmente de 0.1 a 95% en peso, los compuestos de la fórmula (I) y de 1 a 99.9% en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferiblemente de 0 a 25% en peso de una sustancia activa-tensoactivo. Mientras que los productos comerciales preferiblemente serán formulados como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas. Las proporciones de aplicación de los compuestos de la fórmula (I) puede variar dentro de límites amplios y depende de la naturaleza del suelo, el método de

aplicación (pre- o post-emergencia; abono de semilla; aplicación a los surcos de semilla; sin aplicación a la labranza etc.), la planta de cultivo, la hierba o maleza a ser controlada, las condiciones climáticas prevalentes, y otros factores regidos por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se aplican generalmente en una proporción de 10 a 2000 g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.

Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones (% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsificables:

ingrediente activo: 1 a 95%, preferiblemente 60 a 90%
agente activo-tensoactivo: 1 a 30%, preferiblemente 5 a 20%
portador líquido: 1 a 80%, preferiblemente 1 a 35%

Polvillos:

ingrediente activo: 0.1 a 10%, preferiblemente 0.1 a 5%
portador sólido: 99.9 a 90%, preferiblemente 99.9 a 99%

Concentrados de suspensión:

ingrediente activo: 5 a 75%, preferiblemente 10 a 50%
agua: 94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%
agente activo-tensoactivo: 1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%

Polvos humectables:

ingrediente activo: 0.5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%
agente activo-tensioactivo: 0.5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%
portador sólido: 5 a 95%, preferiblemente 15 a 90%

Gránulos:

ingrediente activo: 0.1 a 30%, preferiblemente 0.1 a 15%
portador sólido: 99.5 a 70%, preferiblemente 97 a 85%

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

Ejemplos de Formulación para herbicidas de la fórmula (I) (%
= % en peso)

<u>F1 Concentrados emulsificables</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5%	10%	25%	50%
dodecylbencenosulfonato	de 6%	8%	6%	8%
calcio				
éter de poliglicol de aceite de	4%	-	4%	4%
ricino (36 mol de óxido de				
etileno)				
octilfenol poliglicol éter (7-8	-	4%	-	2%
mol de óxido de etileno)				
NMP	-	-	10%	20%
mezcla de hidrocarburo arom. C ₉ -	85%	78%	55%	16%
C ₁₂				

Las emulsiones de cualquier concentración deseada se pueden obtener de tales concentrados mediante dilución con agua.

<u>F2. Soluciones</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5%	10%	50%	90%
1-metoxi-3-(3-metoxi-propoxi)- propano	-	20%	20%	-
polietilenglicol MW 400	20%	10%	-	-
NMP	-	-	30%	10%
mezcla de hidrocarburo arom. C ₉ - C ₁₂	75%	60%	-	-

Las soluciones son adecuadas para uso en la forma de microgotas.

<u>F3. Polvos humectables</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5%	25%	50%	80%
lignosulfonato de sodio	4%	-	3%	-
lauril sulfato de sodio	2%	3%	-	4%
diisobutilnaftaleno- sulfonato de sodio	-	6%	5%	6%
octilfenol poliglicol éter (7-8 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
ácido silícico altamente disperso	1%	3%	5%	10%
Caolín	88%	62%	35%	-

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

<u>F4. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0.1%	5%	15%
ácido silícico altamente disperso	0.9%	2%	2%
portador inorgánico	99.0%	93%	83%
(diámetro 0.1 - 1 mm)			
por ejemplo CaCO_3 o SiO_2			

El ingrediente activo se describe en cloruro de metileno y se aplica al portador mediante rociado, y el disolvente luego se evapora *in vacuo*.

<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0.1%	5%	15%
polietilenglicol MW 200	1.0%	2%	3%
ácido silícico altamente disperso	0.9%	1%	2%
portador inorgánico	98.0%	92%	80%
(diámetro 0.1 - 1 mm)			
por ejemplo CaCO_3 o SiO_2			

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

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

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

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

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

<u>F8. Concentrados de suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	3%	10%	25%	50%

etilenglicol	5%	5%	5%	5%
nonilfenol poliglicol éter (15 - mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
lignosulfonato de sodio	3%	3%	4%	5%
carboximetilcelulosa	1%	1%	1%	1%
37% de solución de formaldehído acuoso	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
emulsión de aceite de silicona	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%
agua	87%	79%	62%	38%

El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes, dando un concentrado de suspensión de la cual se pueden obtener las suspensiones de cualquier concentración deseada mediante dilución con agua.

La invención también se relaciona con un método par inhibir el crecimiento de plantas que comprende aplicar a las plantas o al sitio de éstas una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I).

La invención también se relaciona con un método para controlar selectivamente hierbas y malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar a las plantas útiles o su sitio o al área de cultivo una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I).

Los cultivos de plantas útiles en los que la composición de acuerdo con la invención se puede utilizar incluyen cultivos perenes, tal como frutas cítricas, vides, nueces, palmas de aceite, olivos, frutos de pepita, fruta de hueso y caucho, y cultivos arables anuales, tal como cereales, por ejemplo cebada y trigo, algodón semilla de rape, maíz, arroz, granos de soya, azúcar de remolacha, caña azúcar, girasoles, ornamentales y vegetales, especialmente cereales y maíz.

Los pastos y malezas a ser controladas pueden ser especies monocotiledóneas, por ejemplo *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Bromus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sida* y *Sorghum*, y dicotyledonous species, por ejemplo *Abutilon*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* y *Xanthium*.

Se entiende que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo inhibidores ALS-, GS-, EPSPS-, PPO- y HPPD) mediante métodos convencionales de cultivo o mediante ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a imidazolinonas, por ejemplo imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo es colza de verano Clearfield® (canola). Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante ingeniería genética métodos

incluyen por ejemplo variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato comercialmente disponibles bajo los marcas RoundupReady® y LibertyLink®.

También se entiende que los cultivos son aquellos que se han vuelto resistentes a los insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo maíz Bt (resistente a barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente a picudo del algononero) y también papas Bt (resistente a escarabajo Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente mediante bacteria de suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas se describen en la EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas o sus materiales de semilla pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida mientras que al mismo tiempo es tolerante a glifosato.

También se entiende que los cultivos son como aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de cultivo o de ingeniería genética que contienen los llamados rasgos de salida (por ejemplo estabilidad de almacenamiento mejorada, alto valor nutricional y sabor mejorado).

Las áreas bajo el cultivo incluyen la tierra sobre la cual ya crecen las plantas de cultivo y la tierra destinada para cultivo con aquellas plantas de cultivo.

Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la invención también se pueden utilizar en la combinación con uno o más herbicidas adicionales. En particular, las siguientes mezclas del compuesto de la fórmula I son importantes:

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con una auxina sintética (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + clopiralid (162), el compuesto de la fórmula I + 2,4-D (211), el compuesto de la fórmula I + dicamba (228), el compuesto de la fórmula I + MCPA (499), el compuesto de la fórmula I + quinclorac (712), o compuesto de la fórmula I + aminopirialid (CAS RN 150114-71-9)).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con diflufenzopir (252).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con una acetanilida (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + acetoclor (5), el compuesto de la fórmula I + dimetenamid (260), el compuesto de la fórmula I + metolaclor (548), el compuesto de la fórmula I + S-metolaclor (549), o compuesto de la fórmula I + pretilaclor (656)).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con flamprop-M (355).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con flufenacet (BAY FOE 5043) (369).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con piroxasulfona (CAS RN 447399-55-5).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con una triazina (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + atrazina (37), o compuesto de la fórmula I + terbutilazina (775)).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con un inhibidor de HPPD (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + isoxaflutola (479), el compuesto de la fórmula I + mesotriona (515), el compuesto de fórmula I + pirasulfotola (CAS RN 365400-1 1-9), el compuesto de la fórmula I + sulcotriona (747), el compuesto de la fórmula I + tembotriona (CAS RN

335104-84-2), el compuesto de la fórmula I + topramezona (CAS RN 210631-68-8), el compuesto de la fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5), o compuesto de la fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con un inhibidor HPPD y una triazina. Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con glifosato (419). Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con glifosato y un inhibidor HPPD (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + glifosato + isoxaflutol, el compuesto de la fórmula I + glifosato + mesotriona, el compuesto de la fórmula I + glifosato + pirasulfotol (CAS RN 365400-11-9), el compuesto de la fórmula I + glifosato + sulcotriona, el compuesto de la fórmula I + glifosato + tembetriona, el compuesto de la fórmula I + glifosato + topramezona, el compuesto de la fórmula I + glifosato + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, o compuesto de la fórmula I + glifosato + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con glufosinato-amonio (418).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con glufosinato-amonio y un inhibidor HPPD (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + glufosinato-amonio + isoxaflutol, el compuesto de la fórmula I + glufosinato-amonio + mesotriona, el compuesto de la fórmula I + glufosinato-amonio + pirasulfotol (CAS RN 365400-11-9), el compuesto de la fórmula I + glufosinato-amonio + sulcotriona, el compuesto de la fórmula I + glufosinato-amonio + tembotriona, el compuesto de la fórmula I + glufosinato-amonio + topramezona, el compuesto de la fórmula I + glufosinato-amonio + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, o compuesto de la fórmula I + glufosinato-amonio + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con un inhibidor ALS o un inhibidor AHAS (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + bensulfurón-metilo (64), el compuesto de la fórmula I + clorimurón-etilo (135), el compuesto de la fórmula I + cloransulam-metilo (164), el compuesto de la fórmula I + florasulam (359), el compuesto de la fórmula I + flucarbazona-sodio (364), el compuesto de la fórmula I + imazamox (451), el compuesto de la fórmula I + imazapir (453), el compuesto de la fórmula I + imazetapir (455), el compuesto de la fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio (466),

el compuesto de la fórmula I + mesosulfurón-metilo (514), el compuesto de la fórmula I + nicosulfurón (577), el compuesto de la fórmula I + penoxsulam (622), el compuesto de la fórmula I + piroxsulam (triflosulam) (CAS RN 422556-08-9), el compuesto de la fórmula I + tifensulfurón-metilo (tiameturón-metil) (795), el compuesto de la fórmula I + triasulfurón (817), el compuesto de la fórmula I + tribenurón-metilo (822), el compuesto de la fórmula I + trifloxisulfurón-sodio (833), el compuesto de la fórmula I + tiencarbazona ácido (4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)carbonilsulfamoil]-5-metiltiofeno-3-carboxílico, BAY636)), o compuesto de la fórmula I + tiencarbazona-metilo (metil 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)carbonilsulfamoil]-S-metiltiofeno-5-carboxilato, CAS RN 317815-83-1, BAY636-metilo)).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con un inhibidor PPO (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + butafenacilo (101), el compuesto de la fórmula I + carfentrazona-etilo (121), el compuesto de la fórmula I + cinidon-etilo (152), el compuesto de la fórmula I + flumioxazin (376), el compuesto de la fórmula I + fomesafen (401), o compuesto de la fórmula I + éster de etilo de ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético) (CAS RN 353292-31-6).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con un inhibidor ACCasa (por ejemplo el compuesto de la fórmula I + butoxidim (106), el compuesto de la fórmula I + cletodim (155), el compuesto de la fórmula I + clodinafop-propargilo (156), el compuesto de la fórmula I + cicloxidim (190), el compuesto de la fórmula I + cihalofop-butilo (195), el compuesto de la fórmula I + diclofop- metilo (238), el compuesto de la fórmula I + fenoxaprop-P-etilo (339), el compuesto de la fórmula I + fluazifop-butilo (361), el compuesto de la fórmula I + fluazifop-P-butilo (362), el compuesto de la fórmula I + haloxifop (427), el compuesto de la fórmula I + haloxifop-P (428), el compuesto de la fórmula I + propaquizafop (670), el compuesto de la fórmula I + quizalofop (717), el compuesto de la fórmula I + quizalofop-P (718), el compuesto de la fórmula I + setoxidim (726), el compuesto de la fórmula I + tepraloxidim (771), el compuesto de la fórmula I + tralcoxidim (81 1)), o compuesto de la fórmula I + pinoxaden (CAS RN 243973-20-8).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con prosulfocarb (683), o un compuesto de la fórmula I con tri-alato (816).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con bromoxinilo (95), un compuesto de la fórmula I con cloridazon (134), un compuesto de la fórmula I con clorotolurón (143),

un compuesto de la fórmula I con diurón (281), o un compuesto de la fórmula I con metribuzin (554).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con clomazona (159), un compuesto de la fórmula I con diflufenican (251), un compuesto de la fórmula I con flurocloridona (389), o un compuesto de la fórmula I con flurtamona (392).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con pendimetalin (621) o un compuesto de la fórmula I con trifluralin (836).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con metilsulfato de difenzocuat (248).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con dibromuro de dicuat (276).

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con dicloruro de paracuat (614).

Los socios de mezcla del compuesto de la fórmula I también pueden estar en la forma de ésteres o sales, como se menciona por ejemplo en The Pesticide Manual, 13th Edición (BCPC), 2003. La referencia a glufosinato-amonio también aplica a glufosinato, la referencia a cloransulam-metilo

WU 2006/007706 62 1.07.032007/002000

también aplica a cloransulam, la referencia a dimetenamid también aplica a dimetenamid-P, la referencia a flamprop-M también aplica a flamprop, y la referencia a piritiobac-sodio también aplica a piritiobac, etc.

La proporción de mezcla del compuesto de la fórmula I al socio de mezcla es preferiblemente de 1: 100 a 1000:1.

Las mezclas se pueden utilizar ventajosamente en las formulaciones anteriormente mencionadas (en cuyo caso "ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de la fórmula I con el socio de mezcla).

Adicionalmente, uno o más de los siguientes herbicidas se pueden utilizar en combinación con un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la invención o en combinación con una mezcla como se describió anteriormente: acifluorfen-sodio (7), aclonifen (8), acrolein (10), alaclor (14), aloxidim (18), ametrina (20), amicarbazona (21), amidosulfurón (22), amitrol (aminotriazol) (25), sulfamato de amonio (26), anilofos (31), asulam (36), aviglicina (39), azafenidin (CAS RN 68049-83-2), azimsulfurón (43), BAS 800H (CAS RN 372137-35-4), beflubutamid (55), benazolin (57), bencarbazona (CAS RN 173980-17-1), benfluralin (59), benfuresato (61), bensulida (65), bentazona (67), benzfendizona (CAS RN 158755-95-4), benzobiciclón (69), benzofenap (70), bilanafos (bialafos) (77), bispiribac-sodio (82), borax (86), bromacilo

(90), bromobutida (93), bromofenoxim (CAS RN 13181-17-4), butaclor (100), butamifos (102), butralin (105), butilato (108), cafenstrol (110), carbetamida (117), clorbromurón (CAS RN 13360-45-7), clorflurenol-metilo (133), ácido cloroacético (138), clorprofam (144), clorsulfurón (147), clortal-dimetilo (148), cinmetilin (153), cinosulfurón (154), clomeprop (160), cumilurón (180), cianamida (182), cianazina (183), ciclanilida (186), cicloato (187), ciclosulfamurón (189), daimurón (213), dalapon (214), dazomet (216), desmedifam (225), desmetrina (CAS RN 1014-69-3), diclobenilo (229), diclorprop (234), diclorprop-P (235), diclosulam (241), dimefurón (256), dimepiperato (257), dimetaclor (258), dimetametrina (259), dimetipin (261), ácido dimetilarsínico (264), dinitramina (268), dinoterb (272), difenamid (274), dipropetrina (CAS RN 4147-51-7), ditiopir (280), DNOC (282), DSMA (CAS RN 144-21-8), endotal (295), EPTC (299), esprocarb (303), etalfluralin (305), etametsulfurón-metilo (306), etefon (307), etofiimesato (311), etoxifen (CAS RN 188634-90-4), etoxifen-etilo (CAS RN 131086-42-5), etoxisulfurón (314), etobenzanid (318), fentrazamida (348), sulfato ferroso (353), flazasulfurón (356), fluazolato (isopropazol) (CAS RN 174514-07-9), flucetosulfurón (CAS RN 412928-75-7), flucloralin (365), flufenpir-etilo (371), flumetralin (373), flumetsulam (374), flumiclorac-pentilo (375), flumipropin (flumipropin) (CAS RN 84478-52-4), fluometurón (378), fluoroglicofen-etilo (380), flupoxam (CAS RN 119126-15-7), flupropacilo (CAS RN 120890-70-2), flupropanato (383), flupirsulfurón-metil-sodio

(384), flurenol (387), fluridona (388), fluroxipir (390), flutiacet-metilo (395), foramsulfurón (402), fosamina (406), halosulfurón-metilo (426), HC-252 (429), hexazinona (440), imazametabenz-metilo (450), imazapic (452), imazaquin (454), imazosulfurón (456), indanofan (462), ioxinilo (467), isoproturón (475), isourón (476), isoxaben (477), isoxaclortol (CAS RN 141 1 12-06-3), isoxapirifop (CAS RN 87757- 18-4), carbutilato (482), lactofen (486), lenacilo (487), linurón (489), MCPA-tioetilo (500), MCPB (501), mecoprop (503), mecoprop-P (504), mefenacet (505), mefluidide (507), metam (519), metamifop (mefluoxafop) (520), metamitrón (521), metazaclor (524), metabenzthiazurón (526), metazol (CAS RN 20354-26-1), ácido metilarsónico (536), metildimrón (539), isotiocianato de metilo (543), metobenzurón (547), metobromurón (CAS RN 3060-89-7), metosulam (552), metoxurón (553), metsulfurón-metilo (555), MK-616 (559), molinato (560), monolinurón (562), MSMA (CAS RN 2163-80-6), naproanilida (571), napropamida (572), naptalam (573), neburón (574), nipiraclofen (CAS RN 99662-1 1-0), n-metilglifosato, ácido nonanoico (583), norflurazón (584), ácido oleico (ácidos grasos) (593), orbencarb (595), ortosulfamurón (CAS RN 213464-77-8), orizalin (597), oxadiargilo (599), oxadiazón (600), oxasulfurón (603), oxaziclomefona (604), oxifluorfen (610), pebulato (617), pentaclorofenol (623), pentanoclor (624), pentoxazona (625), petoxamid (627), aceites de petróleo (628), fenmedifam (629), picloram (645), picolinafen (646), piperofos (650), primisulfurón-metilo

(657), prodiamina (661), profluazol (CAS RN 190314-43-3), profoxidim (663), prohexadiona calcio (664), prometón (665), prometrin (666), propaclor (667), propanilo (669), propazina (672), profam (674), propisoclor (667), propoxicarbazona-sodio (procarbazona-sodio) (679), propizamida (681), prosulfurón (684), piraclonilo (pirazogilo) (CAS RN 158353-15-2), piraflufen-etilo (691), pirazolinato (692), pirazosulfurón-etilo (694), pirazoxifen (695), piribenzoxim (697), piributicarb (698), piridafol (CAS RN 40020-01-7), piridato (702), piriftalid (704), piriminobac-metilo (707), pirimisulfan (CAS RN 221205-90-9), piritiobac-sodio (709), quinmerac (713), quinoclamina (714), rimsulfurón (721), sequestreno, sidurón (727), simazina (730), simetrin (732), clorato de sodio (734), sulfentrazona (749), sulfometurón-metilo (751), sulfosato (CAS RN 81591-81-3), sulfosulfurón (752), ácido sulfúrico (755), aceites de alquitrán (758), TCA-sodio (760), tebutam (CAS RN 35256-85-0), tebutiurón (765), tefuriltriona (CAS RN 473278-76-1), terbacilo (772), terbumetón (774), terbutrin (776), tenilclor (789), tidiazimin (CAS RN 123249-43-4), tiazaflurón (CAS RN 25366-23-8), tiazopir (793), tiobencarb (797), tiocarbazilo (807), triaziflam (819), triclopir (827), trietazina (831), triflusulfurón-metilo (837), trihidroxitriazina (CAS RN 108-80-5), trinexapac-etilo (CAS RN 95266-40-3) y tritosulfurón (843).

El socio de mezclas del compuesto de la fórmula I también pueden estar en la forma de ésteres o sales, como se menciona por ejemplo en The Pesticide Manual, 13th Edición (BCPC), 2003. La referencia a acifluorfen-sodio también aplica a acifluorfen, y la referencia a bensulfurón-metil también aplica a bensulfuron, etc.

La proporción de mezcla del compuesto de la fórmula I al socio de mezcla es preferiblemente de 1: 100 a 1000: 1. Las mezclas se pueden utilizar ventajosamente en las formulaciones anteriormente mencionadas (en cuyo caso "ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de la fórmula I con el socio de mezcla).

Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la invención también se pueden utilizar en combinación con uno o más protectores. En forma similar, las mezclas de un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la invención con uno o más herbicidas adicionales también se puede utilizar en combinación con uno o más protectores. Los protectores pueden ser benoxacor (63), cloquintocet-mexilo (163), ciometrinilo (CAS RN 78370-21-5), cipro sulfamida (CAS RN 221667-31-8), diclormid (231), diciclonón (CAS RN 79260-71-2), fenclorazol-etilo (331), fenclorim (332), flurazol (386), fluxofenim (399), furilazol (413) y el isómero R correspondiente, isoxadifen-etilo (478), mefenpir-dietilo (506), anhídrido naftálico (CAS RN 81-84-5), y oxabetrinilo (598).

WO 2006/007706 67 PCT/GB2004/002000

Particularmente se prefieren las mezclas de un compuesto de la fórmula I con benoxacor y un compuesto de la fórmula I con cloquintocet-mexilo.

Los protectores del compuesto de la fórmula I también pueden estar en la forma de ésteres o sales, como se menciona por ejemplo en The Pesticide Manual, 13th Edición (BCPC), 2003. La referencia a cloquintocet-mexilo también aplica a cloquintocet, y la referencia a fenclorazol-etilo también aplica a fenclorazol, etc.

Preferiblemente la proporción de mezcla del compuesto de la fórmula I al protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

Las mezclas se pueden utilizar ventajosamente en las formulaciones anteriormente mencionadas (en cuyo caso "ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de la fórmula I con el protector). Es posible el protector y un compuesto de la fórmula I y uno o más herbicida(s) adicionales, si existen se apliquen simultáneamente. Por ejemplo, el protector, un compuesto de la fórmula I y uno o más herbicida(s) adicionales, si los hay, se puede aplicar al sitio de pre-emergencia o se puede aplicar al cultivo post-emergencia. Es también posible que el protector y un compuesto de la fórmula I y uno o más herbicida(s) adicionales, si los hay, se aplican

secuencialmente. Por ejemplo, el protector se puede aplicar antes de sembrar las semillas como un tratamiento y un compuesto de la fórmula I y uno o más herbicidas adicionales, si los hay, se puede aplicar al sitio pre-emergencia o se puede aplicar al cultivo post-emergencia.

Las mezclas preferidas de un compuesto de la fórmula I con herbicidas adicionales y protectores incluyen:

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con una triazina y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con glifosato y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con glufosinato y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con isoxaflutol y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con isoxaflutol y una triazina y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con isoxaflutol y glifosato y un protector.

WO 2006/007906 02

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con isoxaflutol y glufosinato y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con mesotriona y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con mesotriona y una triazina y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con mesotriona y glifosato y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con mesotriona y glufosinato y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con sulcotriona y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con sulcotriona y una triazina y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con sulcotriona y glifosato y un protector.

Las mezclas de un compuesto de la fórmula I con sulcotriona y glufosinato y un protector.

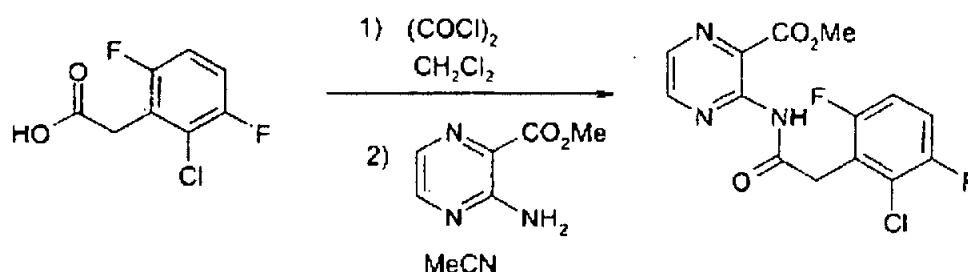
Los siguientes Ejemplos adicionales ilustran, pero no limitan, la invención.

Ejemplos de preparación

1. Reacciones que se cubren por el Esquema 1

Ejemplo 1.1: Preparación de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-8-hidroxi-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (Compuesto A11 de la Tabla A)

Etapas 1

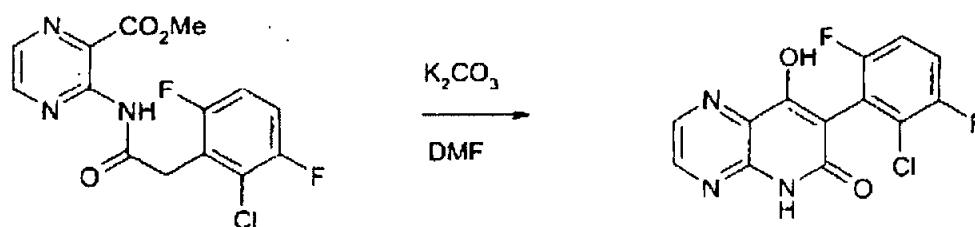


Se agrega en forma de gota cloruro de oxalilo (1.30 mL) a una solución de ácido (2-cloro-3,6-difluoro-fenil)-acético (3.151 g) en diclorometano (20 mL) a temperatura ambiente. Se agrega una gota de dimetil formamida para iniciar la reacción. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción se concentra para dar un aceite incoloro que se disuelve en acetonitrilo (30 mL). La mezcla se divide en tres porciones y cada porción se agrega a una suspensión de éster de metilo de ácido 3-amino-pirazina-2-carboxílico (0.76 g) en acetonitrilo (15 mL). La mezcla de reacción se calienta en el microondas a 130° C durante 40 minutos. La mezcla de reacción se le

permite enfriar a temperatura ambiente y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. Las muestras se combinan y se concentran para producir éster de metilo de ácido 3-[2-(2-cloro-3,6-difluorofenil)metilcarbonilamino]-pirazina-2-carboxílico como un sólido naranja oscuro (4.15 g).

^1H -RMN (CDCl_3): 4.02 (s, 3H), 4.22 (s, 2H), 7.02-7.10 (m, 1H), 7.11-7.17 (m, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 10.8 (s, 1H) ppm.

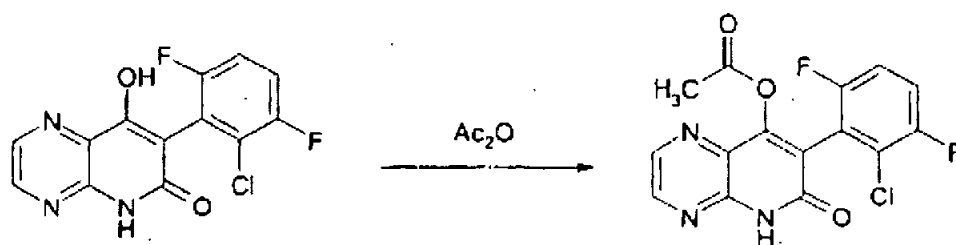
Etapas 2



Una mezcla del producto de la Etapa 1 (4.15 g) y carbonato de potasio (1.67 g) en dimetil formamida (50 mL) se calienta a 110°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y luego se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. Se agrega agua a la mezcla de reacción y la mezcla se acidifica con ácido clorhídrico concentrado (36% en peso en agua). El precipitado se aísla y se lava sucesivamente con agua y hexano para dar el Compuesto A11 de la Tabla A como un sólido café (2.88 g).

Los compuestos A1-A10, A12-A43, A45-A49 de la Tabla A se hacen utilizando procedimientos análogos.

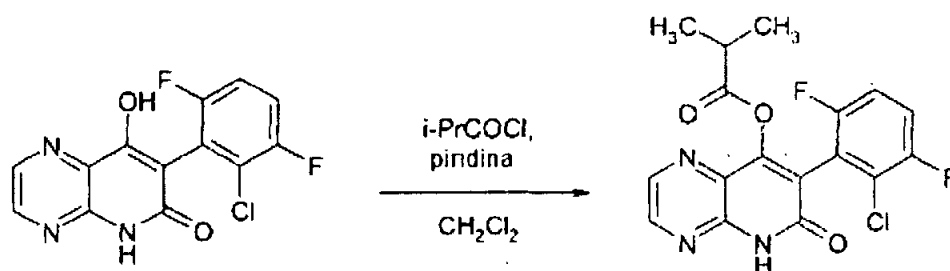
Ejemplo 1.2: Preparación de ácido acético de éster de 7-(2-cloro-3,6-difluorocfenil)-6-oxo-5,6-dihidro-pirido[2,3-b]pirazin-8-ilo (Compuesto B5 de la Tabla B)



El compuesto A11 de la Tabla A (0.62 g) en anhídrido acético (10 mL) se calienta a 140° C durante 3 horas. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y luego se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vierte en agua a 0° C y se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico se concentra para producir un sólido café que se tritura con hexano para dar el Compuesto B5 de la Tabla B como un sólido café (0.56 g).

Los compuestos B1, B8-B10, B15, B25-B27, B29 y B33 de la Tabla B se hacen utilizando procedimientos análogos.

Ejemplo 1.3: Preparación de éster de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-6-oxo-5,6-dihidro-pirido[2,3-b]pirazin-8-ilo de ácido isobutírico (Compuesto B4 de la Tabla B)

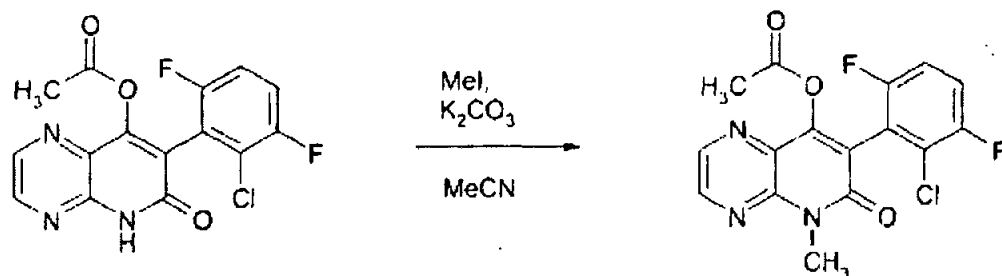


El Compuesto A11 de la Tabla A (1.0 g), cloruro isobutirilo (0.4 mL) y piridina (0.31 mL) se agitan en diclorometano (30 mL) a temperatura ambiente durante 2 horas y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se filtra. El filtrado se diluye con diclorometano y se lava con agua y hidrógeno carbonato de sodio acuoso (1 M), se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra para dar el Compuesto B4 de la Tabla B como un sólido amarillo (0.65 g).

Los Compuestos B2-B3 y B6-B7, B11-B14, B16-B17, B19-B24, B28, B30-B32 y B35-B62 de la Tabla B se hacen utilizando procedimientos análogos.

2. Reacciones que se cubren por el Esquema 2

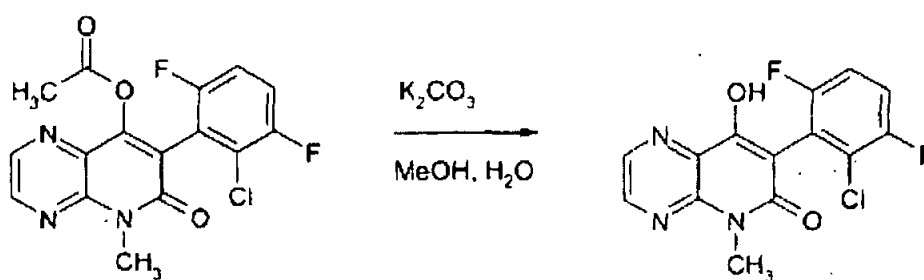
Ejemplo 2.1: Preparación de éster de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidro-pirido[2,3-b]pirazin-8-ilo de ácido acético (Compuesto C16 de la Tabla C)



Una mezcla del compuesto B5 de la Tabla B (0.146 g), carbonato de potasio (0.060 g) y yoduro de metilo (0.03 mL) en acetonitrilo (5 mL) se calientan a 100° C en el microondas durante 10 minutos. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. La solución se decanta del material insoluble, se absorbe en gel de sílice y se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1: 1) para producir el Compuesto C 16 de la Tabla C como un sólido amarillo (0.122 g).

Los Compuestos C1 -C15, C 17, C19-C41, C43-C70, C72-C110, C112-C172, C173- C177, C179-C181, C183, C185 de la Tabla C se hacen utilizando procedimientos análogos.

Ejemplo 2.2: Preparación de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-8-hidroxi-5-metil-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (Compuesto D1 de la Tabla D)

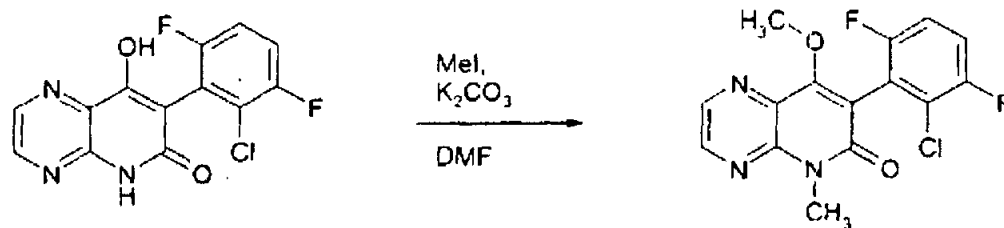


Una mezcla del compuesto C16 de la Tabla C (0.10 g) y carbonato de potasio (0.037 g) en metanol (3 mL) y agua (1 mL) se calienta a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. El disolvente se concentra para dar un sólido amarillo que se suspende en dietil éter y ácido clorhídrico acuoso (2 M). Las fases se separan y la fase orgánica se concentra para producir el Compuesto D1 de la Tabla D como un sólido amarillo pálido (0.086 g).

Los Compuestos D2-D5 y D7-D15 de la Tabla D se hacen utilizando procedimientos análogos.

3. Reacciones que se cubren por el Esquema 3

Ejemplo 3.1: Preparación de 7-(2-cloro-3,6-difluoro-fenil)-8-metoxi-5-metil-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (Compuesto C1 8 de la Tabla C)

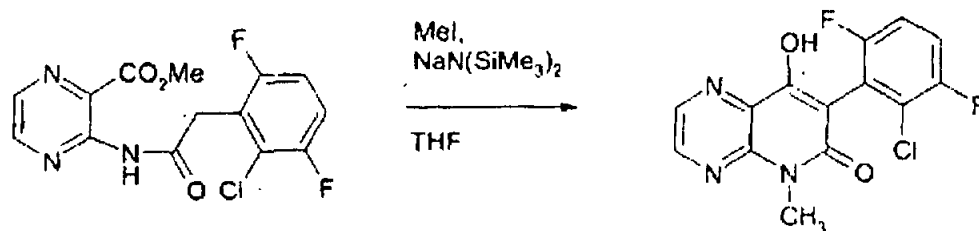


Una mezcla del Compuesto A11 de la Tabla A (0.098 g), carbonato de potasio (0.074 g) y yoduro de metilo (0.04 mL) en dimetilformamida (5 mL) se calientan a 100° C en un microondas durante 10 minutos. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. Se agrega agua a la mezcla de reacción y la mezcla se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico se lava con agua y se concentra. El residuo se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:1) para dar el Compuesto C18 de la Tabla C (0.032 g).

El Compuesto C42 de la Tabla C se hace utilizando un procedimiento análogo.

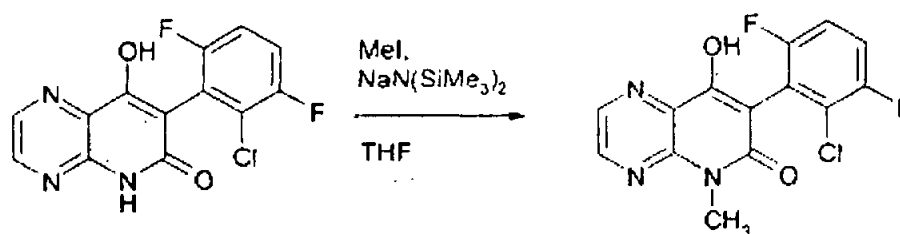
4. Reacciones que se cubren por el Esquema 4

Ejemplo 4.1: Preparación alternativa de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-8-hidroxil-5-metil-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (Compuesto D1 de la Tabla D) mediante el Método 1



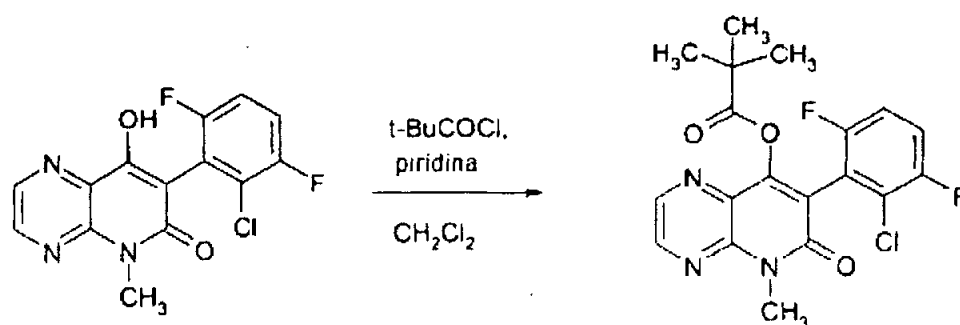
Se agrega en forma de gota hexametildisilazida de sodio (1.0 mL) (1M en THF) a una solución de éster de metilo de ácido 3-[2-(2-cloro-3,6-difluorofenil)metilcarbonilamino]-pirazina-2-carboxílico (0.33 g) en tetrahidrofurano (12 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno a 0° C. Se agrega yoduro de metilo (0.60 mL) a 0° C y la mezcla de reacción luego se calienta a reflujo durante 45 minutos. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y se agrega hexametildisilazida de sodio adicional (1.5 mL) (1 M en THF). La mezcla de reacción luego se calienta a reflujo durante unas 3 horas adicionales. La mezcla de reacción se le permite enfriar y se trata con ácido clorhídrico concentrado (36% en peso en agua). La suspensión se filtra y el filtrado se evapora. El residuo se disuelve en acetato de etilo, se lava con agua y ácido clorhídrico acuoso (2 M), se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra. El residuo se tritura con dietil éter para dar el Compuesto D1 de la Tabla D como un sólido rojo (0.189 g).

Ejemplo 4.2: Preparación alternativa de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-8-hidroxi-5-metil-5H-pirido[2.3-b]pirazin-6-ona (Compuesto D1 de la Tabla D) mediante el Método 2



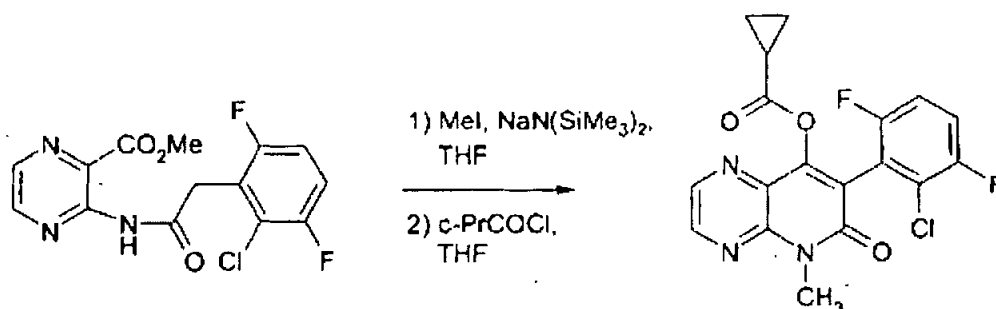
El Compuesto A11 de la Tabla A (0.155 g) y yoduro de metilo (0.60 mL) se agitan en tetrahidrofurano (10 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, y hexametildisilazida de sodio (0.5 mL) (1 M en THF) se agrega en forma de gota. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 1 hora y luego se le permite enfriar a temperatura ambiente. Se agregan más hexametildisilazida de sodio (0.5 mL) (1 M en THF) y yoduro de metilo (0.60 mL) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 2 horas. La mezcla de reacción se le permite enfriar y se diluye con agua. Se agrega ácido clorhídrico acuoso (2M) y la mezcla se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico se lava con agua, se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra para dar el Compuesto D1 de la Tabla D como un sólido rojo cristalino (0.115 g).

Ejemplo 4.3: Preparación alternativa de éster de 7-(2-cloro-3,6-difluoro-fenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidropirido[2,3-b]pirazin-8-ilo de ácido 2,2-dimetil-propiónico (Compuesto C20 de la Tabla C)



El Compuesto D1 de la Tabla D (0.050 g) se agita en diclorometano (5 mL) con piridina (0.5 mL) a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se agrega una solución de cloruro de ácido 2,2-dimetilpropiónico (0.039 g) en diclorometano (1 mL), y la reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Se agrega más diclorometano (5 mL) y la mezcla se lava sucesivamente con ácido clorhídrico (2M), hidrógeno carbonato de sodio acuoso (1 M) y agua. La capa orgánica se concentra para dar el Compuesto C20 de la Tabla C como un sólido (0.039 g).

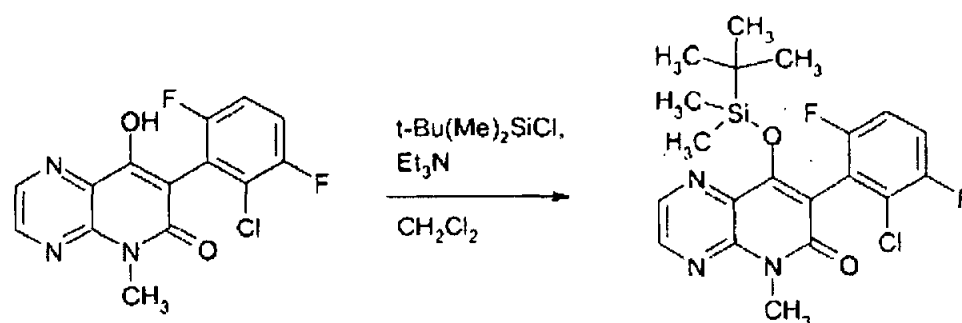
Ejemplo 4.4: Preparación alternativa de éster de 7-(2-cloro-3,6-difluoro-fenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidropirido[2,3-b]pirazin-8-ilo de ácido ciclopropano carboxílico (Compuesto C54 de la Tabla C)



Se agrega en forma de gota hexametildisilazida de sodio (3.0 mL) (1 M en THF) a una solución de éster de metilo de ácido 3-[2-(2-cloro-3,6-difluorofenil)metilcarbonilamino]-pirazina-2-carboxílico (0.33 g) en tetrahidrofurano (10 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Se agrega yoduro de metilo (0.60 mL) a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y se agrega una solución de cloruro de ciclopropil carbonilo (0.201 g) en tetrahidrofurano (4 mL). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante unos 15 minutos adicionales y luego se le permite enfriar. La mezcla de reacción se diluye con acetato de etilo y se lava sucesivamente con ácido clorhídrico acuoso (2M), hidrógeno carbonato de sodio acuoso (1 M) y agua. La capa orgánica se concentra y el residuo se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: dietil éter/hexano 1: 1) para dar el Compuesto C54 de la Tabla C como un sólido (0.127 g).

5. Reacciones que se cubren por el Esquema 5

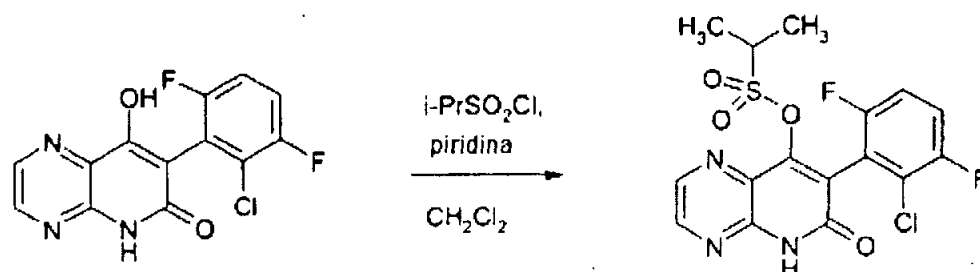
Ejemplo 5.1: Preparación de 8-(*terc*-butil-dimetilsilanilo)-7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (Compuesto C 184 de la Tabla C)



Una mezcla de cloruro de t-butildimetilsililo (0.094 g), el compuesto D1 de la Tabla D (0.10 g) y trietilamina (0.5 mL) en diclorometano (8 mL) se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. La reacción se diluye con más diclorometano y se lava con agua. La capa orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra para dar un aceite que se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: dietil éter/hexano 1:1) para dar el Compuesto C 184 de la Tabla C como un sólido incoloro.

6. Reacciones que se cubren por el Esquema 6

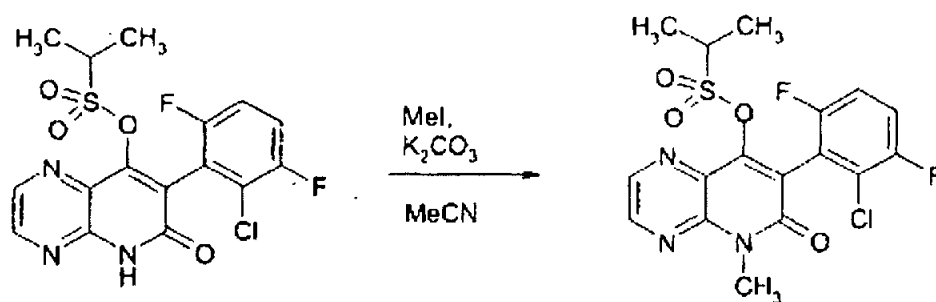
Ejemplo 6.1: Preparación de éster de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidropirido[2,3-b]pirazin-8-iló de ácido propano-2-sulfónico (Compuesto B34 de la Tabla B)



Una mezcla de cloruro de isopropil sulfonilo (0.218 mL), el compuesto A11 de la Tabla A (0.50 g) y piridina (2 mL) en diclorometano (10 mL) se calienta a reflujo durante 7 horas. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y se diluye con agua. Las fases se separan. La capa orgánica se lava con hidrógeno carbonato de sodio acuoso (1 M), se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra para dar un aceite que se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: dietil éter/hexano 1:1) para dar el Compuesto B34 de la Tabla B (0.048 g).

El Compuesto B18 de la Tabla B se hace utilizando un procedimiento análogo.

Ejemplo 6.2: Preparación de éster de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidropirido[2,3-b]pirazin-8-ilo de ácido propano-2-sulfónico (Compuesto C111 de la Tabla C)

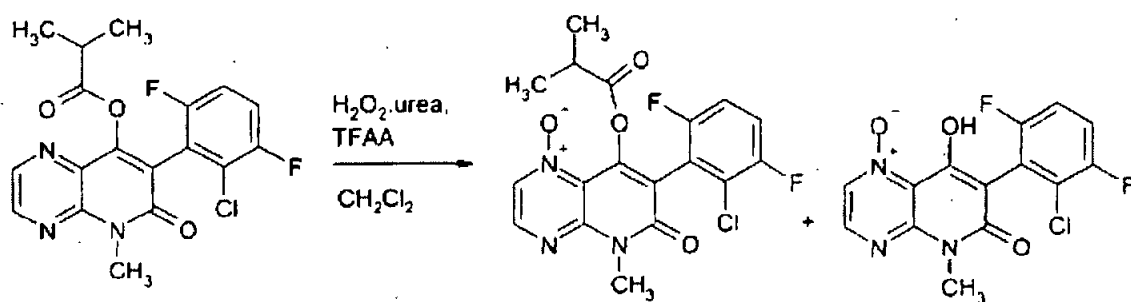


Una mezcla del compuesto B34 de la Tabla B (0.045 g), acetonitrilo (4 mL), carbonato de potasio (0.046 g) y yoduro de metilo (0.015 mL) se calienta a 150° C en un microondas

durante 10 minutos. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y se filtra. El filtrado se concentra para dar el Compuesto C111 de la Tabla C (0.054 g).

7. Reacciones que se cubren por el Esquema 7

Ejemplo 7.1: Preparación de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-8-hidroxi-5-metil-1-oxi-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona
(Compuesto D6 de la Tabla D) y éster de 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-6-oxo-1-oxi-5,6-dihidropirido[2,3-]pirazin-8-ilo de ácido isobutírico (Compuesto C71 de la Tabla C)



El Compuesto C12 de la Tabla C (0.30 g) y peróxido de hidrógeno urea frescamente molido (0.107 g) se agitan en diclorometano (10 mL) y se agrega en forma de gota anhídrido trifluoroacético (TFAA) (0.238 g) a temperatura ambiente. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 horas y luego se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se apaga por adición de metabisulfito de sodio acuoso (1 M). Las fases se separan. La fase orgánica se lava con hidrógeno carbonato de sodio acuoso (1 M), se seca

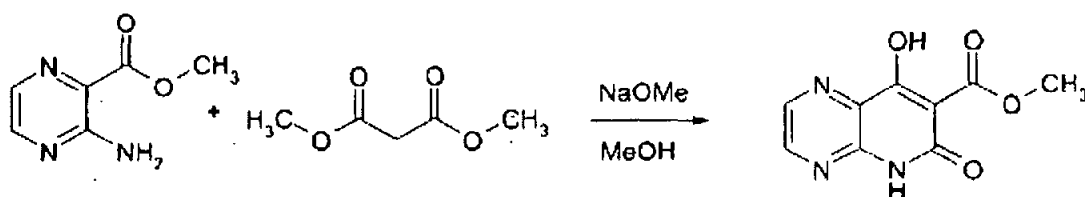
WU 2008/009700 107

sobre sulfato de magnesio y se concentra para dar un aceite amarillo que se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:1) para dar el Compuesto C71 de la Tabla C (0.054 g) y el Compuesto D6 de la Tabla D (0.024 g).

8. Reacciones que se cubren por el Esquema 8

Ejemplo 8.1: Preparación alternativa de éster de 7-(3,4-diclorofenil)-6-oxo-5,6-dihidro-pirido[2,3-b]pirazin-8-ilo de ácido acético (Compuesto B29 de la Tabla B)

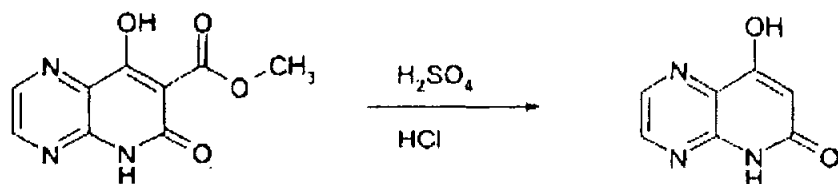
Etapa 1



Se disuelve metóxido de sodio (6.5 mL) (30% en peso en metanol) en metanol (75 mL) a temperatura ambiente. Se agrega en forma de gota malonato de dimetilo (3.7 mL) a temperatura ambiente durante un periodo de 20 minutos y la reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agrega 3-aminopirazina-2-carboxilato de metilo (5.0 g) en porciones a temperatura ambiente durante un periodo de 40 minutos. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 3 días, y luego se le permite enfriar. El disolvente se concentra. El residuo se disuelve en agua y se acidifica con ácido clorhídrico concentrado (36% en peso en agua). El precipitado

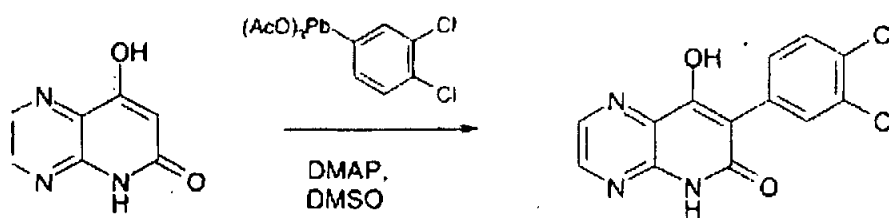
se aísla, se lava con agua, metanol y acetato de etilo, y se seca bajo alto vacío para dar éster de metilo de ácido 6,8-dihidroxipirido[2,3-b]pirazina-7-carboxílico como un sólido beige (4.16 g). ^1H RMN (d_6 -DMSO): 3.80 (s, 3H), 8.59 (s, 1H), 8.70 (s, 1H) ppm.

Etapas 2



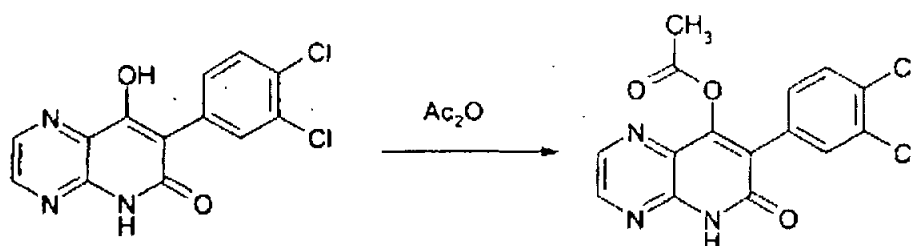
A una solución de éster de metilo de ácido 6,8-dihidroxipirido[2,3-b]pirazina-7-carboxílico (5.0 g) en ácido clorhídrico concentrado (36% en peso en agua) se agrega unas pocas gotas de ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente. La mezcla de reacción luego se calienta a 100°C durante cuatro horas. La mezcla de reacción se le permite enfriar a temperatura ambiente y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. Luego la mezcla de reacción se concentra y se seca bajo alto vacío para dar 8-hidroxi-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona como un sólido café (3.02 g). ^1H RMN (d_6 -DMSO): 8.53 (s, 1H), 8.63 (s, 1H) ppm.

Etapas 3



Una mezcla de triacetato de plomo 3,4-diclorofenilo (1.63 g), 8-hidroxi-5H- pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (0.254 g) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (0.549 g) en dimetilsulfóxido anhidro (10 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno se calienta a 60° C durante cuatro horas. La mezcla de reacción luego se le permite enfriar a temperatura ambiente y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se diluye con acetato de etilo. La mezcla se lava con ácido clorhídrico acuoso (1 M) y agua, y la capa orgánica se concentra para dar 7-(3,4-diclorofenil)-8-hidroxi-5H- pirido[2,3- b]pirazin-6-ona (0.13 g) que se utiliza sin purificación adicional.

Etapas 4



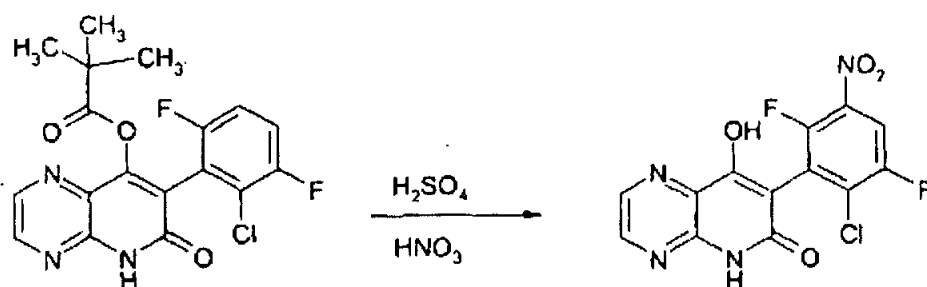
Se calienta 7-(3,4-diclorofenil)-8-hidroxi-5H- pirido[2,3-b]pirazin-6-ona cruda (0.13 g) en anhídrido acético (10 mL) durante 3 horas y luego se le permite enfriar

WU 2008/007908 107 FC1/002007/002000

y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vierte en hielo y agua, se agita vigorosamente y se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico se lava con agua y se concentra. El residuo se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:1) para dar el Compuesto B29 de la Tabla B como un sólido amarillo (0.077 g).

9. Reacciones que se cubren por el Esquema 9

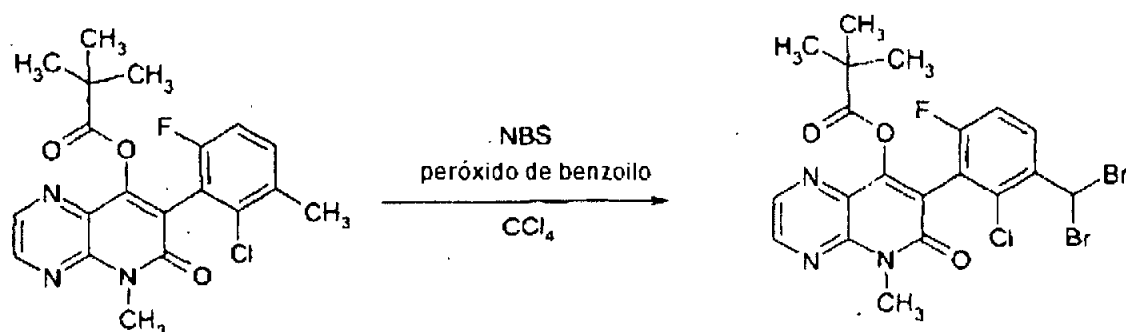
Ejemplo 9.1: Preparación de éster de 7-(2-cloro-3,6-difluoro-5-nitro-fenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidro-pirido[2,3-b]pirazin-8-ilo de ácido 2,2-dimetil-propiónico (Compuesto A44 de la Tabla A)



El Compuesto B6 de la Tabla B (1.0 g) se agrega a ácido sulfúrico concentrado (10 mL) (50% en peso en agua) a 0° C. Se agrega ácido nítrico (0.7 mL) (79% en peso en agua) a 0° C seguido por ácido nítrico humeante (0.7 mL) a 0° C. La mezcla de reacción se le permite calentar a temperatura ambiente y se agita a temperatura ambiente durante 5 horas. La mezcla de reacción se apaga al verter en hielo. El precipitado formado se aísla para dar el Compuesto A44 de la Tabla A (0.78 g).

10. Reacciones que se cubren por el Esquema 10

Ejemplo 10.1: Preparación de éster 7-(2-cloro-3-dibromometil-6-fluorofenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidropirido[2,3-b]pirazin-8-ilo de ácido 2,2-dimetil-propiónico (Compuesto C182 de Tabla C)

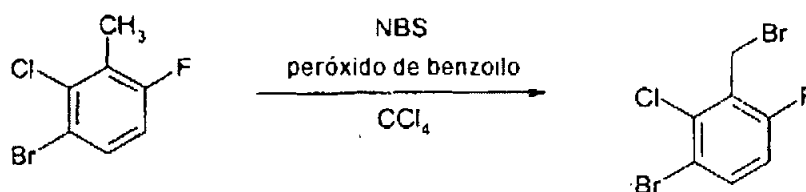


El Compuesto C126 de la Tabla C (0.016 g), N-bromosuccinimida (NBS) (0.014 g) y peróxido de benzoilo (cantidad catalítica) se calientan a reflujo en tetracloruro de carbono (5 mL). Se utiliza una lámpara de halógeno tungsteno de 500 watt se utiliza para iniciar la reacción. La mezcla de reacción se calienta a reflujo y se irradia hasta que todo el material de partida se ha consumido. La mezcla de reacción se le permite enfriar y luego se filtra. El filtrado se concentra para dar un aceite incoloro que se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:4) para dar el Compuesto C 182 de la Tabla C como un sólido blanco (0.018 g).

11. Reacciones que se cubren por el Esquema 11

Ejemplo 11.1: Preparación de ácido (3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenil)-acético

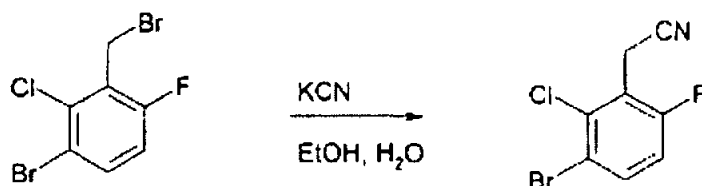
Etapas 1



3-Bromo-2-cloro-6-fluoro-tolueno (8.0 g), N-bromosuccinimida (NBS) (6.42 g) y una cantidad catalítica de peróxido de benzoilo en tetracloruro de carbono (40 ml) se calientan a reflujo. Se utiliza una lámpara de halógeno tungsteno de 500 watt para iniciar la reacción. La mezcla de reacción se calienta a reflujo y se irradia durante 30 minutos. La mezcla de reacción se le permite enfriar y luego se filtra. El filtrado se concentra para dar un aceite incoloro que se solidifica en reposo para dar 1-bromo-3-bromometil-2-cloro-4-fluorobenceno como un sólido blancuzco (10.7 g).

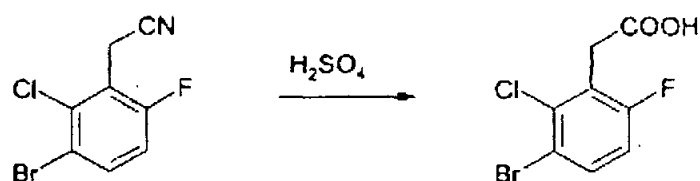
¹H RMN (CDCl₃): 4.64 (d, 2H), 6.94 (t, 1H), 7.58 (dd, 1H) ppm.

Etapas 2



Una solución de 1-bromo-3-bromometil-2-cloro-4-fluorobenceno (9.945 g) en etanol absoluto (40 mL) se agrega en forma de gota a una solución de cianuro de potasio (2.38 g) en agua (2 ml) bajo calor durante un periodo de 30 minutos. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 7 horas. La mezcla de reacción luego se le permite enfriar y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se filtra y el filtrado se concentra. El residuo se disuelve en acetato de etilo, se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra para dar (3-bromo-2-cloro-6-fluorofenil)-acetonitrilo como un aceite amarillo pálido (8.19 g).
 ^1H RMN (CDCl_3): 3.89 (d, 2H), 7.00 (t, 1H), 7.64 (dd, 1H) ppm.

Etapas 3



El (3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenil)-acetonitrilo (8.15 g) se disuelve en ácido sulfúrico concentrado (50% en peso en agua) (90 ml). La reacción llega a ser muy caliente y luego se calienta a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se le permite enfriar y se almacena a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se extrae dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran para dar ácido (3-

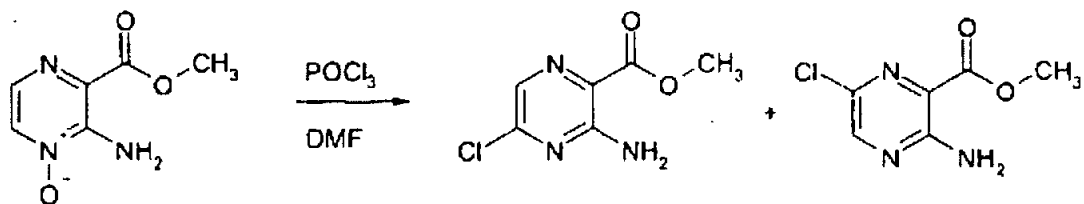
bromo-2-cloro-6-fluoro-fenil)-acético como un sólido blancuzco (8.3 g).

^1H RMN (CDCl_3): 3.94 (d, 2H), 6.94 (t, 1H), 7.56 (dd, 1H) ppm.

12. Ésteres de Amino Pirazina Sustituidos

Aunque los ésteres de 3-amino-5-pirazinacarboxilato sustituidos se conocen en la literatura, particularmente en las publicaciones de EJ. Cragoe et al, por ejemplo J. Med. Chem., 10, 66, (1967), J. Med. Chem., 10, 899, (1967) y J. Med. Chem., 10, 598, (1967), en algunas ocasiones es necesario preparar algunos de estos compuestos utilizando síntesis más convenientes o más cortas.

Ejemplo 12.1: Preparación de éster de metilo de ácido 3-amino-5-cloropirazina-2-carboxílico y éster de metilo de 3-amino-6-cloropirazina-2-carboxílico

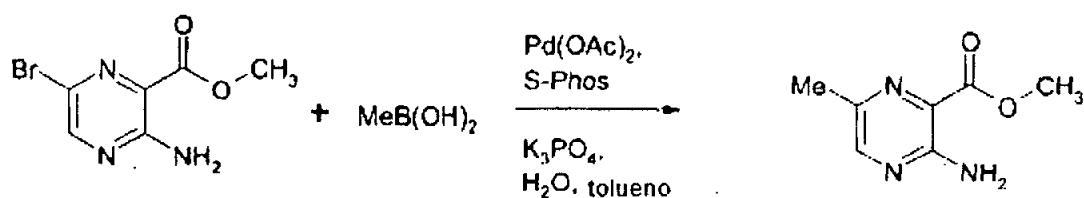


Éster de metilo de ácido 3-Amino-4-oxi-pirazina-2-carboxílico (3.2 g) (preparado de acuerdo con GB 1,248,146), se agita como una suspensión en dimetilformamida seca (32 mL). Se agrega oxicloruro de fósforo (6.5 mL) una proporción para mantener la mezcla de reacción bajo reflujo. Después de

que todo el oxiclcruro se ha agregado la reacción se almacena a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego se vierte en hielo. La mezcla se almacena a temperatura ambiente durante la noche. El precipitado se filtra y se seca bajo vacío para dar éster de metilo de ácido 3-amino-5-cloro-pirazina-2-carboxílico y éster de metilo de ácido 3-amino-6-cloro-pirazina-2-carboxílico como un sólido amarillo que puede fluir libre (2.05 g) que forma una mezcla inseparable. Esta mezcla se utiliza como el material de partida para la preparación del compuesto C82 y Compuesto C83 de la Tabla C mediante la ruta descrita en el Esquema 1 y Esquema 2. Los Compuesto C82 y Compuesto C83 de la Tabla C se separan in la etapa final mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano).

^1H RMN (CDCl_3): 4.00 (s, 3H), 7.95 (s, 0.66H, isómero de 6-cloro), 8.23 (s, 0.33H, isómero 5-cloro) ppm.

Ejemplo 12.2: Preparación de éster de metilo de ácido 3-amino-6-metilpirazina-2-carboxílico



Se colocan éster de metilo de ácido 3-Amino-6-bromopirazina-2-carboxílico (1.0 g), acetato de palasio (0.101 g), y S-Phos (2'-diciclohexilfosfino-2,6-dimetoxi-

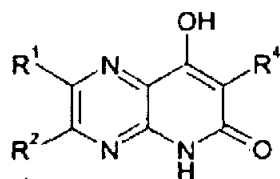
1,1'-bifenil) en un frasco, con tolueno (15 mL) y agua (3 gotas). Se agregan ácido metil borónico (0.394 g) y fosfato de potasio (1.71 g) y la mezcla de reacción se refluje durante 24 horas. Después de permitir la mezcla de reacción enfriar, la mezcla se diluye con ácido clorhídrico acuoso (1 M) y se extrae con acetato de etilo. El disolvente se evapora y el residuo se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente: dietil éter) para dar éster de metilo de ácido 3-amino-6-metilpirazina-2-carboxílico como un sólido amarillo (0.114 g).

^1H RMN (CDCl_3): 2.40 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 6.21 (bs, 2H), 8.03 (s, 1H) ppm.

Los compuestos mencionados en las siguientes Tablas A a D se pueden preparar en una forma análoga.

Tabla A:

Compuestos de la fórmula (Ia), es decir compuestos de la fórmula (I) en donde R^3 es hidrógeno y R^5 es hidroxilo.



(Ia)

Comp No.	R ¹	R ²	R ⁴	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
A1	H	H	2,4-di-Cl-fenil-	(d ₆ -DMSO): 7.37 (d, 1H), 7.49 (dd, 1H), 7.79 (d, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.68 (d, 1H), 11.6 (s, 1H), 12.3 (s, 1H).
A2	H	H	2-Cl- fenil-	7.38-7.42 (m, 3H), 7.52-7.57 (m, 1H), 8.02 (bs, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
A3	H	H	2,5-di-Cl-fenil-	(CDCl ₃ + d ₆ -DMSO): 7.31 (dd, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 8.46 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
A4	H	H	2,3-di-Cl-fenil-	(CDCl ₃ + d ₆ -DMSO): 7.29-7.35 (m, 2H), 7.54 (dd, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.73 (d, 1H).
A5	H	H	2,6-di-Cl-fenil-	(d ₆ -DMSO): 7.38 (t, 1H), 7.49 (d, 2H), 8.52 (d, 1H), 8.64 (d, 1H), 11.7 (s, 1H), 12.3 (s, 1H).
A6	H	H	2-Me-fenil-	(d ₆ -DMSO): 2.12 (s, 3H), 7.10-7.14 (m, 1H), 7.19-7.28 (m, 3H), 8.55 (d, 1H), 8.66 (d, 1H), 11.1 (s, 1H), 12.2 (s, 1H).
A7	H	H	2-MeO-fenil-	(d ₆ -DMSO): 3.62 (s, 3H), 6.90 (t, 1H), 6.99 (d, 1H), 7.08 (dd, 1H), 7.28 (t, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 10.8 (s, 1H), 12.0 (s, 1H).
A8	H	H	2-F ₃ C-fenil-	7.39 (d, 1H), 7.58 (t, 1H), 7.68 (t, 1H), 7.83 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
A9	H	H	3,5-di-Cl-2-MeO- fenil-	(d ₆ -DMSO): 3.60 (s, 3H), 7.27 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 11.59 (s, 1H), 12.3 (s, 1H).
A10	H	H	2-Cl-4-F-fenil-	(d ₆ -DMSO): 7.28 (dt, 1H), 7.39 (dt, 1H), 7.53 (dd, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.68 (d, 1H), 11.5 (s, 1H), 12.3 (s, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ⁴	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
A11	H	H	2-Cl-3,6-di-F- fenil -	(d ₆ -DMSO): 7.34-7.42 (m, 1H), 7.51-7.59 (m, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.72 (d, 1H), 12.0 (bs, 1H), 12.4 (s, 1H).
A12	H	H	2,6-di-Et-4-Mc- fenil -	1.11 (t, 6H), 2.38 (s, 3H), 2.39-2.51 (m, 4H), 7.05 (s, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.67 (d, 1H).
A13	H	H	2-F ₃ CO- fenil -	7.39-7.44 (m, 2H), 7.49 (t, 2H), 8.10 (bs, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.65 (d, 1H), 9.77 (bs, 1H).
A14	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ C- fenil -	(d ₆ -DMSO): 8.04 (s, 2H), 8.61 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 12.0 (s, 1H), 12.42 (s, 1H).
A15	H	H	2-F- fenil -	-
A16	H	H	6-F-2-F ₃ C- fenil -	-
A17	H	H	4-F-2-F ₃ C- fenil -	-
A18	H	H	2-Br-4-F- fenil -	-
A19	H	H	5-Cl-2-F ₃ C- fenil -	-
A20	H	H	2,4-di-MeO- fenil -	-
A21	H	H	2,3,6-tri-Cl- fenil -	-
A22	H	H	fenil -	7.25 (d, 1H), 7.37 (t, 2H), 7.50 (d, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
A23	H	H	2-Cl-6-F- fenil -	(CD ₃ OH): 7.15 (t, 1H), 7.40-7.50 (m, 2H), 8.58 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
A24	H	H	2-Br- fenil -	(CD ₃ OH): 7.21-7.35 (m, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.71 (dd, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
A25	H	H	naft-3- il -	-
A26	Br	H	2,6-di-Cl- fenil -	(d ₆ -DMSO): 7.45 (t, 1H), 7.55 (d, 2H), 9.78 (s, 1H), 11.9 (bs, 1H), 12.6 (s, 1H).
A27	Cl	H	2,6-di-Cl- fenil -	(d ₆ -DMSO): 7.45 (t, 1H), 7.55 (d, 2H), 9.81 (s, 1H), 11.9 (bs, 1H), 12.6 (s, 1H).
A28	H	H	2,3,5-tri-Cl- fenil -	(d ₆ -DMSO): 7.40 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
A29	H	H	naft-2- ilo	7.50 (m, 5H), 7.95 (m, 2H), 8.55 (d, 1H), 8.70 (d, 1H), 11.1 (s, 1H), 12.3 (s, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
A30	H	H	2,4,6-tri-Me-fenil -	(d ₆ -DMSO): 2.30 (s, 3H), 2.33 (s, 6H), 6.98 (s, 2H), 8.48 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 10.56 (s, 1H).
A31	H	H	6-Cl-2-F ₃ C-fenil -	7.51 (t, 1H), 7.73 (d, 2H), 8.49 (d, 1H), 8.64 (d, 1H), 10.75 (s, 1H).
A32	H	H	2-Cl-3-F ₃ C-fenil -	7.55 (t, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).
A33	H	H	2-Cl-6-F-5-Me-fenil -	(d ₆ -DMSO): 2.24 (d, 3H), 7.30 (m, 2H), 8.54 (d, 1H), 8.65 (d, 1H), 11.70 (s, 1H), 12.16 (s, 1H).
A34	H	H	2-Cl-5-F ₃ C-fenil -	(d ₆ -DMSO): 7.72 (s, 1H), 7.78 (m, 2H), 8.58 (d, 1H), 8.69 (d, 1H), 11.72 (s, 1H), 12.35 (s, 1H).
A35	H	H	2-Cl-6-F-3-Me-fenil -	(d ₆ -DMSO): 2.30 (s, 3H), 7.15 (t, 1H), 7.40 (t, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.65 (d, 1H), 11.7 (s, 1H), 12.3 (s, 1H).
A36	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenil -	(CD ₃ OH): 7.47 (d, 1H), 7.66 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 8.68 (d, 1H).
A37	H	H	2,5-di-Me-fenil -	(d ₆ -DMSO): 2.05 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 6.95 (s, 1H), 7.05 (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H), 11.0 (s, 1H), 12.2 (s, 1H).
A38	H	H	2-Cl-5-F-fenil -	(d ₆ -DMSO): 7.25 (m, 2H), 7.57 (dd, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.67 (d, 1H), 11.60 (s, 1H), 12.29 (s, 1H).
A39	H	H	2,4-di-Cl-5-F-fenil -	(d ₆ -DMSO): 7.50 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.70 (d, 1H), 11.75 (s, 1H), 12.36 (s, 1H).
A40	H	H	3-Br-2-Cl-6-F-fenil -	(d ₆ -DMSO): 7.50 (t, 1H), 7.88 (dd, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.70 (d, 1H), 12.00 (s, 1H), 12.41 (s, 1H).
A41	H	H	2,3-di-MeO-fenil -	3.83 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 6.95 (dd, 1H), 7.00 (dd, 1H), 7.17 (t, 1H), 8.04 (bs, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 9.93 (bs, 1H).
A42	H	H	2-MeO-5-F ₃ CO-fenil -	3.87 (s, 3H), 7.10 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.67 (dd, 1H), 8.00 (bs, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 9.44 (bs, 1H).
A43	H	H	2-Br-4-F ₃ C-fenil -	7.50-7.52 (d, 1H), 7.68-7.70 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.11 (bs, 1H), 9.50 (bs, 1H).

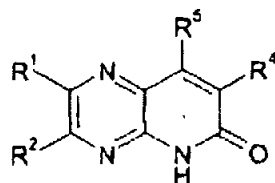
Comp No.	R ¹	R ²	R ⁴	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
A44	H	H	2-Cl-3,6-di-F-5-O ₂ N-fenil-	(CD ₃ OH): 8.03 (t, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 10.03 (bs, 1H).
A45	H	H	2-F ₂ HCO-fenil-	(CD ₃ OH): 6.63 (t, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.31 (t, 1H), 7.38-7.47 (m, 2H), 8.54 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
A46	H	H	2-Cl-4,5-di-F-fenil-	(CD ₃ OH): 7.32 (dd, 1H), 7.48 (dd, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
A47	H	H	2,3-di-Cl-6-F-fenil-	(CD ₃ OH): 7.18 (t, 1H), 7.62 (dd, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
A48	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil-	(d ₆ -DMSO): 2.60 (s, 3H), 7.35 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 8.50 (s, 1H), 11.8 (s, 1H), 12.3 (s, 1H).
A49	Me	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil-	2.65 (s, 3H), 7.35 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 8.60 (s, 1H), 12.2 (s, 1H).

Clave:

s = singlete; d = doblete; t = triplete; bs = singlete amplio; dd = doblete; dt = doble triplete; m = multiplete.

Tabla B:

Compuestos de la fórmula (Ib), es decir compuestos de la fórmula (I) en donde R³ es hidrógeno y R⁵ es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidroxilo.



(Ib)

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
B1	H	H	2,4-di-Cl-fenil-	Me(CO)O-	2.28 (s, 3H), 7.23 (d, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.56 (d, 1H), 8.53-8.59 (m, 2H), 9.98 (bs, 1H).
B2	H	H	2-Cl-4-F-fenil-	i-Pr-(CO)O-	1.11 (d, 3H), 1.17 (d, 3H), 2.79 (sept, 1H), 7.09 (dt, 1H), 7.25-7.31 (m, 2H), 8.52-8.60 (m, 2H), 9.87 (bs, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
B3	H	H	2-Cl-4-F-fenil -	Et(CO)O-	1.14 (t, 3H), 2.50-2.61 (m, 2H), 7.09 (dt, 1H), 7.25-7.32 (m, 2H), 8.45 (bs, 1H), 8.58 (bs, 1H), 10.1 (s, 1H).
B4	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	i-Pr-(CO)O-	1.17 (dd, 6H), 2.81 (sept, 1H), 7.08-7.13 (m, 1H), 7.21-7.27 (m, 1H), 8.56 (bs, 1H), 8.59 (bs, 1H), 9.91 (bs, 1H).
B5	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	Me(CO)O-	2.30 (s, 3H), 7.09-7.15 (m, 1H), 7.22-7.30 (m, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 9.56 (bs, 1H).
B6	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.21 (s, 9H), 7.08-7.13 (m, 1H), 7.21-7.27 (m, 1H), 8.55-8.57 (m, 2H), 9.51 (bs, 1H).
B7	H	H	2-F ₃ CO-fenil -	Et(CO)O-	1.13 (t, 3H), 2.49-2.63 (m, 2H), 7.37-7.43 (m, 3H), 7.47-7.53 (m, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 9.69 (s, 1H).
B8	H	H	2-F ₃ CO-fenil -	Me(CO)O-	2.28 (t, 3H), 7.37-7.43 (m, 3H), 7.48-7.53 (m, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.58 (d, 1H), 10.1 (bs, 1H).
B9	H	H	2,6-di-Et-4-Me-fenil -	Me(CO)O-	1.12 (t, 6H), 2.19 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.40-2.48 (m, 4H), 7.00 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 9.25 (bs, 1H).
B10	H	H	2,6-di-Cl-fenil -	Me(CO)O-	2.27 (s, 3H), 7.32-7.38 (m, 1H), 7.45 (d, 2H), 8.53-8.58 (m, 2H), 9.49 (bs, 1H).
B11	H	H	2,6-di-Cl-fenil -	Et(CO)O-	1.11 (t, 3H), 2.56 (q, 2H), 7.34 (t, 1H), 7.46 (d, 2H), 8.56 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 9.95 (bs, 1H).
B12	H	H	2,6-di-Cl-fenil -	EtO(CO)O-	(d ₆ -DMSO): 1.18 (t, 3H), 4.19 (q, 2H), 7.53 (t, 1H), 7.63 (d, 2H), 8.63 (d, 1H), 8.76 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
B13	H	H	2,6-di-Cl-fenil -	t-Bu(CO)O-	(d ₆ -DMSO): 1.06 (s, 9H), 7.51 (t, 1H), 7.62 (d, 2H), 8.63 (d, 1H), 8.73 (d, 1H), 13.19 (s, 1H).
B14	H	H	2,6-di-Cl-fenil -	n-Pr(CO)O-	(d ₆ -DMSO): 0.69 (t, 3H), 1.40-1.49 (m, 2H), 2.47 (t, 2H), 7.51 (t, 1H), 7.62 (d, 2H), 8.62 (d, 1H), 8.74 (d, 1H), 13.1 (s, 1H).
B15	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenil -	Me(CO)O-	2.31 (s, 3H), 7.72 (s, 2H), 8.59 (d, 1H), 8.67 (d, 1H), 11.02 (bs, 1H).
B16	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenil -	n-Pr(CO)O-	1.12-0.99 (m, 4H), 1.83-1.77 (m, 1H), 7.72 (s, 2H), 8.60 (d, 1H), 8.64 (d, 1H), 10.68 (bs, 1H).
B17	H	H	2-F ₃ CO-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.18 (s, 9H), 7.35-7.41 (m, 3H), 7.46-7.52 (m, 1H), 8.52 (s, 2H), 9.39 (bs, 1H).
B18	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	MeS(O) ₂ O-	(CD ₃ OH): 3.56 (s, 3H), 7.20-7.70 (m, 1H), 7.38-7.44 (m, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.72 (s, 1H).
B19	Br	H	2,6-di-Cl-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.11 (d, 3H), 1.17 (d, 3H), 2.83 (sept, 1H), 7.30-7.35 (m, 2H), 7.43-7.46 (m, 1H), 8.59 (s, 1H).
B20	Cl	H	2,6-di-Cl-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.11 (d, 3H), 1.17 (d, 3H), 2.83 (sept, 1H), 7.30-7.35 (m, 2H), 7.43-7.46 (m, 1H), 8.67 (s, 1H).
B21	H	H	2,3-di-Cl-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.05 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 2.75 (m, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.30 (t, 1H), 7.55 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 9.50 (s, 1H).
B22	H	H	2-Cl-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.15 (s, 9H), 7.25 (m, 3H), 7.50 (d, 1H), 8.50 (m, 2H), 10.0 (s, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica cambios químicos en ppm)
B23	H	H	2,3,6-tri-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.25 (s, 9H), 6.95 (m, 1H) 7.25 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 10.2 (s, 1H).
B24	H	H	2,3,6-tri-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.20 (d, 6H), 2.85 (m, 1H), 6.95 (m, 1H) 7.25 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 10.4 (s, 1H).
B25	H	H	2-Cl-fenil -	Me(CO)O-	2.23 (s, 3H), 7.28-7.31 (m, 1H), 7.34-7.43 (m, 2H), 7.53 (dd, 1H), 8.54 (dd, 2H), 9.69 (bs, 1H).
B26	H	H	3-Cl-fenil -	Me(CO)O-	2.32 (s, 3H), 7.36-7.39 (m, 1H), 7.40-7.43 (m, 2H), 7.48 (s, 1H), 8.54 (s, 2H), 9.7 (bs, 1H).
B27	H	H	4-Cl-fenil -	Me(CO)O-	2.31 (s, 3H), 7.41-7.48 (m, 4H), 8.53 (s, 2H), 9.67 (bs, 1H).
B28	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	Me-C≡C-CH ₂ O(CO)O-	1.90 (t, 3H), 4.80 (m, 1H), 4.98 (m, 1H), 7.03 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 8.60 (m, 1H), 8.80 (m, 1H).
B29	H	H	3,4-di-Cl-fenil -	Me(CO)O-	2.34 (s, 3H), 7.34 (dd, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 8.55 (bs, 2H) 9.70 (bs, 1H).
B30	H	H	2,4,6-tri-Me-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.01 (d, 6H), 2.12 (s, 6H), 2.30 (s, 3H), 2.70 (sept, 1H), 6.93 (bs, 2H), 8.54 (m, 2H), 9.84 (bs, 1H).
B31	H	H	6-Cl-2-F ₃ C-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.03 (d, 3H), 1.06 (d, 3H), 2.72 (sept, 1H), 7.52 (t, 1H), 7.12 (d, 2H), 8.54 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 10.32 (bs, 1H).
B32	H	H	2-Cl-3-F ₃ C-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.04 (d, 3H), 1.10 (d, 3H), 2.74 (m, 1H), 7.43 (m, 2H), 7.82 (dd, 1H), 8.62 (d, 1H) 8.64 (d, 1H), 9.89 (bs, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
B33	H	H	2,4,6-tri-Me-fenil -	Me(CO)O-	2.13 (s, 6H), 2.19 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 6.94 (s, 2H), 8.53 (s, 2H), 9.45 (bs, 1H).
B34	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	i-PrS(O) ₂ O-	1.50 (d, 6H), 3.82 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.32 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.65 (m, 1H).
B35	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	t-BuO-(CO)O-	1.45 (s, 9H), 7.09 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.65 (d, 1H), 11.07 (bs, 1H).
B36	H	H	2-Cl-6-F-5-Me-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.11 (d, 3H), 1.12 (d, 3H), 2.78 (sept, 1H), 7.20 (m, 2H), 8.53 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 9.83 (bs, 1H).
B37	H	H	2-Cl-6-F-5-Me-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.17 (s, 9H), 2.28 (d, 3H), 7.23 (dd, 2H), 8.54 (d, 1H), 8.58 (d, 1H), 10.34 (bs, 1H).
B38	H	H	2-Cl-5-F ₃ C-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.07 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 2.76 (sept, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.65 (s, 2H), 8.56 (d, 1H), 8.62 (d, 1H), 10.69 (bs, 1H).
B39	H	H	2-Cl-5-F ₃ C-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.15 (s, 9H), 7.57 (s, 1H), 7.64 (s, 2H), 8.56 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 10.96 (bs, 1H).
B40	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	4-O ₂ N-C ₆ H ₄ -(CO)O	7.05 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 8.20-8.40 (m, 4H), 8.50 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
B41	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.16 (s, 9H), 7.80 (s, 2H), 8.55 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 10.1 (bs, 1H).
B42	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.18 (s, 9H), 7.22 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 10.2 (bs, 1H).
B43	H	H	fenil -	t-Bu(CO)O-	1.22 (s, 9H), 7.40 (m, 5H), 8.50 (s, 2H), 9.72 (bs, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
B44	H	H	2-O ₂ N-4-F ₃ C-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.22 (s, 9H), 7.62 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
B45	H	H	2-Cl-5-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.10 (d, 3H), 1.16 (d, 3H), 2.78 (sept, 1H), 7.04 (dd, 1H), 7.10 (m, 1H), 7.48 (dd, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 10.48 (bs, 1H).
B46	H	H	2-Cl-5-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.18 (s, 9H), 7.04 (dd, 1H), 7.10 (m, 1H), 7.47 (dd, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 9.95 (bs, 1H).
B47	H	H	2,4-di-Cl-5-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.15 (d, 3H), 1.20 (d, 3H), 2.80 (sept, 1H), 7.12 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 9.92 (d, 1H).
B48	H	H	2,4-di-Cl-5-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.21 (s, 9H), 7.12 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 9.95 (bs, 1H).
B49	H	H	3-Br-2-Cl-6-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.19 (s, 9H), 7.03 (t, 1H), 7.70 (dd, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 9.81 (bs, 1H).
B50	H	H	3-Br-2-Cl-6-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.13 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 2.79 (sept, 1H), 7.03 (t, 1H), 7.70 (dd, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 9.69 (bs, 1H).
B51	H	H	2-Br-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.14 (s, 9H), 7.29 (m, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.69 (dd, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.56 (d, 1H).
B52	H	H	2,3-di-MeO-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.08 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 2.74 (sept, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 6.79 (d, 1H), 6.99 (dd, 1H), 7.09 (t, 1H), 8.49 (m, 2H), 9.71 (bs, 1H).

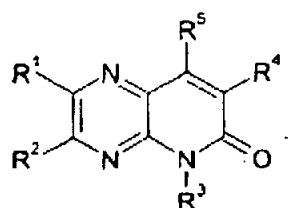
Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
B53	H	H	2,3-di-MeO-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.16 (s, 9H), 3.80 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 6.79 (d, 1H), 6.98 (dd, 1H), 7.09 (t, 1H), 8.48 (m, 2H), 9.42 (bs, 1H).
B54	H	H	2-Br-4-F ₃ C-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.16 (s, 9H), 7.41-7.43 (d, 1H), 7.65-7.67 (d, 1H), 7.98 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 9.76 (bs, 1H).
B55	H	H	2-MeO-5-F ₃ CO-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.11 (d, 3H), 1.16 (d, 3H), 2.77 (sept, 1H), 3.86 (s, 3H), 7.08 (d, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.69 (dd, 1H), 8.53 (m, 2H), 9.69 (bs, 1H).
B56	H	H	2-MeO-5-F ₃ CO-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.18 (s, 9H), 3.86 (s, 3H), 7.07 (d, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.68 (dd, 1H), 8.51 (m, 2H), 9.45 (bs, 1H).
B57	H	H	2-Cl-3,6-di-F-5-O ₂ N-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.21 (s, 9H), 8.01 (dd, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.62 (d, 1H), 10.1 (bs, 1H).
B58	H	H	2-F ₂ HCO-fenil -	i-Pr(CO)O-	1.12 (d, 3H), 1.16 (d, 3H), 2.77 (sept, 1H), 6.50 (dd, 1H), 7.31 (m, 3H), 7.46 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 10.15 (bs, 1H).
B59	H	H	2-F ₂ HCO-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.18 (s, 9H), 6.50 (dd, 1H), 7.30 (m, 3H), 7.45 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.53 (d, 1H), 10.13 (bs, 1H).
B60	H	H	2,3-di-Cl-6-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.21 (s, 9H), 7.03 (t, 1H), 7.55 (dd, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.54 (d, 1H).
B61	H	H	2-Cl-4,5-di-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.18 (s, 9H), 7.12 (dd, 1H), 7.34 (dd, 1H), 8.56 (dd, 2H), 9.77 (bs, 1H).
B62	H	H	2-Cl-6-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	1.21 (s, 9H), 7.12 (dd, 1H), 7.39-7.42 (m, 2H), 8.62 (d, 1H), 8.70 (d, 1H).

Clave:

s = singlete; d = doblete; t = triplete; q = cuarteto; bs = singlete amplio; dd = doble doblete; dt = doble triplete; sept = septeto; m = multiplete.

Tabla C:

Los Compuestos de la fórmula (Ic), es decir un compuesto de la fórmula (I) en donde R^3 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R^5 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidroxil.



(Ic)

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C1	H	H	Et	2-Cl-4-F-fenil -	Et(CO)O-		1.12 (t, 3H), 1.39 (t, 3H), 2.48-2.63 (m, 2H), 4.59 (q, 2H), 7.08 (dt, 1H), 7.26-7.30 (m, 2H), 8.49 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C3	H	H	Et	2-Cl-4-F-fenil -	i-Pr(CO)O-		1.10 (d, 3H), 1.17 (d, 3H), 1.39 (t, 3H), 2.79 (sept, 1H), 4.59 (q, 2H), 7.08 (dt, 1H), 7.24-7.30 (m, 2H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C5	H	H	Me	2-Cl-4-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.09 (d, 3H), 1.17 (d, 3H), 2.79 (sept, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.08 (dt, 1H), 7.23-7.30 (m, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C6	H	H	Et	2,4-di-Cl-fenil -	Me(CO)O-	-	1.40 (t, 3H), 2.28 (s, 3H), 4.55 (q, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C7	H	H	i-Pr	2,4-di- Cl- fenil -	Me(CO) O-	-	1.65 (dd, 6H), 2.28 (s, 3H), 5.91 (sept, 1H), 7.23 (d, 1H), 7.34 (dd, 1H), 7.53 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C9	H	H	MeO - CH ₂ CH ₂ -	2,4-di- Cl- fenil -	Me(CO) O-	-	2.28 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.79 (t, 2H), 4.79 (t, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.35 (dd, 1H), 7.56-7.58 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
C11	H	H	Et	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.17 (dd, 6H), 1.39 (t, 3H), 2.81 (sept, 1H), 4.59 (q, 2H), 7.06-7.12 (m, 1H), 7.19-7.26 (m, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C12	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.13-1.19 (m, 6H), 2.81 (sept, 1H), 3.89 (s, 3H), 7.07-7.12 (m, 1H), 7.21-7.27 (m, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
C13	H	H	Et	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	Me(CO) O-	-	1.39 (t, 3H), 2.29 (s, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.08-7.13 (m, 1H), 7.21-7.27 (m, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
C14	H	H	alilo	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	Me(CO) O-	-	2.29 (s, 3H), 5.15 (d, 2H), 5.20-5.30 (m, 2H), 5.97-6.07 (m, 1H), 7.07-7.13 (m, 1H), 7.21-7.26 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica: cambios químicos en ppm)
C15	H	H	MeO - CH ₂ CH ₂ -	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.17 (dd, 6H), 2.78-2.86 (m, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.79 (t, 2H), 4.79 (t, 2H), 7.08-7.13 (m, 1H), 7.21-7.28 (m, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
C16	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	Me(CO) O-	-	2.29 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 7.09-7.15 (m, 1H), 7.22-7.28 (m, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C17	H	H	n-Bu	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	Me(CO) O-	-	0.99 (t, 3H), 1.41-1.52 (m, 2H), 1.72-1.81 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 4.50-4.56 (m, 2H), 7.08-7.14 (m, 1H), 7.22-7.28 (m, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).
C18	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	MeO-	-	3.83 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 7.08-7.13 (m, 1H), 7.20-7.27 (m, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
C19	H	H	i-Pr	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.20 (s, 9H), 1.67 (d, 6H), 5.93 (sept, 1H), 7.04-7.11 (m, 1H), 7.19-7.24 (m, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).
C20	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.20 (s, 9H), 3.89 (s, 3H), 7.06-7.11 (m, 1H), 7.19-7.26 (m, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C21	H	H	Et	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.20 (s, 9H), 1.39 (t, 3H), 4.60 (q, 2H), 7.06-7.12 (m, 1H), 7.19-7.26 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica: cambios químicos en ppm)
C22	H	H	CH ₂ = CH- CH ₂ - CH ₂ -	2- F ₃ CO- fenil -	Me(CO) O-	-	2.25 (s, 3H), 2.54 (q, 2H), 4.59 (t, 2H), 4.99-5.11 (m, 2H), 5.82-5.93 (m, 1H), 7.35-7.41 (m, 3H), 7.47-7.51 (m, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C23	H	H	i-Pr	2- F ₃ CO- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.18 (s, 9H), 1.66 (d, 6H), 5.92 (sept, 1H), 7.32-7.39 (m, 3H), 7.43-7.48 (m, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.53 (d, 1H).
C24	H	H	Ph- CH ₂ -	2- F ₃ CO- fenil -	Me(CO) O-	-	2.25 (s, 3H), 5.67 (d, 1H), 5.80 (d, 1H), 7.21-7.31 (m, 3H), 7.35-7.43 (m, 3H), 7.47-7.55 (m, 3H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C25	H	H	alilo	2- F ₃ CO- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.19 (s, 9H), 5.14-5.18 (m, 2H), 5.19-5.27 (m, 2H), 5.97-6.08 (m, 1H), 7.32-7.40 (m, 3H), 7.43-7.49 (m, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.57 (d, 1H).
C26	H	H	Et	2- F ₃ CO- phenyl-	t- Bu(CO) O-	-	1.18 (s, 9H), 1.37 (t, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.33-7.41 (m, 3H), 7.43-7.50 (m, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).
C27	H	H	Et	2- F ₃ CO- fenil -	Me(CO) O-	-	1.38 (t, 3H), 2.27 (s, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.35-7.42 (m, 3H), 7.47-7.51 (m, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C28	H	H	Me	2-F ₁ CO-fenil -	Et(CO)O-	-	1.12 (t, 3H), 2.47-2.64 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 7.35-7.42 (m, 3H), 7.46-7.52 (m, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C29	H	H	Me	2-F ₃ CO-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.18 (s, 9H), 3.88 (s, 3H), 7.32-7.40 (m, 3H), 7.45-7.50 (m, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C30	H	H	allyl	2,6-di-Cl-fenil -	Et(CO)O-	-	1.11 (t, 3H), 2.56 (q, 2H), 5.16-5.29 (m, 4H), 5.99-6.09 (m, 1H), 7.31-7.36 (m, 1H), 7.44 (d, 2H), 8.53 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C31	H	H	Et	2,6-di-Cl-fenil -	Et(CO)O-	-	1.10 (t, 3H), 1.39 (t, 3H), 2.56 (q, 2H), 4.61 (q, 2H), 7.31-7.36 (m, 1H), 7.44 (d, 2H), 8.52 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
C32	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenil -	Et(CO)O-	-	1.10 (t, 3H), 2.56 (q, 2H), 3.89 (s, 3H), 7.32-7.37 (m, 1H), 7.46 (d, 2H), 8.53 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).
C33	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenil -	Me(CO)O-	-	2.27 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 7.31-7.35 (m, 1H), 7.44 (d, 2H), 8.51 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C34	H	H	MeO-CH ₂ -CH ₂ -	2,6-di-Cl-fenil -	Et(CO)O-	-	1.10 (t, 3H), 2.55 (q, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.79 (t, 2H), 4.80 (t, 2H), 7.30-7.35 (m, 1H), 7.43 (d, 2H), 8.52 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C35	H	H	Me	2,6-di- Cl- fenil -	(E)-Me- CH=CH - (CO)O-	-	1.92 (dd, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.98 (dd, 1H), 7.10-7.19 (m, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.44 (d, 2H), 8.53 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
C36	H	H	Me	2,6-di- Cl- fenil -	EtO(CO) O-	-	1.36 (t, 3H), 3.92 (s, 3H), 4.32 (q, 2H), 7.38 (t, 1H), 7.48 (d, 2H), 8.59 (d, 1H), 8.69 (d, 1H).
C37	H	H	Me	2,6-di- Cl- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.21 (s, 9H), 3.94 (s, 3H), 7.35 (t, 1H), 7.48 (d, 2H), 8.57 (d, 1H), 8.66 (d, 1H).
C38	H	H	Me	2,6-di- Cl- fenil -	n- Pr(CO) O-	-	0.83 (t, 3H), 1.57- 1.65 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 3.89 (s, 3H), 7.30-7.34 (m, 1H), 7.43 (d, 2H), 8.51 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C39	H	H	allyl	2,6-di- Cl- fenil -	EtO(CO) O-	-	1.31 (t, 3H), 4.29 (q, 2H), 5.17 (d, 2H), 5.19-5.28 (m, 2H), 5.99-6.09 (m, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.43 (d, 2H), 8.53 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C40	H	H	n-Bu	2,6-di- Cl- fenil -	Me(CO) O-	-	0.99 (t, 3H), 1.47 (sext, 2H), 1.73-1.80 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 4.50-4.57 (m, 2H), 7.32 (t, 1H), 7.44 (d, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C41	H	H	Et	2,6-di- Cl- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.21 (s, 9H), 1.42 (t, 3H), 4.66 (q, 2H), 7.34 (t, 1H), 7.47 (d, 2H), 8.54 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).
C42	H	H	Me	2,6-di- Cl-4- F ₃ C- fenil -	MeO-	-	3.84 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 7.70 (s, 2H), 8.57 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C43	H	H	Me	2,4-di-Cl- fenil -	Me(CO)O-	-	2.28 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 7.21 (d, 1H), 7.33 (dd, 1H), 7.55 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C44	H	H	Me	2-Cl-4-F- fenil -	Et(CO)O-	-	1.13 (t, 3H), 2.48-2.63 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 7.08 (dt, 1H), 7.24-7.30 (m, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C45	H	H	Et	2,3-di-Cl- fenil -	i-Pr-(CO)O-	-	1.05 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 1.40 (t, 3H), 2.80 (m, 1H), 4.60 (q, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.30 (t, 1H), 7.55 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C46	H	H	i-Pr-CH ₂ -	2-F ₃ CO- fenil -	t-Bu(CO)O-	-	0.95 (t, 6H), 1.18 (s, 9H), 2.31 (sept, 1H), 4.39 (d, 2H), 7.31-7.39 (m, 3H), 7.42-7.49 (m, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.54 (d, 1H).
C47	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2-F ₃ CO- fenil -	t-Bu(CO)O-	-	0.48-0.60 (m, 4H), 1.21 (s, 9H), 1.50-1.59 (m, 1H), 4.47 (d, 2H), 7.35-7.46 (m, 3H), 7.47-7.53 (m, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.59 (s, 1H).
C48	H	H	i-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F- fenil -	t-Bu(CO)O-	-	0.99 (dd, 6H), 1.20 (s, 9H), 2.31 (sept, 1H), 4.39 (d, 2H), 7.04-7.11 (m, 1H), 7.19-7.24 (m, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C49	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F- fenil -	t-Bu(CO)O-	-	0.48-0.57 (m, 4H), 1.20 (s, 9H), 1.37-1.44 (m, 1H), 4.44 (d, 2H), 7.06-7.11 (m, 1H), 7.19-7.26 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C50	H	H	Me	2-Cl-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.15 (s, 9H), 3.90 (s, 3H), 7.30 (m, 3H), 7.50 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C51	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	4-O ₂ N-Ph-(CO)O-	-	3.92 (s, 3H), 7.02 (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 8.25 (d, 2H), 8.32 (d, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.70 (d, 1H).
C52	H	H	Me	naft-2-il -	t-Bu(CO)O-	-	0.85 (s, 9H), 3.85 (s, 3H), 7.35-7.45 (m, 4H), 7.55 (d, 1H), 7.80 (t, 2H), 8.45 (d, 1H), 8.55 (d, 1H).
C53	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	t-Bu-CH ₂ -(CO)O-	-	0.92 (s, 9H), 2.41 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 7.05 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).
C54	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	c-Pr(CO)O-	-	1.01 (m, 2H), 1.12 (m, 2H), 1.72 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.10 (m, 1H), 7.21 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C55	H	H	Me	2,3,6-tri-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.30 (s, 9H), 3.95 (s, 3H), 7.00 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C56	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.10 (d, 6H), 3.68 (m, 1H), 3.92 (s, 3H), 7.33 (m, 1H), 7.48 (d, 2H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C57	H	H	Et	2,3,6-tri-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.25 (d, 6H), 1.45 (t, 3H), 2.90 (m, 1H), 4.65 (q, 2H), 7.00 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C58	H	H	Me	2,3,6-tri-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.25 (d, 6H), 2.90 (m, 1H), 3.95 (s, 3H), 7.00 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C59	H	H	Et	2,3,6- tri-F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.30 (s, 9H), 1.45 (t, 3H), 4.65 (q, 2H), 7.00 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C60	H	H	c-Pr- CH ₂ -	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	0.42 (m, 4H) 1.32 (d, 6H), 1.44 (m, 1H), 2.62 (m, 1H), 4.48 (d, 2H), 7.05 (m, 1H), 7.35 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.72 (d, 1H).
C61	H	H	Me	2,4-di- Cl- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.20 (s, 9H), 3.90 (s, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.55 (s, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C62	H	H	Et	2,4-di- Cl- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.20 (d, 9H), 1.35 (t, 3H), 4.60 (q, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.55 (s, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C63	H	H	Me	2,4-di- Cl- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.10 (d, 3H), 1.20 (d, 3H), 2.80 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 7.20 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.55 (s, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C64	H	H	Et	2,4-di- Cl- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.10 (d, 3H), 1.20 (d, 3H), 1.40 (t, 3H), 2.80 (m, 1H), 4.60 (q, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.55 (s, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C65	H	H	Me	2,6-di- Et-4- Me- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	0.99 (d, 6H), 1.10 (t, 6H), 2.34-2.46 (m, 7H), 2.61-2.73 (m, 1H), 3.87 (s, 3H), 6.98 (s, 2H), 8.48 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C66	H	H	Et	3-Cl- fenil -	Me(CO) O-	-	1.39 (t, 3H), 2.319 (s, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.34-7.38 (m, 1H), 7.39-7.42 (m, 2H), 7.48 (s, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C67	H	H	Et	4-Cl- fenil -	Me(CO) O-	-	1.38 (t, 3H), 2.31 (s, 3H), 4.58 (q, 2H), 7.42-7.47 (m, 4H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C68	H	H	Me	2,3,5- tri-Cl- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.15 (d, 3H), 1.20 (d, 3H), 2.80 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 7.20 (d, 1H), 7.55 (s, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C69	H	H	Me	2-MeO- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.10 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 2.75 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 7.00 (m, 2H), 7.20 (d, 1H) 7.40 (t, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.55 (d, 1H).
C70	H	H	Et	2-MeO- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.10 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 1.40 (t, 3H), 2.75 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 4.60 (q, 2H), 7.01 (m, 2H), 7.24 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.55 (d, 1H).
C71	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	i- Pr(CO) O-	5-N- oxide	1.10 (bs, 6H), 2.72 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.02 (m, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.92 (m, 1H), 8.42 (d, 1H).
C72	H	H	Et	3,4-di- Cl- fenil -	Me(CO) O-	-	1.38 (t, 3H), 2.33 (s, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.33 (dd, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C73	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F- fenil-	Me-C≡C-CH ₂ O(CO)O-	-	1.82 (t, 3H), 3.88 (s, 3H), 4.72 (q, 2H), 7.02 (m, 1H), 7.21 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C74	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F- fenil-	Me-C≡C-CH ₂ O(CO)O-	-	0.51 (s, 4H), 1.39 (m, 1H), 1.88 (t, 3H), 4.32 (d, 2H), 4.72 (q, 2H), 7.05 (m, 1H), 7.21 (m, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C75	H	H	Me	2,4,6-tri-Me- fenil-	i-Pr(CO)O-	-	0.99 (d, 6H), 2.08 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.68 (sept, 1H), 3.86 (s, 3H), 6.90 (bs, 2H), 8.47 (1d, 1H), 8.57 (d, 1H).
C76	H	H	Me	6-Cl-2-F ₃ C- fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.02 (d, 3H), 1.07 (d, 3H), 2.71 (sept, 1H), 3.86 (s, 3H), 7.51 (t, 1H), 7.71 (d, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C77	H	H	Me	2-Cl-3-F ₃ C- fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.04 (d, 3H), 1.10 (d, 3H), 2.73 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.45 (m, 2H), 7.81 (m, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C78	H	H	Et	2-Cl-3-F ₃ C- fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.03 (d, 3H), 1.10 (d, 3H), 1.37 (t, 3H), 2.72 (m, 1H), 4.57 (q, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.78 (dd, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C79	H	H	Me	2,3,6-tri-Cl- fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.25 (d, 6H), 2.80 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 7.40 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C80	H	H	Et	6-Cl-2-F ₃ C-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.02 (d, 3H), 1.07 (d, 3H), 1.34 (t, 3H), 2.71 (sept, 1H), 4.58 (q, 2H), 7.50 (t, 1H), 7.70 (d, 2H), 8.48 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C81	H	H	Et	2,4,6-tri-Me-fenil -	Me(CO)O-	-	1.37 (t, 3H), 2.09 (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 4.59 (q, 2H), 6.93 (s, 2H), 8.48 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).
C82	H	Cl	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.05 (m, 6H), 2.78 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 7.05 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 8.42 (s, 1H).
C83	Cl	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.17 (m, 6H), 2.80 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 7.05 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 8.60 (s, 1H).
C84	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	Ph(CO)O-	-	3.90 (s, 3H), 7.04 (m, 1H), 7.15 (m, 1H), 7.46 (t, 2H), 7.62 (t, 1H), 8.07 (m, 2H), 8.47 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C85	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	3-MeO-Ph(CO)O-	-	3.82 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 7.04 (m, 1H), 7.15 (m, 2H), 7.36 (t, 1H), 7.56 (m, 1H), 7.68 (m, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C86	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	furan-2-yl-(CO)O-	-	3.88 (s, 3H), 6.56 (m, 1H), 7.05 (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 7.34 (m, 1H), 7.65 (m, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica: cambios químicos en ppm)
C87	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	but-2-il-(CO)O-	-	0.80 (m, 3H), 1.13 (dd, 3H), 1.45 (m, 1H), 1.65 (m, 1H), 2.59 (m, 1H), 3.87 (s, 3H), 7.07 (m, 1H), 7.21 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C88	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	octil-(CO)O-	-	0.88 (t, 3H), 1.23 (m, 12H), 2.52 (t, 2H), 3.86 (s, 3H), 7.07 (m, 1H), 7.21 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C89	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	pent-3-il-(CO)O-	-	0.79 (t, 6H), 1.51 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 2.40 (m, 1H), 3.86 (s, 3H), 7.06 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C90	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	Me ₂ C=CH-(CO)O-	-	1.94 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 5.86 (s, 1H), 7.06 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C91	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	tio-fen-2-il-(CO)O-	-	3.88 (s, 3H), 7.04 (m, 1H), 7.12 (dd, 1H), 7.16 (m, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.90 (dd, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C92	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	hept-3-il-(CO)O-	-	0.82 (m, 6H), 1.18 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 2.45 (m, 1H), 3.86 (s, 3H), 7.07 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C93	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil-	i-Pr- CH ₂ - (CO)O-	-	0.86 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 2.07 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.08 (m, 1H), 7.21 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
C94	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil-	1-F- prop-1- il- (CO)O-	-	0.92 (m, 3H), 1.80 (m, 1H), 2.16 (m, 1H), 3.70 (m, 1H), 3.86 (s, 3H), 6.80 (m, 1H), 6.98 (m, 1H), 7.12 (m, 2H), 7.21 (m, 3H), 8.48 (m, 1H), 8.62 (m, 1H).
C95	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil-	pent-2- il- (CO)O-	-	0.82 (t, 3H), 1.15-1.22 (m, 5H), 1.38 (m, 1H), 1.58-1.65 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.08 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C96	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil-	hept-4- il- (CO)O-	-	0.85-0.89 (m, 6H), 1.24 (m, 4H), 1.47 (m, 3H), 1.65 (m, 2H), 3.92 (s, 3H), 7.12 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.66 (d, 1H).
C97	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil-	c-Pe- CH ₂ - (CO)O-	-	1.00-1.6 (m, 8H), 2.17 (m, 1H), 2.53 (d, 2H), 3.87 (s, 3H), 7.09 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C98	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil-	2,4,4- tri- metil- pent-1- il- (CO)O-	-	0.81-0.92 (m, 10H), 1.01-1.29 (m, 3H), 2.35 (m, 1H), 2.62 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.10 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica: cambios químicos en ppm)
C99	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-O ₂ N-fenil -	t-Bu-(CO)O-	-	1.18 (s, 9H), 3.88 (s, 3H), 7.25 (m, 1H), 8.00 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C100	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	3,5-dimetil-isoxazol-4-il - (CO)O-	-	2.37 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 7.05 (m, 1H), 7.24 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.66 (d, 1H).
C101	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	dec-9-en-1-il - (CO)O-	-	1.22 (m, 8H), 1.36 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 2.03 (m, 2H), 2.52 (t, 2H), 3.86 (s, 3H), 4.95 (m, 2H), 5.80 (m, 1H), 7.08 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C102	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	2,5-dimetil-furan-3-il - (CO)O-	-	2.28 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 6.29 (s, 1H), 7.10 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.66 (d, 1H).
C103	H	H	Et	2,4,6-tri-Me-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	0.99 (d, 6H), 1.35 (t, 3H), 2.07 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.68 (sept, 1H), 4.58 (q, 2H), 6.90 (bs, 2H), 8.47 (d, 1H), 8.56 (d, 1H).
C104	H	H	Et	3,5-di-F ₃ C-fenil -	Me(CO)O-	-	1.49 (t, 3H), 2.32 (s, 3H), 4.60 (q, 2H), 7.94 (s, 1H), 8.00 (s, 2H), 8.52 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).
C105	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.45 (s, 9H), 3.86 (s, 3H), 7.08 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica: cambios químicos en ppm)
C106	H	H	Me	2-MeO-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.20 (s, 9H), 3.80 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 7.00 (m, 2H), 7.20 (d, 1H) 7.40 (m, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.55 (d, 1H).
C107	H	H	Et	2,3,6-tri-Cl-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.15 (d, 6H), 1.40 (t, 3H), 2.80 (m, 1H), 4.60 (q, 2H), 7.40 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C108	H	H	Me	2,3,6-tri-Cl-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.20 (s, 9H), 3.90 (s, 3H), 7.40 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C109	H	H	Me	2-F ₃ C-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.15 (s, 9H), 3.90 (s, 3H), 7.35 (d, 1H), 7.60 (t, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C110	H	H	Me	2-F ₃ C-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	0.95 (d, 3H), 1.10 (d, 3H), 2.80 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 7.30 (d, 1H), 7.60 (t, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.80 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C111	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	i-PrS(O) ₂ O-	-	1.45 (d, 6H), 3.71 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.05 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 8.62 (d, 1H), 8.69 (d, 1H).
C112	H	H	Et	2-Cl-3,6-di-F-fenil -	t-Bu-CH ₂ -(CO)O-	-	0.98 (bs, 9H), 1.40 (t, 3H), 1.48 (s, 2H), 4.65 (q, 2H), 7.10 (m, 1H), 7.21 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C113	H	H	allyl	2-Cl-3,6-di-F-fenil-	alil-(CO)O-	-	4.97 (m, 2H), 5.08-5.25 (m, 6H), 5.86 (m, 1H), 6.00 (m, 1H), 7.07 (m, 1H), 7.19 (m, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C114	H	H	Me	2-Cl-6-F-5-Me-phenyl-	i-Pr(CO)O-	-	1.10 (d, 3H), 1.11 (d, 3H), 2.27 (d, 3H), 2.77 (sept, 1H), 3.86 (s, 3H), 7.19 (d, 2H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C115	H	H	Et	2-Cl-6-F-5-Me-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.10 (d, 3H), 1.11 (d, 3H), 1.37 (t, 3H), 2.27 (d, 3H), 2.77 (sept, 1H), 4.58 (q, 2H), 7.18 (m, 2H), 8.48 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C116	H	H	Me	2-Cl-6-F-5-Me-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.17 (s, 9H), 2.27 (d, 3H), 3.87 (s, 3H), 7.19 (m, 2H), 8.49 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).
C117	H	H	Et	2-Cl-6-F-5-Me-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.17 (s, 9H), 1.37 (t, 3H), 2.27 (d, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.19 (m, 2H), 8.48 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).
C118	H	H	Me	2-Cl-5-F ₃ C-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.05 (d, 3H), 1.12 (d, 3H), 2.75 (sept, 1H), 3.87 (s, 3H), 7.54 (s, 1H), 7.63 (s, 2H), 8.51 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C119	H	H	Et	2-Cl-5-F ₃ C-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.06 (d, 3H), 1.13 (d, 3H), 1.37 (t, 3H), 2.75 (sept, 1H), 4.59 (q, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.63 (s, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C120	H	H	Me	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.18 (s, 9H), 3.88 (s, 3H), 7.69 (s, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C121	H	H	Me	2-Cl-5-F ₃ C-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.14 (s, 9H), 3.87 (s, 3H), 7.54 (s, 1H), 7.63 (m, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C122	H	H	Et	2-Cl-5-F ₃ C-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.15 (s, 9H), 1.37 (t, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.62 (s, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C123	H	H	Me	2-Cl-3-F ₃ C-phenyl-	t-Bu(CO)O-	-	1.15 (s, 9H), 3.90 (s, 3H), 7.50 (m, 2H), 7.80 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C124	H	H	n-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3-F ₃ C-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	0.50 (m, 4H), 1.05 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 1.40 (m, 1H), 2.80 (m, 1H), 4.45 (m, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.80 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C125	H	H	allyl	2-Cl-3-F ₃ C-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.05 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 2.80 (m, 1H), 5.15 (d, 2H), 5.25-5.30 (m, 2H), 6.00 (m, 1H), 7.50 (m, 2H), 7.80 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C126	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-Me-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.10 (d, 6H), 2.40 (s, 3H), 2.80 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 7.00 (t, 1H), 7.30 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C127	H	H	Et	2-Cl-6-F-3-Me-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.15 (d, 6H), 1.45 (t, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.80 (m, 1H), 4.60 (q, 2H), 7.05 (t, 1H), 7.30 (t, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C128	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-Me-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.15 (s, 9H), 2.40 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 7.00 (t, 1H), 7.30 (t, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C129	H	H	Et	2,6-di- Cl-4- F ₃ C- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.16 (s, 9H), 1.38 (t, 3H), 4.62 (q, 2H), 7.68 (s, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C130	H	H	n-Pr- CH ₂ -	2,6-di- Cl-4- F ₃ C- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	0.48 (m, 4H), 1.17 (s, 9H), 1.41 (m, 1H), 4.47 (d, 2H), 7.68 (s, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C131	H	H	n-Bu- CH ₂ -	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.22 (s, 9H), 1.82- 2.12 (m, 6H), 2.94 (m, 1H), 4.17 (m, 2H), 7.05 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C132	H	H	Et	2-Cl-3- F ₃ C- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.15 (s, 9H), 1.40 (t, 3H), 4.60 (q, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.80 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C133	H	H	Me	2,5-di- Me- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.00 (d, 6H), 2.15 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.70 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 6.95 (s, 1H), 7.10 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C134	H	H	Me	2,5-di- Me- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.10 (s, 9H), 2.15 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 6.95 (s, 1H), 7.10 (d, 1H), 7.15 (t, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C135	H	H	Et	2,5-di- Me- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.10 (s, 9H), 1.40 (t, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 4.60 (q, 2H), 6.95 (s, 1H), 7.10 (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C136	H	H	Me	2-I-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.15 (s, 9H), 3.90 (s, 3H), 7.10 (t, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.40 (t, 1H), 7.95 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C137	H	H	Me	fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.21 (s, 9H), 3.88 (s, 3H), 7.40 (s, 5H), 8.46 (d, 1H), 8.52 (d, 1H).
C138	H	H	Me	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.18 (s, 9H), 3.87 (s, 3H), 7.31 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C139	H	H	Et	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.19 (s, 9H), 1.34 (t, 3H), 4.56 (q, 2H), 7.31 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C140	H	H	Me	2-O ₂ N-4-F ₃ C-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.21 (s, 9H), 3.84 (s, 3H), 7.60 (d, 1H), 7.92 (dd, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C141	H	H	Et	2-O ₂ N-4-F ₃ C-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.21 (s, 9H), 1.31 (t, 3H), 4.55 (q, 2H), 7.60 (d, 1H), 7.92 (dd, 1H), 8.46 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C142	H	H	Me	2-Cl-5-F-fenil -	i-Pr(CO)O-	-	1.09 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 2.78 (sept, 1H), 3.86 (s, 3H), 7.01 (dd, 1H), 7.09 (dt, 1H), 7.47 (dd, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C143	H	H	Me	2-Cl-5-F-fenil -	t-Bu(CO)O-	-	1.17 (s, 9H), 3.86 (s, 3H), 7.02 (dd, 1H), 7.08 (dt, 1H), 7.46 (dd, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C144	H	H	Me	3-Br-2-Cl-6-F-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.12 (d, 3H), 1.13 (d, 3H), 2.79 (sept, 1H), 3.87 (s, 3H), 7.02 (t, 1H), 7.69 (dd, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C145	H	H	Me	3-Br-2-Cl-6-F-phenyl-	t-Bu(CO)O-	-	1.18 (s, 9H), 3.87 (s, 3H), 7.01 (t, 1H), 7.68 (dd, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C146	H	H	Me	2-Br-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.18 (s, 9H), 3.92 (s, 3H), 7.31 (m, 2H), 7.42 (m, 1H), 7.73 (dd, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C147	H	H	Et	2-Br-4-F ₃ C-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.20 (s, 9H), 1.41-1.44 (t, 3H), 4.62-4.67 (q, 2H), 7.45-7.47 (d, 1H), 7.68-7.70 (d, 1H), 8.01 (s, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.66 (d, 1H).
C148	H	H	Me	2,4-di-Cl-5-F-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.14 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 2.80 (sept, 1H), 3.86 (s, 3H), 7.10 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C149	H	H	Me	2,4-di-Cl-5-F-phenyl-	t-Bu(CO)O-	-	1.21 (s, 9H), 3.86 (s, 3H), 7.10 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C150	H	H	Et	2-Cl-5-F-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.09 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 1.36 (t, 3H), 2.77 (sept, 1H), 4.57 (q, 2H), 7.02 (dd, 1H), 7.08 (m, 1H), 7.45 (dd, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C151	H	H	Et	2-Cl-5-F-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.18 (s, 9H), 1.37 (t, 3H), 4.58 (q, 2H), 7.00-7.11 (m, 2H), 7.46 (dd, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-oxide	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C152	H	H	Et	2,4-di- Cl-5-F- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.14 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.36 (t, 3H), 2.79 (sept, 1H), 4.57 (q, 2H), 7.11 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C153	H	H	Et	2,4-di- Cl-5-F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.21 (s, 9H), 1.36 (t, 3H), 4.57 (q, 2H), 7.12 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C154	H	H	Et	3-Br-2- Cl-6-F- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.12 (d, 3H), 1.13 (d, 3H), 1.37 (t, 3H), 2.78 (sept, 1H), 4.58 (q, 2H), 7.02 (t, 1H), 7.68 (dd, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C155	H	H	Et	3-Br-2- Cl-6-F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.18 (s, 9H), 1.36 (t, 3H), 4.58 (q, 2H), 7.01 (t, 1H), 7.67 (dd, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C156	H	H	Et	5-(4'- Cl-Ph)- 2-Me- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	0.96 (m, 6H), 1.39 (t, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.67-2.77 (sept, 1H), 4.61 (q, 2H), 7.34-7.40 (m, 4H), 7.48-7.52 (m, 3H), 8.50 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C157	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F-5- O ₂ N- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.20 (s, 9H), 3.88 (s, 3H), 8.01 (dd, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C158	H	H	Et	2-Cl- 3,6-di- F-5- O ₂ N- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.20 (s, 9H), 1.36 (t, 3H), 4.58 (q, 2H), 8.02 (dd, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-oxide	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C159	H	H	Me	2-MeO- 5- F ₃ CO- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.08 (d, 3H), 1.13 (d, 3H), 2.74 (sept, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 7.05 (d, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.65 (dd, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.56 (d, 1H).
C160	H	H	Et	2-MeO- 5- F ₃ CO- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.08 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 1.37 (t, 3H), 2.75 (sept, 1H), 3.83 (s, 3H), 4.57 (m, 2H), 7.05 (d, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.65 (dd, 1H), 8.46 (d, 1H), 8.56 (d, 1H).
C161	H	H	Me	6-Me-2- O ₂ N- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.07 (s, 9H), 2.28 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 7.57-7.59 (d, 1H), 7.46-7.50, m, 1H), 7.96-7.98 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
C162	H	H	Me	2-Cl- 4,5-di- F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.21 (s, 9H), 3.83 (s, 3H), 7.12 (dd, 1H), 7.37 (dd, 1H), 8.51 (d, 1H) 8.62 (d, 1H).
C163	H	H	Me	2,3-di- Cl-6-F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.19 (s, 9H), 3.88 (s, 3H), 7.03 (t, 1H), 7.52 (dd, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
C164	H	H	Me	2- F ₂ HCO- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.10 (d, 3H), 1.15 (d, 3H), 2.76 (sept, 1H), 3.85 (s, 3H), 6.47 (dd, 1H), 7.29 (m, 3H), 7.44 (m, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).
C165	H	H	Et	2- F ₂ HCO- fenil -	i- Pr(CO) O-	-	1.11 (d, 3H), 1.16 (d, 3H), 1.35 (t, 3H), 2.77 (sept, 1H), 4.56 (q, 2H), 6.48 (dd, 1H), 7.29 (m, 3H), 7.44 (m, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.57 (d, 1H).

Com p No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C166	H	H	Me	2-MeO- 5- F ₃ CO- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.16 (s, 9H), 3.83 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 7.05 (d, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.66 (dd, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.56 (d, 1H).
C167	H	H	Et	2-MeO- 5- F ₃ CO- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.16 (s, 9H), 1.36 (t, 3H), 1.38 (s, 3H), 4.57 (m, 2H), 7.04 (d, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.64 (dd, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.55 (d, 1H).
C168	H	H	Me	2- F ₂ HCO- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.17 (s, 9H), 3.84 (s, 3H), 6.47 (dd, 1H), 7.27 (m, 3H), 7.43 (m, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.56 (d, 1H).
C169	H	H	Et	2- F ₂ HCO- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.18 (s, 9H), 1.35 (t, 3H), 4.57 (q, 2H), 6.48 (dd, 1H), 7.27 (m, 3H), 7.43 (m, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.56 (d, 1H).
C170	H	Me	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t- Bu(CO) O-	-	1.20 (s, 9H), 2.70 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 7.10 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 8.40 (s, 1H).
C171	H	H	HO- CH ₂ - CH ₂ -	2-Cl- 3,6-di- F- fenil	i-Pr- (CO)O-	-	1.14-1.16 (m, 6H), 2.77-2.84 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 4.03-4.05 (m, 2H), 4.79-4.82 (m, 2H), 7.07-7.12 (m, 1H), 7.21-7.27 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C172	H	H	Me	2-Cl-6- F- fenil -	t-Bu- (CO)O-	-	1.17 (s, 9H), 3.88 (s, 3H), 7.10 (dt, 1H), 7.30-7.41 (m, 2H), 8.49 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-oxide	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C173	Me	Me	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t-Bu(CO) O-	-	1.25 (s, 9H), 2.60 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 7.10 (m, 1H), 7.20 (m, 1H).
C174	H	H	N≡C- CH ₂ -	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t-Bu(CO) O-	-	1.21 (s, 9H), 5.42 (s, 2H), 7.08-7.14 (m, 1H), 7.23-7.29 (m, 1H), 8.63 (d, 1H), 8.68 (d, 1H).
C175	Me	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t-Bu- (CO)O-	-	1.20 (s, 9H), 2.60 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 7.10 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 8.50 (s, 1H).
C176	H	H	HC≡ C- CH ₂ -	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t-Bu- (CO)O-	-	1.21 (s, 9H), 2.21 (t, 1H), 5.30 (d, 2H), 7.06-7.11 (m, 1H), 7.19-7.26 (m, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.68 (d, 1H).
C177	H	H	MeO - CH ₂ -	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t-Bu(CO) O-	-	1.20 (s, 9H), 3.53 (s, 3H), 5.98 (s, 2H), 7.06-7.12 (m, 1H), 7.20-7.26 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).
C178	H	H	Me	2,6-di- Cl- fenil -	Me- C≡C- CH ₂ O(CO)O-	-	1.88 (t, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.72 (q, 2H), 7.32 (t, 1H), 7.41 (dd, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
C179	H	H	(5- F ₃ C- furan -2- yl)- CH ₂ -	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	t-Bu(CO) O-	-	1.22 (s, 9H), 5.82 (s, 2H), 6.45 (d, 1H), 6.72 (d, 1H), 7.12 (m, 1H), 7.28 (m, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	¹ H RMN (CDCl ₃) excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
C180	H	H	c-Bu	2-Cl-3,6-di-F-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.20 (s, 9H), 1.81-1.91 (m, 1H), 2.01-2.07 (m, 1H), 2.39-2.45 (m, 1H), 3.10-3.20 (m, 2H), 5.97 (quin, 1H), 7.04-7.10 (m, 1H), 7.18-7.24 (m, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).
C181	H	H	HC≡C-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenil-	i-Pr(CO)O-	-	1.17 (d, 6H), 2.21 (t, 1H), 2.80 (sept, 1H), 5.29 (d, 2H), 7.06-7.12 (m, 1H), 7.20-7.26 (m, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.67 (d, 1H).
C182	H	H	Me	2-Cl-3-Br ₂ HC-6-F-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.15 (s, 9H), 3.87 (s, 3H), 7.11 (s, 1H), 7.22 (t, 1H), 8.11 (dd, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
C183	H	H	EtO-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenil-	t-Bu(CO)O-	-	1.21 (s, 9H), 1.23 (t, 3H), 3.79 (q, 2H), 6.02 (s, 2H), 7.07-7.12 (m, 1H), 7.19-7.25 (m, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.66 (d, 1H).
C184	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenil-	t-Bu-Me ₂ Si-O-	-	0.42 (s, 6H), 0.64 (s, 9H), 3.82 (s, 3H), 7.02 (m, 1H), 7.14 (m, 1H), 8.42 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
C185	H	H	Et	2-Cl-fenil-	Me(CO)O-	-	1.38 (t, 3H), 2.23 (s, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.29 (dd, 1H), 7.32-7.40 (m, 2H), 7.52 (dd, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).

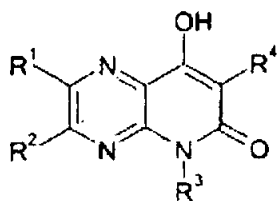
Clave:

s = singlete; d = doblete; t = triplete; q = cuarteto; bs = singlete amplio; dd = doble doblete; dt = doble triplete; quin = quinteto; sext = sexteto; sept = septeto; m = multiplete.

WO 2006/009906 152

Tabla D:

El Compuesto de la fórmula (Id), es decir compuestos de la fórmula (I) en donde R^3 es como se define para los compuestos de la fórmula (I) diferentes de hidrógeno y R^5 es hidroxilo.



(Id)

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	N- óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica: cambios químicos en ppm)
D1	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	-	3.84 (s, 3H), 7.09-7.14 (m, 1H), 7.20-7.26 (m, 1H), 8.16 (bs, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.72 (d, 1H).
D2	H	H	Et	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	-	1.38 (t, 3H), 4.57 (q, 2H), 7.09-7.14 (m, 1H), 7.20-7.26 (m, 1H), 8.16 (bs, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.72 (d, 1H).
D3	H	H	Me	2,4-di- Cl- fenil -	-	3.78 (s, 3H), 7.27 (s, 2H), 7.44 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.62 (s, 1H).
D4	H	H	Me	2-Cl-6- F-3- O ₂ N- fenil -	-	3.82 (s, 3H), 7.42 (m, 1H), 8.07 (m, 1H), 8.60 (d, 1H), 8.72 (d, 1H).
D5	H	H	Et	2- F ₃ CO- fenil -	-	1.38 (t, 3H), 4.55 (q, 2H), 7.35-7.42 (m, 3H), 7.47-7.52 (m, 1H), 8.65 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
D6	H	H	Me	2-Cl- 3,6-di- F- fenil -	5-N- óxido	3.80 (s, 3H), 7.03 (m, 1H), 7.19 (m, 1H), 8.00 (d, 1H), 8.49 (d, 1H), 14.0 (s, 1H).
D7	H	H	Me	2,4,6- tri-Me- fenil -	-	2.11 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 6.97 (bs, 2H), 7.76 (bs, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).
D8	H	H	Me	6-F-2- F ₃ C- fenil -	-	3.81 (s, 3H), 7.49 (t, 1H), 7.72 (d, 2H), 8.02 (bs, 1H), 8.43 (d, 1H), 8.69 (d, 1H).

Comp No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	N- óxido	¹ H RMN (CDCl ₃ excepto en donde se indica; cambios químicos en ppm)
D9	H	H	Me	2-Cl-5-F ₃ C-fenil-	-	3.62 (s, 3H), 7.58-7.66 (m, 3H), 8.44 (d, 1H), 8.70 (d, 1H).
D10	H	H	Et	2-Cl-5-F ₃ C-fenil-	-	1.35 (t, 3H), 4.54 (q, 2H), 7.57-7.69 (m, 3H), 8.11 (bs, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.69 (d, 1H).
D11	H	H	Et	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenil-	-	(CD ₃ OH): 1.33 (t, 3H), 4.56 (q, 2H), 7.48 (t, 1H), 7.68 (d, 1H), 8.63 (d, 1H), 8.78 (d, 1H).
D12	H	H	Me	6-Me-2-O ₂ N-fenil-	-	2.30 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 7.46 (m, 1H), 7.57-7.59 (d, 1H), 7.96-7.98 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).
D13	H	H	Me	3-Br-2-Cl-6-F-fenil-	-	3.82 (s, 3H), 7.02 (t, 1H), 7.68 (dd, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.70 (d, 1H).
D14	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-(6'-ciclopropilmetoxi-pirid-3'-il)-fenilo	-	0.40 (m, 2H), 0.68 (m, 2H), 1.33 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 4.20 (d, 2H), 6.98 (d, 1H), 7.21 (t, 1H), 7.39 (dd, 1H), 7.98 (dd, 1H), 8.32 (bs, 1H), 8.35 (bs, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.72 (d, 1H).
D15	H	H	N≡C-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenil-	-	(d ₆ -DMSO): 5.38 (s, 2H), 7.39-7.47 (m, 1H), 7.57-7.63 (m, 1H), 8.78 (d, 1H), 8.91 (d, 1H).

Clave:

s = singlete; d = doblete; t = triplete; q = cuarteto; bs = singlete amplio; dd = doble doblete; m = multiplete.

Ejemplos Biológicos

Ejemplo B1: acción herbicida

Semillas de una variedad de especies de prueba se siembran en suelo estándar esterilizado en bandejas de semillas que tiene cada una 96 células. Después de cultivo durante 8 a 9 días de cultivo (post-emergencia) bajo condiciones controladas en una cámara climática (cultivo en 23/17° C, día/noche; 13 horas de luz; 50-60% de humedad), las plantas se tratan con una solución de 1000 mg/l del ingrediente activo disuelto en 10% de DMSO (dimetil sulfóxido, CAS RN 67-68-5) como un disolvente, equivalente a 1000 g/ha. Las plantas se hacen crecer en la cámara climática después de aplicación a (24/19° C, día/noche; 13 horas de luz; 50-60% de humedad) y se lava dos veces diariamente. Después de 9 días hasta que se evalúa la prueba (100 = daño total a la planta, 0 = sin daño a la planta)

Tabla B1: Aplicación post-emergencia

Número de compuesto (STEME)	Stellaria media (NAAOF)	Nasturtium officinale (AMARE)	Amaranthus retroflexus (SOLNI)	Solanum nigrum
A1	7	5	0	0
A2	2	2	6	0
A3	3	4	8	0
A4	1	2	5	2
A5	3	6	3	3
A6	0	0	0	5
A8	2	7	5	0
A9	8	3	7	4
A10	2	2	9	0
A11	2	3	0	0

A13	3	0	5	0
A14	7	7	6	0
A15	0	2	0	0
A17	5	7	8	5
A18	4	9	6	6
A19	5	5	6	1
A20	0	2	-	-
A21	3	6	7	5
A26	2	0	0	0
A27	2	0	0	0
A28	2	3	2	0
A29	3	0	2	2
A30	4	3	7	0
A31	3	3	5	0
A32	0	0	0	2
A33	3	2	4	3
A34	4	4	6	2
A35	0	3	4	4
B1	3	0	8	0
B2	0	0	5	0
B3	2	0	8	0
B4	2	3	8	0
B5	2	3	8	0
B8	3	3	1	2
B10	0	6	8	0
B11	1	3	8	0
B15	2	7	0	0
B17	0	0	0	2
B33	3	5	5	0
B37	5	0	0	0
B38	0	4	4	0
B40	1	0	6	0
B41	1	2	2	2
C3	6	7	0	5
C5	8	7	7	2
C6	9	8	8	5

C9	2	2	0	3
C11	8	8	9	5
C12	8	6	6	0
C13	8	8	8	2
C14	8	8	7	4
C15	5	6	0	1
C16	7	7	0	7
C18	7	5	3	0
C19	6	4	0	3
C20	5	7	0	0
C21	8	8	8	0
C22	5	8	1	2
C23	0	0	0	4
C24	3	4	0	3
C25	2	0	0	0
C26	2	0	0	0
C27	5	7	7	6
C28	7	7	2	2
C29	0	2	0	4
C30	8	8	8	4
C31	8	8	8	4
C32	8	8	8	2
C33	6	7	3	6
C34	6	5	2	0
C35	7	7	2	0
C36	5	7	5	6
C37	5	7	5	6
C38	7	7	5	7
C39	6	6	7	7
C40	2	2	3	2
C41	2	2	2	0
C43	5	5	3	3
C44	6	4	8	2
C45	9	8	8	6
C46	1	1	0	4
C47	0	1	4	3

C48	1	0	0	1
C49	3	0	3	0
C50	7	7	4	4
C51	7	7	7	0
C52	3	3	0	0
C53	5	7	7	3
C54	5	5	7	0
C55	4	0	4	0
C56	7	7	8	0
C57	7	6	5	2
C58	8	7	6	0
C59	7	7	6	0
C60	5	8	7	7
C61	8	8	8	2
C62	8	8	7	1
C63	8	9	5	5
C64	10	10	6	8
C65	6	7	4	3
C66	7	7	0	0
C67	6	8	4	0
C68	5	5	0	0
C69	6	5	0	0
C70	3	4	0	0
C71	8	7	0	2
C72	2	8	0	0
C73	4	6	4	0
C75	7	6	3	7
C76	6	6	7	4
C78	6	8	6	4
C79	7	5	6	6
C80	8	6	7	2
C81	8	8	5	4
C82	0	0	4	0
C83	0	0	0	1
C84	7	5	6	8
C85	4	3	5	4

C86	6	6	7	7
C87	2	4	6	6
C89	5	5	5	4
C90	7	6	3	8
C91	8	4	7	8
C92	6	2	5	7
C94	6	7	5	4
C95	7	7	6	5
C96	6	3	5	3
C98	1	2	5	2
C100	3	6	6	5
C101	2	3	7	4
C102	7	7	4	7
C103	7	6	4	7
C104	0	4	2	0
C105	8	6	5	5
C108	5	5	6	3
C109	0	4	3	6
C110	7	6	7	6
C111	1	3	5	0
C112	7	5	6	7
C113	8	6	7	6
C114	6	5	2	2
C115	8	7	4	4
C116	4	2	0	4
C117	1	0	0	5
C118	8	7	6	6
C119	8	7	7	6
C120	7	6	5	7
C121	7	6	5	7
C122	7	4	6	6
C123	6	4	4	6
C124	8	8	9	7
C125	7	7	2	8
C126	7	6	6	7
C127	7	6	2	7

C128	6	6	3	7
C178	7	6	4	2
C184	6	6	5	4
C185	10	8	4	4
D1	2	3	0	0
D2	8	8	6	8
D3	8	8	0	8
D5	6	7	3	-
D6	6	7	5	3

Los Compuestos No. A7, A12, A16, B6-B7, B9, B12-B14, B16, B18-B32, B34-B36, B39, C42 y C106 se prueban utilizando el mismo protocolo y no muestran daño a las plantas de prueba bajo las condiciones de prueba.

Ejemplo B2: Acción herbicida

Semillas de una variedad de especies de prueba se siembran en suelo estándar en potes. Después de 8 días de cultivo (post-emergencia) bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16° C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se rocían con una solución de rociado acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en acetona/agua (50:50) solución que contiene 0.5% de Tween 20 (polioxietileno monolaurato de sorbitán, CAS RN 9005-64-5). Las plantas de prueba luego se hacen crecer en un invernadero bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16° C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se lava dos veces diariamente. Después de 13 días, se evalúa la

prueba (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

Tabla B2: Aplicación post-emergencia

Número de compuesto	Solanum nigrum (SOLNI)	Amaranthus retroflexus (AMARE)	Setaria faberi (SETFA)	Echinochloa crusgalli (ECHCG)	Ipomea hederaceae (IPOHE)
A24	9	10	6	4	6
A36	8	7	8	10	0
A37	6	4	7	7	1
A38	9	10	9	8	0
A39	6	8	7	8	0
A40	8	9	9	5	0
B42	5	0	8	1	0
B44	3	7	0	3	-
B45	9	4	8	8	0
B46	10	10	6	4	9
B47	3	2	4	3	1
B49	9	10	7	3	8
B50	9	10	8	8	8
B51	7	3	6	3	0
B59	2	0	4	0	3
C129	10	10	6	4	9
C131	2	0	0	0	0
C133	9	9	4	6	3
C134	10	9	2	0	6
C135	10	8	0	2	0
C136	10	9	8	9	-
C137	0	9	0	0	5
C138	8	8	4	2	8
C139	10	10	10	10	10
C140	9	8	0	3	2
C142	10	10	7	8	9

C143	10	10	8	7	9
C144	10	10	2	4	9
C145	9	7	0	1	6
C146	8	9	6	5	7
C147	4	2	0	0	2
C148	6	9	4	6	7
C149	7	9	3	3	5
C150	10	10	6	3	9
C151	6	7	0	0	4
C152	9	10	2	4	6
C153	8	9	1	1	5
C154	10	10	0	3	9
C155	10	10	0	3	9
C159	8	9	7	9	2
C160	9	10	6	8	7
C162	10	9	7	8	7
C163	9	6	0	1	9
C164	8	9	4	3	8
C165	10	9	2	1	7
C167	9	10	2	5	5
C168	8	10	2	3	5
C169	9	9	0	0	7
C170	6	8	7	8	4
D7	10	10	10	10	9
D11	10	10	9	10	10

El Compuesto No. A22, B48 y C 137 se prueban utilizando el mismo protocolo y no muestran daño a las plantas de prueba bajo las condiciones de prueba.

Ejemplo B3: Acción herbicida

Semillas de una variedad de especies de prueba se siembran en compost esterilizado en pots pequeños. Después del cultivo durante siete días (post-emergencia) en condiciones controladas en el invernadero (a 24/16° C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) las plantas se rocían con 1 mg del ingrediente activo, formulado en solución 2.5 ml de acetona/agua (50:50), que es equivalente a 1000 g/ha. Una vez se seca el follaje, los pots se mantienen en el invernadero (a 24/16° C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), y se lavan dos veces diariamente. Después de 13 días se evalúa la prueba (100 = daño total a la planta, 0 = sin daño a la planta).

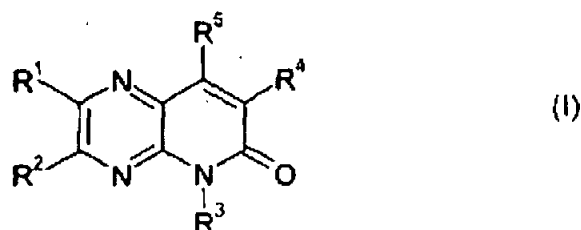
Tabla B3: Aplicación post-emergencia

Número de compuesto	Amaranthus retroflexus (AMARE)	Alopecurus myosuroides (ALOMY)	Digitaria sanguinalis (DIGSA)	Chenopodium album (CHEAL)
A41	0	3	6	6
A43	7	0	0	8
B54	3	0	0	8
C7	9	0	3	7
C107	10	0	2	10
C132	10	0	0	8
C141	10	0	0	7
C156	0	8	3	0
C157	6	0	0	8
C158	9	0	0	10
C161	6	0	5	2

Los Compuestos No. A42, A44-A45, B43, B52-B53, B55-B57 y D12 se prueban utilizando el mismo protocolo y no muestran daño a las plantas de prueba bajo las condiciones de prueba.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar plantas que comprende aplicar a las plantas o al sitio de éstas una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I)



en donde

R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , halo, ciano, hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , arilo o arilo sustituido por uno a cinco R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, o heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a cinco R^6 , que pueden ser iguales o diferentes;

R^3 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , alquino C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, cianoalquilo C_1-C_{10} -, alcoxi C_1-C_{10} -carbonil-alquilo C_1-C_6 -, *N*-alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, *N,N*-di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, aril-alquilo C_1-C_6 - o aril-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional arilo se

sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclílic-alquilo C_1-C_6 - o heterociclílic-alquilo C_1-C_6 - en donde el grupo funcional heterociclílico se sustituye por uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes;

R^4 es arilo o arilo sustituido por uno a cinco R^8 , que pueden ser iguales o diferentes, o heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a cuatro R^8 , que pueden ser iguales o diferentes;

R^5 es hidroxilo, R^9 -oxi-, R^{10} -carboniloxi-, tri- R^{11} -sililoxi- o R^{12} -sulfoniloxi-, cada R^6 , R^7 y R^8 es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_{10} , haloalquilo C_1-C_4 , alqueno C_2-C_{10} , alquino C_2-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_{10} , haloalcoxi C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_4 -, cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalcoxi C_3-C_7 , cicloalquilo C_3-C_7 -alquilo C_1-C_4 -, cicloalquilo C_3-C_7 -alcoxi C_1-C_4 -, alquilcarbonilo C_1-C_6 -, formilo, alcoxycarbonilo C_1-C_4 -, alquilcarboniloxi C_1-C_4 -, alquiltio C_1-C_{10} -, haloalquiltio C_1-C_4 -, alquilsulfinilo C_1-C_{10} -, haloalquilsulfinilo C_1-C_4 -, alquilsulfonilo C_1-C_{10} -, haloalquilsulfonilo C_1-C_4 -, amino, alquilamino C_1-C_{10} -, di-alquilamino C_1-C_{10} -, alquilcarbonilamino C_1-C_{10} -, arilo o arilo sustituido por uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o

diferentes, aril-alquilo C_1-C_4 - o aril-alquilo C_1-C_4 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilo C_1-C_4 - o heteroaril-alquilo C_1-C_4 - en donde el grupo funcional heteroarilo se sustituye por uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, ariloxi- o ariloxi- sustituido por uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxi- o heteroariloxi-sustituido por uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, ariltio- o ariltio-sustituido por uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltio- o heteroariltio-sustituido por uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes,;

R^9 es alquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , alquino C_2-C_{10} o aril-alquilo C_1-C_4 - o aril-alquilo C_1-C_4 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a cinco sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;

R^{10} es alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_{10} -, haloalquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , alquino C_2-C_{10} , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_{10} -, alquiltio C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 -, alcoxi C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , alquinoxio C_2-C_{10} , alquiltio C_1-C_{10} -, N-alquilo C_1-C_4 -amino-, N,N-di-(alquilo C_1-C_4)-amino-, arilo o

arilo sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquilo C_1-C_4 - o aril-alquilo C_1-C_4 - en donde el grupo funcional arilo se sustituye por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilo C_1-C_4 - o heteroaril-alquilo C_1-C_4 - en donde el grupo funcional heteroarilo se sustituye por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, ariloxi- o ariloxi- sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxi- o heteroariloxi- sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, ariltio- o ariltio-sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltio- o heteroariltio- sustituido por uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes;

cada R^{11} es independientemente alquilo C_1-C_{10} o fenilo o fenilo sustituido por uno a cinco sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;

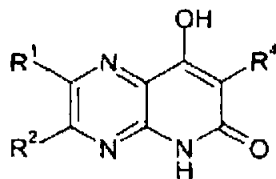
R^{12} es alquilo C_1-C_{10} o fenilo o fenilo sustituido por uno a cinco sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;

cada R^{13} es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ; y

cada R^{14} es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_{10} , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_{10} , alcoxicarbonilo C_1-C_4- , haloalcoxi C_1-C_4 , alquiltio $C_1-C_{10}-$, haloalquiltio C_1-C_4- , alquilsulfinilo $C_1-C_{10}-$, haloalquilsulfinilo C_1-C_4- , alquilsulfonilo $C_1-C_{10}-$, haloalquilsulfonilo C_1-C_4- , arilo o arilo sustituido por uno a cinco sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , o heteroarilo o heteroarilo sustituido por uno a cuatro sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ; o sus sales o N-óxidos.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , halo, ciano, hidroxilo o alcoxi C_1-C_4 .
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2 en donde R^2 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , halo, ciano, hidroxilo o alcoxi C_1-C_4 .
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde R^3 es hidrógeno, alquilo

- C₁-C₁₀, alquenoilo C₂-C₁₀, alquinoilo C₂-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀-alquilo C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₆-, cianoalquilo C₁-C₁₀-, alcoxycarbonilo C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₆-, N-alquilo C₁-C₃-aminocarbonil-alquilo C₁-C₆-, N,N-di-(alquilo C₁-C₃)-aminocarbonil-alquilo C₁-C₆-, bencilo o bencilo en donde el grupo funcional fenilo se sustituye por uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes, o fenetil- o fenetil- en donde el grupo funcional fenilo se sustituye por uno a tres R⁷, que puede ser el mismo o diferente.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde R⁴ es arilo o arilo sustituido por uno a cinco sustituyentes R⁸, que pueden ser iguales o diferentes.
6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde R⁵ es hidroxilo, R⁹-oxi- o R¹⁰-carboniloxi-.
7. Un compuesto de la fórmula (Ia)

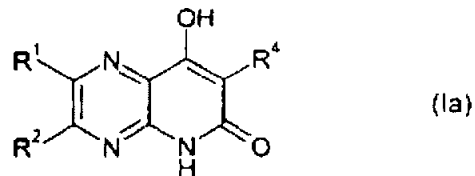


(Ia)

en donde R¹, R² y R⁴ son como se define para los compuestos de fórmula (1); o sales o sus N-óxidos, dado

que si R^1 y R^2 son hidrógeno, R^4 no es 4-bromo-2,6-difluoro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-metil-fenilo, 2-cloro-fenilo, 5-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-difluoro-4-ciano-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxi-fenilo, 2,6-difluoro-4-metil-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 2,4-difluoro-fenilo, 2,5-difluoro-fenilo, 2,6-difluoro-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 2-fluoro-4-metil-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 2-fluoro-6-metoxi-fenilo, 2-fluoro-6-metil-fenilo, 4-fluoro-2-metil-fenilo, 4-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 5-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2,3,4,5,6-pentafluoro-fenilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-fenilo, 2,3,4-trifluoro-fenilo, 2,4,6-trifluoro-fenilo, 2,5,6-trifluoro-fenilo o 2,4,6-trimetil-fenilo.

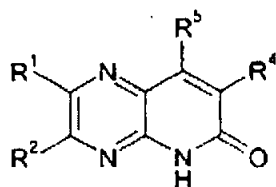
8. Un compuesto de la fórmula (Ia)



en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I); o sus sales o N-óxidos, dado que si R^1 y R^2 son hidrógeno, R^4 no es 2-bromo-4,6-difluoro-fenilo, 4-bromo-2,6-difluoro-fenilo, 2-bromo-6-fluoro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-cloro-4,6-difluoro-

fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-fluoro-fenilo, 2-cloro-6-metil-fenilo, 4-cloro-2-metil-fenilo, 2-cloro-fenilo, 2-cloro-6-trifluorometil-fenilo, 5-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 2,4-dicloro-6-fluoro-fenilo, 2,6-dicloro-4-fluoro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-difluoro-4-ciano-fenilo, 2,4-difluoro-6-metoxi-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxi-fenilo, 2,4-difluoro-6-metil-fenilo, 2,6-difluoro-4-metil-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 2,4-difluoro-fenilo, 2,5-difluoro-fenilo, 2,6-difluoro-fenilo, 2,4-difluoro-6-trifluorometil-fenilo, 2,6-dimetoxi-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 2,6-di(trifluorometil)-fenilo, 2-fluoro-6-metoxi-fenilo, 2-fluoro-4-metil-fenilo, 2-fluoro-6-metil-fenilo, 4-fluoro-2-metil-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 2-fluoro-6-trifluorometil-fenilo, 4-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 5-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2-metoxi-fenilo, 2,3,4,5,6-pentacloro-fenilo, 2,3,4,5,6-pentafluoro-fenilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-fenilo, 2,3,6-triclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-trifluorometil-fenilo, 2,3,4-trifluoro-fenilo, 2,4,6-trifluoro-fenilo, 2,5,6-trifluoro-fenilo o 2,4,6-trimetil-fenilo.

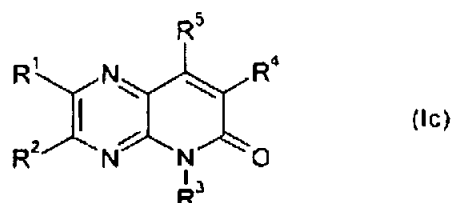
9. Un compuesto de la fórmula (Ib)



(Ib)

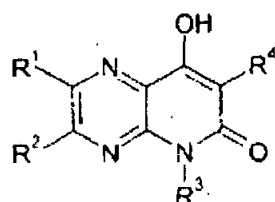
en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^5 es R^9 -oxi, R^{10} -carboniloxi, tri- R^{11} -sililoxi o R^{12} -sulfoniloxi; o sus sales o N-óxidos.

10. Un compuesto de la fórmula (Ic)



en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^3 es alquilo C_1 - C_{10} , alquenoilo C_2 - C_{10} , alquinoilo C_2 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_{10} -alquilo C_1 - C_6 -, alcoxi C_1 - C_{10} -alquilo C_1 - C_6 -, cianoalquilo C_1 - C_{10} -, alcoxycarbonilo C_1 - C_{10} -alquilo C_1 - C_6 -, N-alquilo C_1 - C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1 - C_6 -, N,N-di-(alquilo C_1 - C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1 - C_6 -, aril-alquilo C_1 - C_6 o aril-alquilo C_1 - C_6 sustituido con uno a tres sustituyentes R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclíl-alquilo C_1 - C_6 o heterociclíl-alquilo C_1 - C_6 sustituido con uno a tres sustituyentes R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; y R^5 es R^9 -oxi, R^{10} -carboniloxi, tri- R^{11} -sililoxi o R^{12} -sulfoniloxi; o sus sales o N-óxidos.

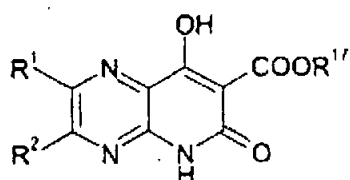
11. Un compuesto de la fórmula (Id)



(Id)

en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^3 es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , alquinilo C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_{10} - alquilo C_1-C_6 -, cianoalquilo C_1-C_{10} -, alcoxicarbonilo C_1-C_{10} -alquilo C_1-C_6 -, *N*-alquilo C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, *N,N*-di-(alquilo C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo C_1-C_6 -, aril-alquilo C_1-C_6 o aril-alquilo C_1-C_6 sustituido con uno a tres sustituyentes R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclil- alquilo C_1-C_6 o heterociclil- alquilo C_1-C_6 sustituido con uno a tres sustituyentes R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; o sus sales o *N*-óxidos.

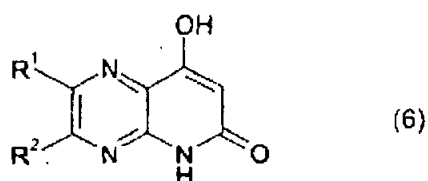
12. Un compuestos de la fórmula (5)



(5)

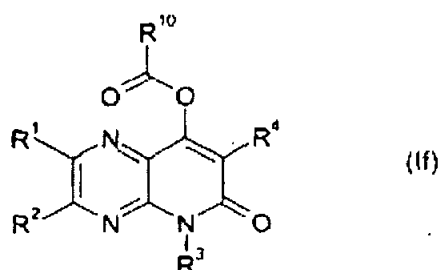
en donde R^1 y R^2 son como se define para los compuestos de la fórmula (I) y R^{17} es alquilo C_1-C_6 ; o sus sales o *N*-óxidos.

13. Un compuesto de la fórmula (6)

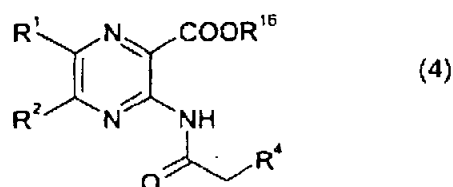


en donde R^1 y R^2 son como se define para los compuestos de la fórmula (I); o sus sales o N-óxidos.

14. Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (If)



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^{10} son como se define en reivindicación 1 al hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (4)



en donde R^1 , R^2 y R^4 son como se define en la reivindicación 1 y R^{16} es alquilo C_1-C_6 con un compuesto de la fórmula R^3LG en donde R^3 es como se define en la reivindicación 1 y LG es un grupo saliente en la presencia de una base, seguido mediante reacción con un cloruro ácido de la fórmula $R^{10}COCl$ o un anhídrido ácido

de la fórmula $(R^{10}CO)_2O$ en donde R^{10} es como se define en reivindicación 1, en el mismo crisol de reacción.

15. Una composición herbicida que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I) en adición a adyuvantes de formulación.
16. Una composición herbicida que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I), uno o más herbicidas adicionales y opcionalmente uno o más protectores.

DERIVADOS DE PIRIDO[2,3-B]PIRAZINA ÚTILES COMO COMPUESTOSHERBICIDAS

La presente invención se relaciona con un método para controlar plantas o inhibir el crecimiento de planta que comprende aplicar a las plantas o al sitio de éstas una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I) en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se define en la reivindicación 1; o sus sales o N-óxidos. Adicionalmente, la presente invención se relaciona con procesos para preparar compuestos de la fórmula (I), con composiciones herbicidas que comprenden compuestos de la fórmula (I) y con ciertas pirido[2,3-b]pirazinas novedosas.

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

PCT/GB 2007 / 0 0 2 6 6 8

International Application No.

16 JULY 2007

16-7-07

International Filing Date

UK Intellectual Property Office
PCT International Application

Name of receiving Office and "PCT" International Application

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) PPD 71197/WO

Box No. I TITLE OF INVENTION	
HERBICIDAL COMPOUNDS	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
SYNGENTA LIMITED European Regional Centre Priestley Road Surrey Research Park Guildford, Surrey GU2 7YH, United Kingdom (GB)	
Telephone No.	+44 (0)1344 414456
Facsimile No.	+44 (0)1344 481112
Applicant's registration No. with the Office	
State (that is, country) of nationality: GB	State (that is, country) of residence: GB
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country)	
Intellectual Property Department Syngenta Limited PO Box 3538 Jealott's Hill Research Centre Bracknell, RG42 6YA, UNITED KINGDOM	
Telephone No.	+44 (0)1344 414456
Facsimile No.	+44 (0)1344 481112
Agent's registration No. with the Office	
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Sheet No. ...2...

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) <i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> CARTER, Neil Brian Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire, RG42 6EY, United Kingdom (GB)	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: GB	State <i>(that is, country)</i> of residence: GB
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> CORDINGLEY, Matthew Robert Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire, RG42 6EY, United Kingdom (GB)	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: GB	State <i>(that is, country)</i> of residence: GB
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> CROWLEY, Patrick Jelf Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire, RG42 6EY, United Kingdom (GB)	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: GB	State <i>(that is, country)</i> of residence: GB
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> TURNBULL, Michael Drysdale Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire, RG42 6EY, United Kingdom (GB)	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: GB	State <i>(that is, country)</i> of residence: GB
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

Supplemental Box*If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

1. *If, in any of the Boxes, except Boxes Nos. VIII(i) to (v) for which a special continuation box is provided, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No." (indicate the number of the Box) and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:*
 - (i) *if more than one person is to be indicated as applicant and/or inventor and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;*
 - (ii) *if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;*
 - (iii) *if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;*
 - (iv) *if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;*
 - (v) *if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI.*
2. *If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in certain designated States, as an application for a patent of addition, certificate of addition, inventor's certificate of addition or utility certificate of addition: in such a case, write the name or two-letter code of each designated State concerned and the indication "patent of addition," "certificate of addition," "inventor's certificate of addition" or "utility certificate of addition," the number of the parent application or parent patent or other parent grant and the date of grant of the parent patent or other parent grant or the date of filing of the parent application (Rules 4.11(a)(iii) and 49bis.1(a) or (b)).*
3. *If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in the United States of America, as a continuation or continuation-in-part of an earlier application: in such a case, write "United States of America" or "US" and the indication "continuation" or "continuation-in-part" and the number and the filing date of the parent application (Rules 4.11(a)(iv) and 49bis.1(d)).*

Continuation of Box No IV:

ANDREWS, Christopher John
 ELLIOTT, Kathryn
 GAAL, Jozsef Christopher
 LEE, Michael David
 OSBORN, Martin Keith
 PALMER, Sarah Louise
 SOUTHERN, David William
 WARD, Steven Paul
 WATERMAN, John Richard

Telephone: +44 (0)1344 424701
 Facsimile: +44 (0)1344 481112

All at:
 Intellectual Property Department
 Syngenta Limited
 P.O. Box 3538
 Jealott's Hill International Research Centre
 Bracknell
 Berks RG42 6YA
 UNITED KINGDOM

Sheet No. ...4...

Box No. V DESIGNATIONS

The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents. However,

- ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection
☐ JP Japan is not designated for any kind of national protection
☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection
☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection

(The check-boxes above may only be used to exclude (irrevocably) the designations concerned if, at the time of filing or subsequently under Rule 26bis.1, the international application contains in Box No. VI a priority claim to an earlier national application filed in the particular State concerned, in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of this earlier national application.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 20/07/2006 20 July 2006	0614471.1	GB		
item (2)				
item (3)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

Transmit certified copy: the receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

- ☐ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ other, see Supplemental Box

Restore the right of priority: the receiving Office is requested to restore the right of priority for the earlier application(s) identified above or in the Supplemental Box as item(s) (). (See also the Notes to Box No. VI; further information must be provided to support a request to restore the right of priority.)

Incorporation by reference: where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / EP

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):

		Number of declarations
☐ Box No. VIII (i)	Declaration as to the identity of the inventor	:
☐ Box No. VIII (ii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	:
☐ Box No. VIII (iii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	:
☐ Box No. VIII (iv)	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	:
☐ Box No. VIII (v)	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	:

Sheet No. 5

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains:	This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):	Number of items
(a) on paper , the following number of sheets:	1. ☒ fee calculation sheet	1
request (including declaration and supplemental sheets) : 5	2. ☒ original separate power of attorney	1
description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) : 112	3. ☐ original general power of attorney	
claims : 7	4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:	
abstract : 1	5. ☐ statement explaining lack of signature	
drawings : 0	6. ☒ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):	1
Sub-total number of sheets : 125	7. ☐ translation of international application into (language):	
sequence listing :	8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	
tables related thereto :	9. ☐ sequence listing in electronic form (indicate type and number of carriers)	
(for both, actual number of sheets if filed on paper, whether or not also filed in electronic form; see (c) below)	(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application)	
Total number of sheets : 125	(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter	
(b) ☐ only in electronic form (Section 801(a)(i))	(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column	
(i) ☐ sequence listing	10. ☐ tables in electronic form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)	
(ii) ☐ tables related thereto	(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application)	
(c) ☐ also in electronic form (Section 801(a)(ii))	(ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater)	
(i) ☐ sequence listing	(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column	
(ii) ☐ tables related thereto	11. ☐ other (specify):	
Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the		
☐ sequence listing:		
☐ tables related thereto:		
(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)		

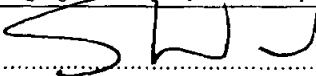
Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application:

ENGLISH

Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request)



WARD, Steven Paul

Date: 10 July 2007.

For receiving Office use only		2. Drawings: ☐ received: ☐ not received
1. Date of actual receipt of the purported international application:	16 JULY 2007 16-7-07	
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

From the INTERNATIONAL BUREAU

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

To:

INTELLECTUAL PROPERTY DEPARTMENT
Syngenta Limited
P.O. Box 3538
Jealott's Hill Research Centre
Bracknell
RG42 6YA
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year) 19 December 2008 (19.12.2008)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PPD 71197/WO	
International application No. PCT/GB2007/002668	International filing date (day/month/year) 16 July 2007 (16.07.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address CROWLEY, Patrick, Jeff Syngenta Limited Jealott's Hill International Research Centre Bracknell Berkshire RG42 6EY United Kingdom	State of Nationality GB	State of Residence GB
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

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 CROWLEY, Patrick, Jelf Syngenta Limited Jealott's Hill International Research Centre Bracknell Berkshire RG42 6EY United Kingdom	State of Nationality GB	State of Residence GB
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

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 Facsimile No. +41 22 338 87 40	Authorized officer Carrié Christine e-mail pt01.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 01
---	--

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

INTELLECTUAL PROPERTY DEPARTMENT
Syngenta Limited
P.O. Box 3538
Jealott's Hill Research Centre
Bracknell
RG42 6YA
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year) 02 August 2007 (02.08.2007)	
Applicant's or agent's file reference PPD 71197/WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/GB2007/002668	International filing date (day/month/year) 16 July 2007 (16.07.2007)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 20 July 2006 (20.07.2006)

Applicant

SYNGENTA LIMITED et al

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of prior documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), a priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to a receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1 provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority datePriority application No.Country or regional Office
or PCT receiving OfficeDate of receipt
of priority document

20 July 2006 (20.07.2006)

0614471.1

GB

26 July 2007 (26.07.2007)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Nora Lindner

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Telephone No. +41 22 338 74 02

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) PPD 71197/WO

Box No. I TITLE OF INVENTION

HERBICIDAL COMPOUNDS

Box No. II APPLICANT

☐ This person is also inventor

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

SYNGENTA LIMITED
European Regional Centre
Priestley Road
Surrey Research Park
Guildford, Surrey GU2 7YH, United Kingdom (GB)

Telephone No.

+44 (0)1344 414456

Facsimile No.

+44 (0)1344 481112

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
GB

State (that is, country) of residence:
GB

This person is applicant
for the purposes of:

☐ all designated
States

☒ all designated States except
the United States of America

☐ the United States
of America only

☐ the States indicated in
the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf
of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent

☐ common
representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Intellectual Property Department
Syngenta Limited
PO Box 3538
Jealott's Hill Research Centre
Bracknell, RG42 6YA, UNITED KINGDOM

Telephone No.

+44 (0)1344 414456

Facsimile No.

+44 (0)1344 481112

Agent's registration No. with the Office

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)*If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.*

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

CARTER, Neil Brian
Syngenta Limited,
Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell,
Berkshire, RG42 6EY, United Kingdom (GB)

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
GB

State (that is, country) of residence:
GB

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

CORDINGLEY, Matthew Robert
Syngenta Limited,
Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell,
Berkshire, RG42 6EY, United Kingdom (GB)

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
GB

State (that is, country) of residence:
GB

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

CROWLEY, Patrick Jelf
Syngenta Limited,
Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell,
Berkshire, RG42 6EY, United Kingdom (GB)

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
GB

State (that is, country) of residence:
GB

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

TURNBULL, Michael Drysdale
Syngenta Limited,
Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell,
Berkshire, RG42 6EY, United Kingdom (GB)

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
GB

State (that is, country) of residence:
GB

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

Supplemental Box

If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.

- I. If, in any of the Boxes, except Boxes Nos. VIII(i) to (v) for which a special continuation box is provided, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No. ..." (indicate the number of the Box) and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:
- (i) if more than one person is to be indicated as applicant and/or inventor and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;
 - (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
 - (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
 - (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
 - (v) if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI
2. If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in certain designated States, as an application for a patent of addition, certificate of addition, inventor's certificate of addition or utility certificate of addition: in such a case, write the name or two-letter code of each designated State concerned and the indication "patent of addition," "certificate of addition," "inventor's certificate of addition" or "utility certificate of addition," the number of the parent application or parent patent or other parent grant and the date of grant of the parent patent or other parent grant or the date of filing of the parent application (Rules 4.11(a)(iii) and 49bis 1(a) or (b)).
3. If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in the United States of America, as a continuation or continuation-in-part of an earlier application: in such a case, write "United States of America" or "US" and the indication "continuation" or "continuation-in-part" and the number and the filing date of the parent application (Rules 4.11(a)(iv) and 49bis 1(d)).

Continuation of Box No IV:

ANDREWS, Christopher John
 ELLIOTT, Kathryn
 GAAL, Jozsef Christopher
 LEE, Michael David
 OSBORN, Martin Keith
 PALMER, Sarah Louise
 SOUTHERN, David William
 WARD, Steven Paul
 WATERMAN, John Richard

Telephone: +44 (0)1344 424701

Facsimile: +44 (0)1344 481112

All at:

Intellectual Property Department
 Syngenta Limited
 P.O. Box 3538
 Jealott's Hill International Research Centre
 Bracknell
 Berks RG42 6YA
 UNITED KINGDOM

Box No. V DESIGNATIONS

The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents. However,

- ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection
☐ JP Japan is not designated for any kind of national protection
☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection
☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection

(The check-boxes above may only be used to exclude (irrevocably) the designations concerned if, at the time of filing or subsequently under Rule 26bis.1, the international application contains in Box No. VI a priority claim to an earlier national application filed in the particular State concerned, in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of this earlier national application.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 20/07/2006 20 July 2006	0614471.1	GB		
item (2)				
item (3)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

Transmit certified copy: the receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

☐ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ other, see Supplemental Box

Restore the right of priority: the receiving Office is requested to restore the right of priority for the earlier application(s) identified above or in the Supplemental Box as item(s) (). (See also the Notes to Box No. VI; further information must be provided to support a request to restore the right of priority.)

Incorporation by reference: where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen, the two-letter code may be used):

ISA / EP

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)

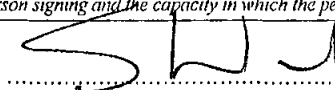
Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):

Number of
declarations

- | | | |
|---|--|---|
| ☐ Box No. VIII (i) | Declaration as to the identity of the inventor | : |
| ☐ Box No. VIII (ii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent | : |
| ☐ Box No. VIII (iii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application | : |
| ☐ Box No. VIII (iv) | Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America) | : |
| ☐ Box No. VIII (v) | Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty | : |

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains:		This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):		Number of items
(a) on paper, the following number of sheets:		1. ☒ fee calculation sheet	:	1
request (including declaration and supplemental sheets) :	5	2. ☒ original separate power of attorney	:	1
description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) :	112	3. ☐ original general power of attorney	:	
claims :	7	4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:	:	
abstract :	1	5. ☐ statement explaining lack of signature	:	
drawings :	0	6. ☒ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):	:	1
Sub-total number of sheets :	125	7. ☐ translation of international application into (language):	:	
sequence listing :		8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	:	
tables related thereto :		9. ☐ sequence listing in electronic form (indicate type and number of carriers)	:	
(for both, actual number of sheets if filed on paper, whether or not also filed in electronic form; see (c) below)		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) :	:	
Total number of sheets :	125	(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter :	:	
(b) ☐ only in electronic form (Section 801(a)(i))		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column :	:	
(i) ☐ sequence listing		10. ☐ tables in electronic form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)	:	
(ii) ☐ tables related thereto		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application) :	:	
(c) ☐ also in electronic form (Section 801(a)(ii))		(ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater) :	:	
(i) ☐ sequence listing		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column :	:	
(ii) ☐ tables related thereto		11. ☐ other (specify):	:	
Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the				
☐ sequence listing:				
☐ tables related thereto:				
(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)				
Figure of the drawings which should accompany the abstract:		Language of filing of the international application:	ENGLISH	
Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE				
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).				
 WARD, Steven Paul				
Date: 10 July 2007				

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Request

For receiving Office use only

International Application No.

Date stamp of the receiving Office

Applicant's or agent's
file reference

PPD 71197/WO

Applicant

SYNGENTA Limited

CALCULATION OF PRESCRIBED FEES

1. TRANSMITTAL FEE £55.00 **T**

2. SEARCH FEE £1,098.00 **S**

International search to be carried out by EPO

(If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the name of the Authority which is chosen to carry out the international search.)

3. INTERNATIONAL FILING FEE

Where items (b) and/or (c) of Box No. IX apply, enter Sub-total number of sheets }
Where items (b) and (c) of Box No. IX do not apply, enter Total number of sheets }

i1 first 30 sheets £574.00 **i1**

i2 95 x £6.00 = £570.00 **i2**
number of sheets fee per sheet
in excess of 30

i3 additional component (only if a sequence listing and/or tables
related thereto are filed in electronic form under Section 801(a)(i),
or both in that form and on paper, under Section 801(a)(ii)):

400 x = **i3**
fee per sheet

Add amounts entered at i1, i2 and i3 and enter total at **I** £1,144.00 **I**

(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the international filing fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the total to be entered at **I** is 25% of the international filing fee.)

4. FEE FOR PRIORITY DOCUMENT (if applicable) £0.00 **P**

5. TOTAL FEES PAYABLE £2,297.00

Add amounts entered at T, S, I and P, and enter total in the TOTAL box

TOTAL

MODE OF PAYMENT (Not all modes of payment may be available at all receiving Offices)

- ☒ authorization to charge deposit account (see below) ☐ postal money order ☐ cash ☐ coupons
☐ cheque ☐ bank draft ☐ revenue stamps ☐ other (specify):

AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT

(This mode of payment may not be available at all receiving Offices)

- ☒ Authorization to charge the total fees indicated above.
☒ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the receiving Office so permit) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.
☐ Authorization to charge the fee for priority document.

Receiving Office: RO/ UK

Deposit Account No.: D02093

Date: 10 July 2007

Name: Clare DOWLING

Signature: C. Dowling

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

FIRST NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF
THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION (TO DESIGNATED OFFICES WHICH
DO NOT APPLY THE 30 MONTH TIME LIMIT
UNDER ARTICLE 22(1))

(PCT Rule 47.1(c))

To:

INTELLECTUAL PROPERTY DEPARTMENT
Syngenta Limited
P.O. Box 3538
Jealott's Hill Research Centre
Bracknell
RG42 6YA
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year)

21 February 2008 (21.02.2008)

Applicant's or agent's file reference

PPD 71197/WO

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/GB2007/002668

International filing date (day/month/year)

16 July 2007 (16.07.2007)

Priority date (day/month/year)

20 July 2006 (20.07.2006)

Applicant

SYNGENTA LIMITED et al

1. **ATTENTION:** For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), **does apply**, please see Form PCT/IB/308(Second and Supplementary Notice) (to be issued promptly after the expiration of 28 months from the priority date).
2. Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does not apply**, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93bis.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
24 January 2008 (24.01.2008)

None

In accordance with Rule 47.1(c-bis)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

3. The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does not apply**, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93bis.1:

CH, LU, TZ, UG

In accordance with Rule 47.1(c-bis)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. TIME LIMITS for entry into the national phase

For the designated Office(s) listed above, and unless a demand for international preliminary examination has been filed before the expiration of **19 months** from the priority date (see Article 39(1)), the applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph, be 20 MONTHS** from the priority date.

In practice, **time limits other than the 20-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated Offices listed above. For **regular updates on the applicable time limits** (20 or 21 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

VERIFY

IPD AGROCHEMICALS

ATTORNEY INITIALS MEJ

Date in procedures.
- 3 MAR 2008

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Nora Lindner

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail: pt02.pct@wipo.int

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

INTELLECTUAL PROPERTY DEPARTMENT
Syngenta Limited
P.O. Box 3538
Jealott's Hill Research Centre
Bracknell
RG42 6YA
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year)

02 August 2007 (02.08.2007)

Applicant's or agent's file reference

PPD 71197/WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/GB2007/002668

International filing date (day/month/year)

16 July 2007 (16.07.2007)

International publication date (day/month/year)

Not yet published

Priority date (day/month/year)

20 July 2006 (20.07.2006)

Applicant

SYNGENTA LIMITED et al

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

(If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date

Priority application No.

Country or regional Office
or PCT receiving OfficeDate of receipt
of priority document

20 July 2006 (20.07.2006)

0614471.1

GB

26 July 2007 (26.07.2007)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Nora Lindner

e-mail

Facsimile No +41 22 338 82 70

Telephone No +41 22 338 74 02

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To: SYNGENTA LIMITED Intellectual Property Department P.O. Box 3538, Jealott's Hill International Research Centre Bracknell, Berks RG42 6YA GRANDE BRETAGNE	IPD AGROCHEMICALS ATTORNEY INITIALS <i>Me J</i> <i>Amend claims?</i> 23 OCT 2007 <i>24/12/07.</i> SCANNED ALL PAGES	NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION (PCT Rule 44.1)
		Date of mailing (day/month/year) 24/10/2007
Applicant's or agent's file reference PPD 71197/WO		FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/GB2007/002668		International filing date (day/month/year) 16/07/2007
Applicant SYNGENTA LIMITED		

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the International Search Report.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 338.82.70

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no International search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. ☐ **With regard to the protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
- ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of **18 months** from the priority date, the International application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90*bis*.1 and 90*bis*.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Emmanuel Cherqui
---	--

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the *PCT Applicant's Guide*, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions, respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report and the written opinion of the International Searching Authority, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Annexes B1 and B2).

The attention of the applicant is drawn to the fact that amendments to the claims under Article 19 are not allowed where the International Searching Authority has declared, under Article 17(2), that no international search report would be established (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, paragraph 296).

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference PPD 71197/WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/GB2007/002668	International filing date (day/month/year) 16/07/2007	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 20/07/2006
Applicant SYNGENTA LIMITED		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ 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 (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No III)

4. With regard to the **title**,

- ☐ the text is approved as submitted by the applicant
☒ the text has been established by this Authority to read as follows:

PYRIDO [2,3-B] PYRAZINE DERIVATIVES USEFUL AS HERBICIDAL COMPOUNDS

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____

- ☐ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention

b. ☒ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2007/002668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D471/04 A01N43/60

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, BEILSTEIN 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 2005/123698 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; CROWLEY PATRICK JELF [GB]; MUELLER UR) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application tables 29-33; compound FOML. 5	7,8
X	WO 2005/123733 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; CROWLEY PATRICK JELF [GB]; MUELLER UR) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application page 59; table 26 page 48; compound FORML. 5	7,8
A	WO 03/010145 A (BAYER AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; ULLMANN ASTRID [DE]; ERDELEN CHRIS) 6 February 2003 (2003-02-06) the whole document	1-16

☐ 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

17 October 2007

Date of mailing of the international search report

24/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Megido, Benigno

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2007/002668

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005123698 A	29-12-2005	EP 1771423 A1	11-04-2007
WO 2005123733 A	29-12-2005	EP 1758901 A1	07-03-2007
WO 03010145 A	06-02-2003	BR 0211343 A	28-09-2004
		DE 10135466 A1	06-02-2003
		EP 1412333 A1	28-04-2004
		JP 2005500339 T	06-01-2005
		MX PA04000579 A	20-04-2004

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/GB2007/002668

International filing date (day/month/year)
16.07.2007

Priority date (day/month/year)
20.07.2006

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C07D471/04 A01N43/60

Applicant
SYNGENTA LIMITED

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ 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 Rule 43bis.1(a)(i) 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

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office - P. B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Megido, Benigno

Telephone No. +31 70 340-9523



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/GB2007/002668

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ 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 (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating theret has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/GB2007/002668

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-6,9-16</u>
	No: Claims	<u>7,8</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-6,9-16</u>
	No: Claims	<u>7,8</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-16</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Re Item V.

1 Prior art

1.1 Reference is made to the following documents:

- D1: WO 2005/123698 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; CROWLEY PATRICK JELF [GB]; MUELLER UR) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application
- D2: WO 2005/123733 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; CROWLEY PATRICK JELF [GB]; MUELLER UR) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application
- D3: WO 03/010145 A (BAYER AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; ULLMANN ASTRID [DE]; ERDELEN CHRIS) 6 February 2003 (2003-02-06)

2 Novelty (Article 33(2) PCT)

- 2.1 The subject-matter of the **claims 1-6,9-16** of the present application is new in the sense of Article 33(2) PCT and meets the criteria of Article 33(1) PCT.
- 2.2 The subject-matter of the **claims 7-8** of the present application is not new in the sense of Article 33(2) PCT and does not meet the criteria of Article 33(1) PCT.
- 2.3 The prior art documents **D1,D2** disclose compounds falling into the scope of the general formula Ia as defined in **claims 7,8** of the present application (cf. compounds of formula 5 on tables 29-33 on **D1** and on table 26 in combination with page 48 on **D2**).
- 2.4 However the prior art fails to disclose compounds according to any of the general formulas defined in the present application and/or methods of controlling plants and/or herbicidal compositions based thereof.

3 Inventive Step (Article 33(3) PCT)

- 3.1 The subject-matter of the **claims 1-6,9-16** of the present application is considered to

involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT and meets the criteria of Article 33(1) PCT.

- 3.2 The subject-matter of the **claims 7,8** of the present application is considered **not** to involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT and does **not** meet the criteria of Article 33(1) PCT, due to a lack of novelty.
- 3.3 Document **D3**, which is considered to represent the most relevant state of the art, discloses biphenyl-substituted 4-hydroxy-quinolones, several methods for producing these compounds and their use as pesticides, microbiocides and herbicides.
- 3.4 From this, the subject-matter of independent **claim 1** differs in the compounds used are pyrido[2,3-b]pyrazine derivatives and not hydroxy-quinolone derivatives.
- 3.5 The technical effect associated to this difference is not obvious from the reading of the application as both families of compounds are useful as herbicides.
- 3.6 The problem to be solved by the present invention may be regarded as the provision of alternative compounds which are useful as herbicides and methods of plant control based thereof.
- 3.7 The solution to this problem proposed in **claim 1** of the present application is considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons:
- Starting from the teaching of closest prior art document **D3**, there are no pointers or indications that will prompt a person skilled in the art to try to modify the structure of the phenyl ring of the quinoline system changing two carbon atoms for two nitrogen atoms to come to the pyrido-pyridazine system of the present application as the core system of the chosen compounds for the method of plant control.
 - Therefore the choice of the new core system is **not** merely one of several straightforward possibilities from which the skilled person would select, in accordance with circumstances, in order to solve the problem posed, but the result of an inventive activity.

- 3.8 The subject matter of **claims 2-6,9-16** refers to further embodiments of the method for plant control, the compounds on which is based and herbicidal composition based thereof and are also considered as involving an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT and to meet the criteria of Article 33(1) PCT.