



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

República de Colombia
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo

PCT

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD DE

Organización y
Digitalización CSA Ltda.

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

09-95057

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO: COMPUESTOS 2-ARIL-5-HETEROCICLIL-CICLOHEXAN-1,3-DIONA Y SU USO COMO HERBICIDAS

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: 01070 309/05, A06N 43/18

71. SOLICITANTE: SYNGENTA PARTICIPATIONS AG
SYNGENTA LIMITED

DOMICILIO: Schwanen-Allee 216, CH-4056 Basel, SUIZA.
European Regional Centre, Priory Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH, REINO UNIDO

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., -7 SET. 2009

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I

☐ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: 1. SYNGENTA PARTICIPATIONS AG
2. SYNGENTA LIMITED
Dirección: 1. Schwarzwaldallee 215,
CH-4058 Basilea - SUIZA
2. European Regional Centre,
Priestley Road, Surrey Research Park
Guildford, Surrey GU2 7YH
REINO UNIDO

Nacionalidad o Domicilio: 1. Basilea - SUIZA
2. Surrey - REINO UNIDO
Lugar de Constitución: SUIZA - REINO UNIDO

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número Cual

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 756 07 70 Fax: 755 01 58

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐
Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

VER ANEXO No. 1

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/001840

Fecha 07/03/2008

Publicación Internacional No. WO 2008/110307 A1

Fecha 18/09/2008

⑥

Título (54)

COMPUESTOS 2-ARIL-5-HETEROCICLIL-CICLOHEXAN-1,3-DIONA Y SU USO COMO
HERBICIDAS

⑦

Clasificación Internacional (51)

C07D 309/06, A01N 43/16,

⑧

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

GB

(32) Fecha

09/03/2007

(31) Número de Solicitud

0704653.5

⑨

Comprobante de pago No.

09-66,168 y 09-66,192

Fecha

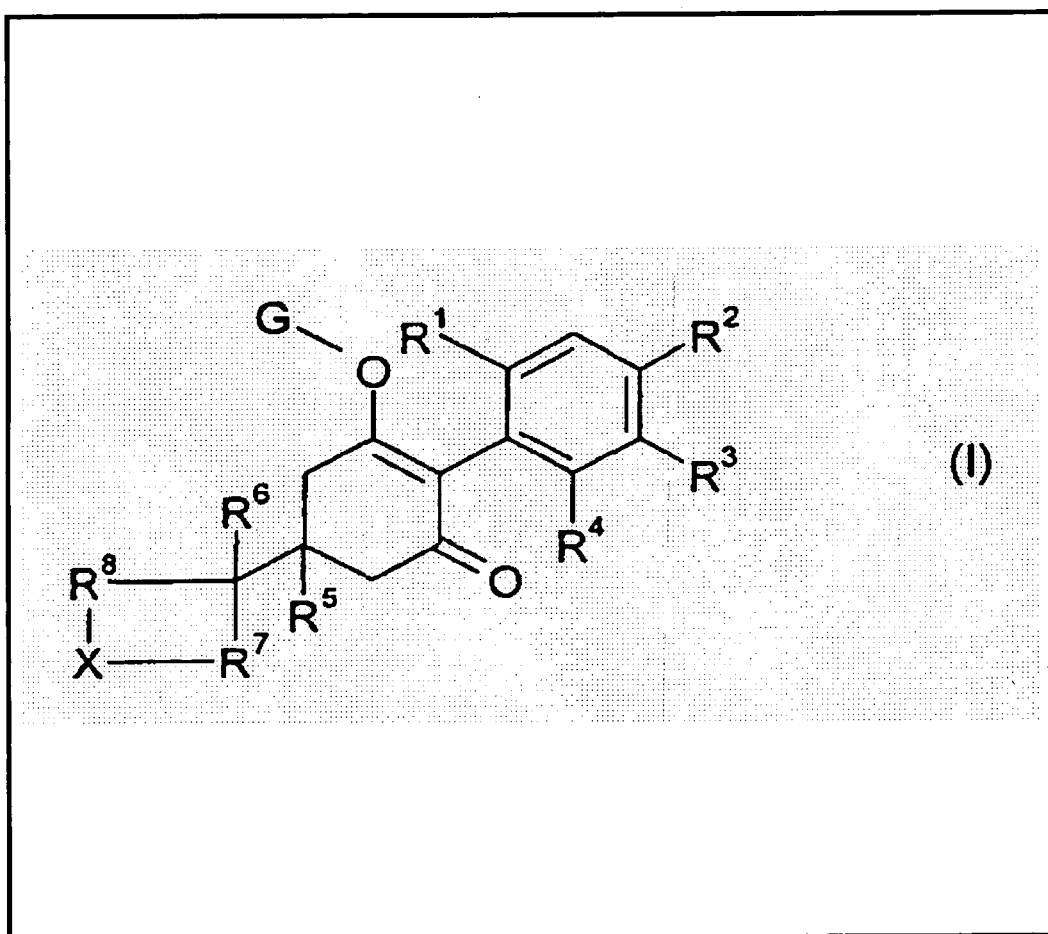
Septiembre 4, 2009

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10 Anexos

- ☒ 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, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ 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 del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Tarjeta Propietario, Extracto para la publicación, Forma PCT/IB/306 (NOTIFICACION DE UN CAMBIO)

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

Margarita Castellanos
C.C. No. 39'779.654 Usaquéen - TPA 70.819 C.S.J.

- 7 SET. 2009

CASTELLANOS & CO LTDA

A B O G A D O S
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. - COLOMBIA

ANEXO # 1
INVENTORES

1. **MICHEL MUEHLEBACH**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
CH-4332 Stein
SUIZA
2. **JEAN WENGER**
Finstergässli 22
CH-4323 Wallbach
SUIZA
3. **JOHN FINNEY**
Syngenta Limited
Jealotts Hill International Research Center
Bracknell, Berkshire RG42 6EY
GRAN BRETAÑA
4. **CHRISTOPHER JOHN MATHEWS**
Syngenta Limited
Jealotts Hill International Research Center
Bracknell, Berkshire RG42 6EY
GRAN BRETAÑA
5. **LOUISA ROBINSON**
Syngenta Limited
Jealotts Hill International Research Center
Bracknell, Berkshire RG42 6EY
GRAN BRETAÑA
6. **MELLONEY TYTE**
Syngenta Limited
Jealotts Hill International Research Center
Bracknell, Berkshire RG42 6EY
GRAN BRETAÑA

P1807

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-095057- -00000-0000

Fecha: 2009-09-07 14:12:47 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 210

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 66,168
FECHA : SEPTIEMBRE 4 DE 2009

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANDS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	92622784	04/09/2009	10,415,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
TOTAL :			\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-095057- -00000-0000

Fecha: 2009-09-07 14:12:47 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE(YII) Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 210

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 66,192
FECHA : SEPTIEMBRE 4 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	92622784	04/09/2009	10,415,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
17	50005-01-01	SOLICITUDES	
		*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	425,000.00
		TOTAL :	\$ 425,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

CASTELLANOS & CO.
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E.

S.

D.

Ref.: **PODER** conferido por la sociedad **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, el poder que me confirió la sociedad **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**, con domicilio en **Schwarzwaldalle 215, CH-4058 Basilea, SUIZA**, debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. **8117** el día **1º de Abril de 2004**, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: **"COMPUESTOS 2-ARIL-5-HETEROCICLIL-CICLOHEXAN-1,3-DIONA Y US USO COMO HERBICIDAS"**.

Del Señor Jefe,

Acepto


Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Carrera 9 No. 93-09 – Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 – 6107480


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Usaquén
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Carrera 9 No. 93-09 – Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 – 6107480

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1807

El anterior memorial fue presentado personalmente por

Ximena Castellano Abundano

quien se identificó con la C. de C. No. 39773330

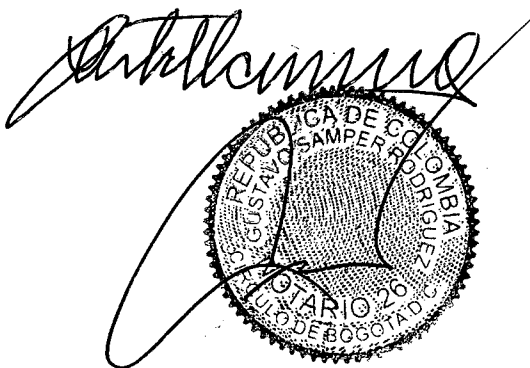
de Usaquén

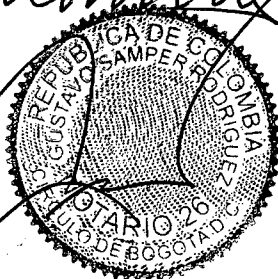
Tarjeta Profesional No. 58235 CST

Bogotá, D.C. - 3 SET. 2009

El Notario Veintiseis

Gustavo Samper Rodríguez





El anterior memorial fue presentado personalmente por

Margarita Castellano Abundano

quien se identificó con la C. de C. No. 39779074

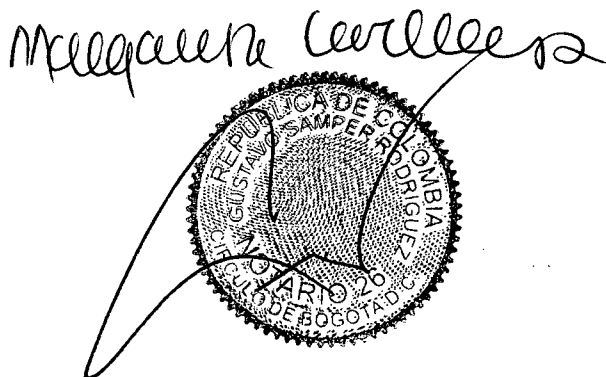
de Usaquén

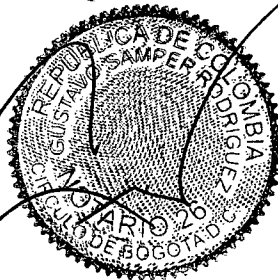
Tarjeta Profesional No. 80819 CST

Bogotá, D.C. - 3 SET. 2009

El Notario Veintiseis

Gustavo Samper Rodríguez





COLOMBIA

PODER

El (los) Gregory W. Warren
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso –administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Para la obtención de registros sanitarios; c) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan, pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 24 de Marzo de 2004

en Research Triangle Park, Carolina
del Norte 27709
por Gregory W. Warren

(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned Gregory W. Warren
Syngenta Participations AG

hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS a.** attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogota- Colombia, to prosecute

and to obtain the protection of my (our Industrial Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

a) Obtention of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) For the obtention of Sanitary registrations; c) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us; and that in all the above matters they may substitute this power of attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of court.

Given and signed this 24th March 2004

in Research Triangle Park, North Carolina 27709

by Gregory W. Warren *Gregory W. Warren*

(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization required)



ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail acastell@impsat.net.co

XC/cm

COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 24 de Marzo del año 2004

compareció (eron) personalmente Gregory W. Warren a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en representación de la Sociedad (Compañía denominada

Certifico: Syngenta Participations AG

- a) Que es una sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de
- b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Basel, Suiza
- c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad /Compañía.

d) Que el Sr. Gregory W. Warren esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior esta probado por medio de los siguientes documentos, que certifico he visto*

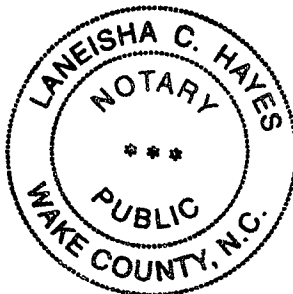
(Ciudad) REsearch Triangle Park

(Estado) Carolina del Norte 27709

Hoy del 24 de Marzo de 2004

(Notario Público) LANEISHA C. HAYES

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.



ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail acastell@impsat.net.co

NOTARIAL (Corporation)

On this 24th day of March of 2004 personally appeared Gregory W. Warren whom I know to be the person(s) who signed this document as representative(s) of the Corporation /Company named Syngenta Participations AG

I certify:

- a) That Syngenta Participations AG is a corporation (Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of Basel, Switzerland
- b) That the domicile of said Corporation/Company is Basel, Switzerland
- c) That the purpose or purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the object set forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.
- d) That Mr. Gregory W. Warren is (are) authorized to grant the present Power of Attorney. The aforementioned was duly proven through the following documents and I duly certify having seen them*: on the 24th day of March, 2004 in Research Triangle Park, North Carolina 27709.

(City) Research Triangle Park

(State) North Carolina, 27709

this 24th day of March of the year 2004

(Notary Public)

*Documents must be identified with date and origin

3/24/04 - Research Triangle Park, North Carolina 27709 - Syngenta Participations AG



XC/cm



Wake County Register of Deeds
Post Office Box 1897
Raleigh, North Carolina 27602-1897

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

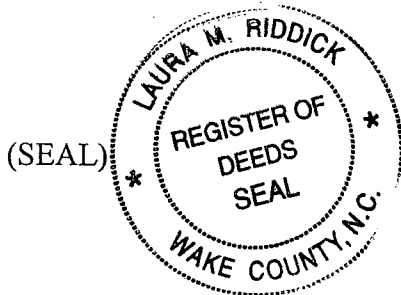
STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

**CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT
NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY
AT TIME OF SIGNATURE**

I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT Laneisha C. Hayes WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL FAITH AND CREDIT IS DUE TO HIS OFFICIAL ACTS; AND, FURTHER, THAT HIS SIGNATURE THERETO IS IN HIS OWN PROPER HANDWRITING.

IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 30TH DAY OF MARCH, 2004.

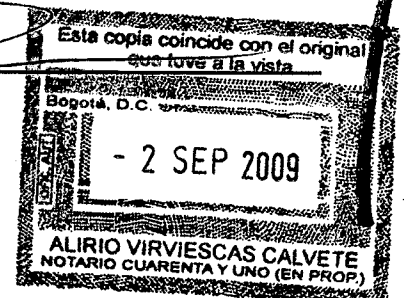


Laura M. Riddick

REGISTER OF DEEDS

Calvete

DEPUTY / ASSISTANT



APOSTILLE
(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

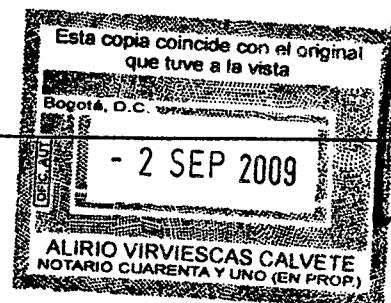
1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by CARLA N. BROWN
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 1ST DAY OF APRIL, 2004
7. by Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 8117
9. Seal/Stamp:
10. Signature



Roberto S. Mosquera



-----TRADUCCION OFICIAL No. -040417-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación
lleva el sello de la Traductora e Intérprete oficial, Res. 2755/68 y
01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente.-----

------(Anexos a un poder otorgado por Syngenta
Participations AG)

(fdo) ilegible

3/24/04 Research Triangle Park, NC 27709

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE

CONDADO DE WAKE

Yo, Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras del condado y estado
antes mencionados, certifico por medio del presente que Laneisha C.
Hayes, al momento de firmar este documento era un Notario Público
debidamente comisionado y habilitado en y para el Condado de Wake,
Estado de Carolina del Norte, y como tal debe dars plena fe y crédito a
sus actos oficiales, y además, que su firma en el mismo es de su propia
letra.

En testimonio de lo cual, he impuesto aquí mi firma y sello de Notario
hoy día 30 de Marzo de 2004.

Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras.

Por (fdo) ilegible



DORA BUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 2755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

Delegado

APOSTILLA

(Convención de La Haya de octubre 5, 1961)

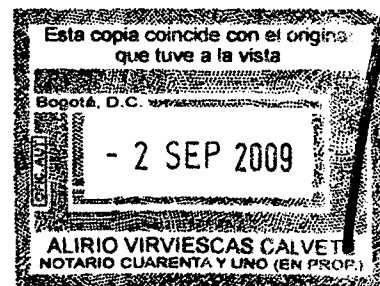
1. País: Estados Unidos de América
 2. Este documento público ha sido firmado por CARLA N. BROWN
 3. actuando en su carácter de Delegado del Registrador de Escrituras
 4. lleva el sello de Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras
- Condado de Wake, Carolina del Norte

CERTIFICADO

5. En Raleigh. Carolina del Norte
6. el día 1 de Abril de 2004
7. por el Secretario de Estado Delegado, Estado de Carolina del Norte
8. No. 8117
9. Sello: (sello en oblea ocre)

10. Firma

(fdo) Rodney S. Maddox



ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, Abril 15, 2004

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

NOTARIAL
BOGOTÁ, D.C.

219972
Dora Duque
CUYA FIRMADA DEL
DOCUMENTO SE EMITE
LAS FIRMAS INDICADAS

BOGOTÁ, D.C.
21 SEP 2009
219972
Dora Duque
CUYA FIRMADA DEL
DOCUMENTO SE EMITE
LAS FIRMAS INDICADAS

Esta copia coincide con el original
que tuve a la vista
Bogotá, D.C.
- 2 SEP 2009
ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y UNO (EN PROP.)

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: **PODER** conferido por la sociedad **SYNGENTA LIMITED**

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, el poder que me confirió la sociedad **SYNGENTA LIMITED**, con domicilio en **European Regional Centre, Priestly Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH, REINO UNIDO**, debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. **G201564** el día **4 de Julio de 2003**, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: **"COMPUESTOS 2-ARIL-5-HETEROCICLIL-CICLOHEXAN-1,3-DIONA Y US USO COMO HERBICIDAS"**.

Del Señor Jefe,

Acepto


Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
PBX: 6107420


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Usaquén
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
PBX: 6107420

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1807

MEMORIAL SUSTITUCION PODER

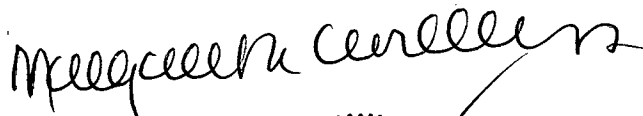
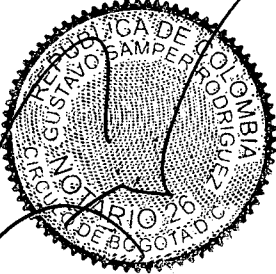
El anterior memorial fué presentado personalmente por
Ximara Castellano Abondano
quien se identificó con la C. de C. No. 39773330
de Ulaque
Tarjeta Profesional No. 58236 CSJ
Bogotá, D.C. - 3 SET. 2009

El Notario Veintiseis
Gustavo Samper Rodríguez




El anterior memorial fué presentado personalmente por
Margarita Castellano Abondano
quien se identificó con la C. de C. No. 39779612
de Ulaque
Tarjeta Profesional No. 29819 C-17
Bogotá, D.C. - 3 SET. 2009

El Notario Veintiseis
Gustavo Samper Rodríguez

COLOMBIA

PODER

El (los) SYNGENTA LIMITED
Domiciliados en Priestly Road, Surrey
Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH
Nombran por el presente a XIMENA CASTELLANOS A. y/o
MARGARITA CASTELLANOS A. abogadas con oficinas en
la Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad
Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para
que nos representen ante cualesquiera autoridades o
personas de los órdenes administrativo, contencioso -
administrativo y judicial en todo lo relacionado con los
siguientes actos y gestiones:

a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos
industriales; registro de marcas de fábrica, de servicio,
colectivas o defensivas y de denominaciones de origen,
depósito de nombres y enseñanzas comerciales; su renovación,
prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o
domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de
uso de esos derechos; b) Para la obtención de registros
sanitarios; c) Acciones de oposición, observación,
cancelación, nulidad; medidas cautelares y en general los
juicios civiles, penales, administrativos o contencioso -
administrativos que promovamos o se nos promuevan,
pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados
sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar,
renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados
judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 2 de Julio del 2003

en Bracknell, Reino Unido

por SYNGENTA LIMITED

(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular)

Registered Office:
SYNGENTA LIMITED
EUROPEAN REGIONAL CENTRE
PRIESTLY ROAD
SURREY RESEARCH PARK
GUILDFORD
SURREY GU2 7YH
UNITED KINGDOM

I (we) the undersigned SYNGENTA LIMITED
Of
REINO UNIDO

hereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA
CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS
a. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogota-
Colombia, to

and to obtain the protection of my (our Industrial Property, for
which purpose we authorize the said attorneys to represent
us before any authorities, or persons, specially those,
administrative, contentious and judicial, in all matters
concerning the following:

a) Obtention of patents, models and designs, registration of
trademarks, service, collective and defensive marks, and of
designations of origin; the deposit of trade names and
ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments,
change of name or domicile, voluntary cancellation, and the
registration of licenses of use of the above rights; b) For the
obtention of Sanitary registrations; c) Actions of opposition,
cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in
general the civil, criminal and administrative suits related to
those rights; actions and suits instituted by us or against us;
and that in all the above matters they may substitute this
power of attorney, compromise, desist, cancel, receive,
renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact,
in or out of court.

Given and signed this 2nd JULY 2003 .

in BRACKNELL, UK

by Joanna Chandler

(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization required)

JOANNA CHANDLER.

AUTHORISED SIGNATORY

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: acastell@imgosx



37367

COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 3 de Jul. del año 2003
compareció (eron) personalmente
a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en
representación de la Sociedad (Compañía denominada
Certifico : SYNGENTA LIMITED
a) Que es una sociedad/Compañía legalmente
constituida y existente de acuerdo con las leyes de
b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el
presente poder están comprendidos dentro del objeto
social de la mencionada Sociedad /Compañía.
d) Que el Sr. Joanna Chandler
esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior
esta probado por medio de los siguientes documentos, que
certifico he visto* Estatutos de constitución

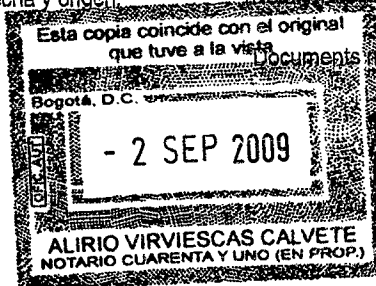
(Ciudad) Egham

(Estado) Surrey

Hoy 3 del Julio del 2003

(Notario Público)

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.



ALVARO CASTELLANOS M. & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail acastell@imprac.net.co

NOTARIAL (Corporation)

On this 3rd day of July of 2003
personally appeared JOANNA CHANDLER
whom I know to be the person(s) who signed this
document as representative(s) of the Corporation
/Company named SYNGENTA LTD

I certify:

- a) That Syngenta is a corporation (Company legally
constituted and in existence in accordance with the
laws of England & Wales
- b) That the domicile of said Corporation/Company is Guildford UK
- c) That the purpose or purposes for which the present
Power of Attorney is granted are comprised within
the object set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.
- d) That Mr. M/S Joanna Chandler
is (are) authorized to grant the present Power of Attorney.
The aforementioned was duly proven through the
following documents and I duly certify having seen them*:
Certificate of Incorporation.
(City) Egham

(State) Surrey

EXECUTION

Certified Verified and Authenticated
this 3 day of 7 of the year 2003 of Egham In Surrey

This 3rd Day of July 2003

KENNETH GREENWOOD

NOTARY PUBLIC

HORNE ENGALL AND FREEMAN

(Notary Public)

Documents must be identified with date and origin

XC/cm

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

UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND

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

This public document / Le présent acte public

2. Has been signed by **K Greenwood**
a été signé par
3. Acting in the capacity of **Notary Public**
agissant en qualité de
4. Bears the seal/stamp of **The Said Notary Public**
est revêtu du sceau/timbre de

5. at London/à Londres
6. the/le **04 July 2003**
Certified/Attesté
7. by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /
par le Secrétaire d'Etat Principal de Sa Majesté aux Affaires Etrangères et du Commonwealth.

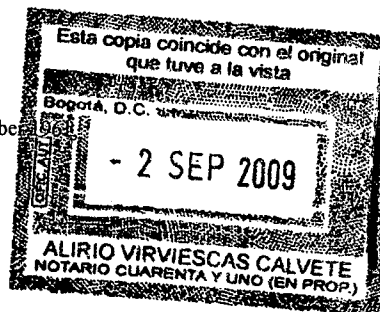
8. Number/sous No **G201564**

9. Stamp:
timbre:
10. Signature: **J. Ireland**



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

If this document is to be used in a country which is not party to the Hague Convention of 5 October 1961, it should be presented to the consular section of the mission representing that country.



-----TRADUCCION OFICIAL No. 03-0718-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Intérprete Oficial , según Resoluciones 2755/68 y 01144/97 del Ministerio de Justicia.

(Anexo a un documento de poder de Syngenta Limited)

AUTENTICACIÓN

Certificado, verificado y autenticado en el pueblo de Egham en Surrey

Hoy día 3 de Julio de 2003.

(fdo) ilegible

Kenneth Greenwood – Notario Público

Horne, Engall and Freeman

(Sello en oblea roja)

APOSTILLA

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

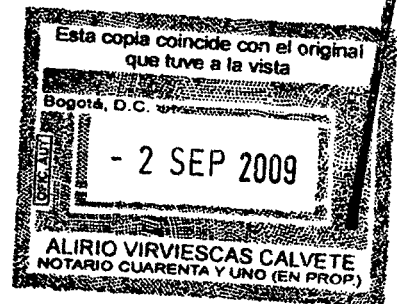
1. País: Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte

Este documento público

2. ha sido firmado por K. Greenwood

3. actuando en su carácter de Notario Público

4. lleva el sello de dicho Notario Público



Certificado

5. En Londres

6. el día 4 de Julio de 2003

7. por el Secretario de Estado Principal de Su Majestad para Asuntos Exteriores y de la Comunidad

DORA RUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 02755/68 y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

8 No. G201564

9. Sello

10. Firma: J. Ireland

(fdo) ilegible

Por el Secretario de Estado

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, D. C., Julio 24, 2003

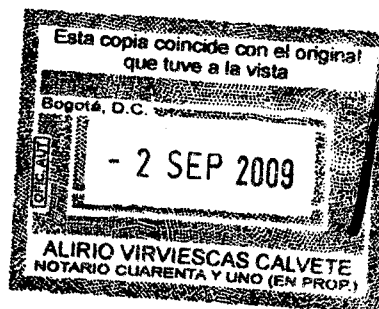


DORA DUQUE DE BERNAL

TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

RES. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA

REN. DE COLOMBIA



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

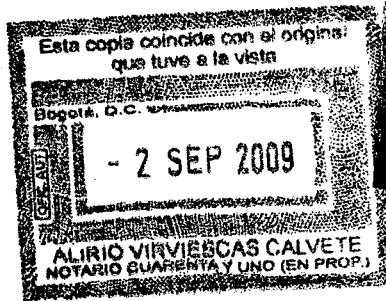
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

Don Juan
049710

2003 JUL 25 P 12:02

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO RECIBIENDO
LAS FUNCIONES DICADAS

lea
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 September 2008 (18.09.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/110307 A1

(51) International Patent Classification:

C07D 309/06 (2006.01) C07D 335/02 (2006.01)
 A01N 43/16 (2006.01) C07D 405/10 (2006.01)
 C07D 305/06 (2006.01) C07D 409/10 (2006.01)
 C07D 307/12 (2006.01) A01N 43/08 (2006.01)
 C07D 309/22 (2006.01) A01N 43/10 (2006.01)
 C07D 313/04 (2006.01) A01N 43/18 (2006.01)
 C07D 333/16 (2006.01) A01N 43/22 (2006.01)
 C07D 333/48 (2006.01)

(GB). TYTE, Melloney [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell, Berkshire RG42 6GEY (GB). MUEHLEBACH, Michel [CH/CH]; Syngenta Crop Protection Munchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). WENGER, Jean [CH/CH]; Finstergässli 22, CH-4323 Wallbach (CH).

(74) Common Representative: SYNGENTA CROP PROTECTION MÜNCHWILEN AG; Intellectual Property, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH).

(21) International Application Number:

PCT/EP2008/001840

(22) International Filing Date: 7 March 2008 (07.03.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
 0704653.5 9 March 2007 (09.03.2007) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH/CH]; Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): MATHEWS, Christopher, John [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell, Berkshire RG42 6GEY (GB). FINNEY, John [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6ET (GB). ROBINSON, Louisa [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell, Berkshire RG42 6GEY

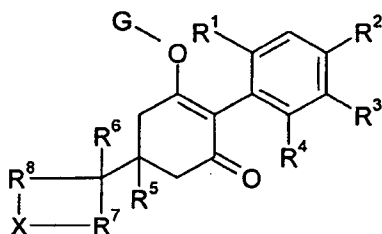
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,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

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(54) Title: 2-ARYL-5-HETEROCYCLYL-CYCLOHEXANE-1,3-DIONE COMPOUNDS AND THEIR USE AS HERBICIDES



(I)

(57) Abstract: Cyclohexanedione compounds of Formula (I) wherein R¹ is methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, cyclopropyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy or haloethoxy, R² and R³ are, independently hydrogen, halogen, C₁-C₆alkyl, C₁-C₆haloalkyl, C₁-C₆alkoxy, C₁-C₆haloalkoxy, C₂-C₆alkenyl, C₂-C₆haloalkenyl, C₂-C₆alkynyl, C₃-C₆alkenyloxy, C₃-C₆haloalkenyloxy, C₃-C₆alkynyloxy, C₃-C₆cycloalkyl, C₁-C₆alkylthio, C₁-C₆alkylsulfinyl, C₁-C₆alkylsulfonyl, C₁-C₆alkylsulfonyloxy, C₁-C₆haloalkylsulfonyloxy, cyano, nitro, phenyl, phenyl substituted

by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro, halogen, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl or C₁-C₃alkylsulfonyl or heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro, halogen, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl or C₁-C₃alkylsulfonyl, R⁴ is hydrogen, methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy or haloethoxy, X is O, S, S(O) or S(O)₂, R⁵ is hydrogen or methyl, R⁶ is hydrogen, methyl or ethyl, or forms a double bond, which links the carbon atom, to which R⁵ is attached, with the adjacent carbon atom of R⁶ or R⁷, R⁷ and R⁸ are independently of each other C₁-C₃alkylene, which is unsubstituted or substituted by methyl or ethyl, or C₂-C₃alkenylene, which is unsubstituted or substituted by methyl or ethyl, and G is hydrogen, an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium, ammonium or a latentating group, are suitable for use as herbicides.

WO 2008/110307 A1

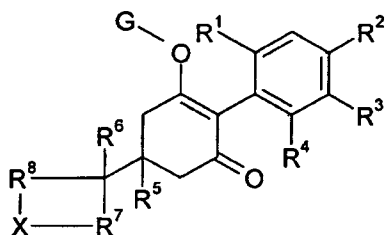
2-ARYL-5-HETEROCYCLYL-CYCLOHEXANE-1,3-DIONE COMPOUNDS AND THEIR USE AS HERBICIDES

The present invention relates to novel, herbicidally active cyclic diones, and derivatives thereof, to processes for their preparation, to compositions comprising those compounds, and to their use in controlling weeds, especially in crops of useful plants, or in inhibiting plant growth.

Cyclic diones having herbicidal action are described, for example, in WO 01/74770.

Novel cyclohexanedione compounds, and derivatives thereof, having herbicidal and growth-inhibiting properties have now been found.

The present invention accordingly relates to compounds of Formula (I)



(I),

wherein

R¹ is methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, cyclopropyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy or haloethoxy,

R² and R³ are, independently hydrogen, halogen, C₁-C₆alkyl, C₁-C₆haloalkyl, C₁-C₆alkoxy, C₁-C₆haloalkoxy, C₂-C₆alkenyl, C₂-C₆haloalkenyl, C₂-C₆alkynyl, C₃-C₆alkenyloxy, C₃-C₆haloalkenyloxy, C₃-C₆alkynyloxy, C₃-C₆cycloalkyl, C₁-C₆alkylthio, C₁-C₆alkylsulfinyl, C₁-C₆alkylsulfonyl, C₁-C₆alkylsulfonyloxy, C₁-C₆haloalkylsulfonyloxy, cyano, nitro, phenyl, phenyl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro, halogen, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl or C₁-C₃alkylsulfonyl, or heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro, halogen, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl or C₁-C₃alkylsulfonyl,

R⁴ is hydrogen, methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy or haloethoxy,

X is O, S, S(O) or S(O)₂,

R⁵ is hydrogen or methyl,

- 2 -

R^6 is hydrogen, methyl or ethyl, or forms a double bond, which links the carbon atom, to which R^6 is attached, with the adjacent carbon atom of R^7 or R^8 ,

R^7 and R^8 are independently of each other C_1 - C_5 alkylene, which is unsubstituted or substituted by methyl or ethyl, or C_2 - C_5 alkenylene, which is unsubstituted or substituted by methyl or ethyl,

G is hydrogen, an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium, ammonium or a latentating group.

In the substituent definitions of the compounds of the Formula (I), the alkyl substituents and alkyl moieties of alkoxy, alkylamino etc. having 1 to 6 carbon atoms are preferably methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl and hexyl as well as straight and branched isomers thereof. Higher alkyl groups of up to 18 carbon atoms comprise preferably octyl, nonyl, decyl, undecyl and dodecyl. The alkenyl and alkynyl radicals having 2 to 6 carbon atoms as well as up to 18 carbon atoms can be straight or branched and can contain more than 1 double or triple bond, respectively. Examples are vinyl, allyl, propargyl, butenyl, butynyl, pentenyl and pentynyl. Suitable cycloalkyl groups contain 3 to 6 carbon atoms and are for example cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl and cycloheptyl. Cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl and cyclohexyl are preferred. Preferred examples of heteroaryls are thienyl, furyl, pyrrolyl, oxazolyl, thiazolyl, pyrazolyl, imidazolyl, triazolyl, tetrazolyl, pyridyl, pyrimidinyl, pyrazinyl, triazinyl, benzofuryl, benzothienyl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, indolyl, quinoliny and quinoxaliny groups, and, where appropriate, N-oxides and salts thereof. The group G is hydrogen or an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium ($-S(C_1-C_6alkyl)_3^+$), ammonium ($-NH_4^+$ or $-N(C_1-C_6alkyl)_4^+$) or a leaving group. This latentating group G is selected to allow its removal by one or a combination of biochemical, chemical or physical processes to afford compounds of Formula (I) where G is H before, during or following application to the treated area or plants. Examples of these processes include enzymatic cleavage, chemical hydrolysis and photolysis. Compounds bearing latentating groups G may offer certain advantages, such as improved penetration of the cuticula of the plants treated, increased tolerance of crops, improved compatibility or stability in formulated mixtures containing other herbicides, herbicide safeners, plant growth regulators, fungicides or insecticides, or reduced leaching in soils. A large number of latentating groups, which are known in the art, can be used in the new compounds.

In a preferred group of compounds of the formula I, R^1 is methyl, ethyl, vinyl, ethynyl, methoxy or halogen. More preferably, R^1 is methyl or ethyl.

Preferably, R^2 and R^3 are independently hydrogen, methyl, ethyl, halogen, optionally substituted phenyl or optionally substituted heteroaryl.

- 3 -

Preferably, R⁴ is hydrogen, methyl, ethyl, vinyl or ethynyl and, more preferably, R⁴ is hydrogen, methyl or ethyl.

In another preferred group of compounds of the formula (I) R¹, R² and R⁴ are independently of each other methyl or ethyl and R³ is hydrogen.

In another preferred group of compounds of the formula (I) R¹ is methyl or ethyl, R² is hydrogen, R³ is phenyl or phenyl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro or halogen, or heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro or halogen.

In another preferred group of compounds of the formula (I) R¹ is methyl or ethyl, R² is phenyl or phenyl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro or halogen, or heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro or halogen, R³ is hydrogen and R⁴ is hydrogen, methyl or ethyl.

Substituent R⁵ is preferably hydrogen

Substituent R⁶ is preferably hydrogen

In a preferred group of compounds of the Formula (I), R⁷ and R⁸ are independently of each other methylene, ethylene, propylene or propenylene.

More preferably, R⁷ and R⁸ are ethylene.

The latentating group G is preferably selected from the groups G is C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ haloalkyl, phenylC₁-C₈alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroarylC₁-C₈alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), C₃-C₈ alkenyl, C₃-C₈ haloalkenyl, C₃-C₈ alkynyl, C(X^a)-R^a, C(X^b)-X^c-R^b, C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g or CH₂-X^f-R^h wherein X^a, X^b, X^c, X^d, X^e and X^f are independently of each other oxygen or sulfur;

R^a is H, C₁-C₁₈alkyl, C₂-C₁₈alkenyl, C₂-C₁₈alkynyl, C₁-C₁₀haloalkyl, C₁-C₁₀cyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylaminoC₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminoC₁-C₅alkyl, C₃-C₇cycloalkylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxyC₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkenyloxyC₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkynylC₁-

C₅oxyalkyl, C₁-C₅alkylthioC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfinylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfonylC₁-C₅alkyl, C₂-C₈alkylideneaminoxyC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxycarbonylC₁-C₅alkyl, aminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylaminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylaminoC₁-C₅alkyl, *N*-C₁-C₅alkylcarbonyl-*N*-C₁-C₅alkylaminoC₁-C₅alkyl, C₃-C₆trialkylsilylC₁-C₅alkyl, phenylC₁-C₅alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC₁-C₅alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C₂-C₅haloalkenyl, C₃-C₈cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, R^b is C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkynyl, C₂-C₁₀haloalkyl, C₁-C₁₀cyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₂-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylaminoC₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminoC₁-C₅alkyl, C₃-C₇cycloalkylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxyC₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkenyloxyC₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkynyloxyC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylthioC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfinylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfonylC₁-C₅alkyl, C₂-C₈alkylideneaminoxyC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxycarbonylC₁-C₅alkyl, aminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylaminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylaminoC₁-C₅alkyl, *N*-C₁-C₅alkylcarbonyl-*N*-C₁-C₅alkylaminoC₁-C₅alkyl, C₃-C₆trialkylsilylC₁-C₅alkyl, phenylC₁-C₅alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC₁-C₅alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C₃-C₅haloalkenyl, C₃-C₈cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, R^c and R^d are each independently of each other hydrogen, C₁-C₁₀alkyl, C₃-C₁₀alkenyl, C₃-C₁₀alkynyl, C₂-C₁₀haloalkyl, C₁-C₁₀cyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylaminoC₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminoC₁-C₅alkyl, C₃-C₇cycloalkylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxyC₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkenyloxyC₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkynyloxyC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylthioC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfinylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfonylC₁-C₅alkyl, C₂-C₈alkylideneaminoxyC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxycarbonylC₁-C₅alkyl, aminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylaminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylaminoC₁-C₅alkyl, *N*-C₁-C₅alkylcarbonyl-*N*-C₂-C₅alkylaminoalkyl, C₃-C₆trialkylsilylC₁-C₅alkyl, phenylC₁-C₅alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by

- 5 -

C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC₁-C₅alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C₂-C₅haloalkenyl, C₃-C₈cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl amino or heteroaryl amino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diheteroaryl amino or diheteroaryl amino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenyl amino or phenyl amino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diphenyl amino or diphenyl amino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro or C₃-C₇cycloalkyl amino, di-C₃-C₇cycloalkyl amino or C₃-C₇cycloalkoxy or R^c and R^d may join together to form a 3-7 membered ring, optionally containing one heteroatom selected from O or S

R^e is C₁-C₁₀alkyl, C₂-C₁₀alkenyl, C₂-C₁₀alkynyl, C₁-C₁₀haloalkyl, C₁-C₁₀cyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylaminoC₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminoC₁-C₅alkyl, C₃-C₇cycloalkylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxyC₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkenyloxyC₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkynyloxyC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylthioC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfinylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfonylC₁-C₅alkyl, C₂-C₈alkylideneaminoxyC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxycarbonylC₁-C₅alkyl, aminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylaminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminocarbonylC₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylaminoC₁-C₅alkyl, *N*-C₁-C₅alkylcarbonyl-*N*-C₁-C₅alkylaminoC₁-C₅alkyl, C₃-C₆trialkylsilylC₁-C₅alkyl, phenylC₁-C₅alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC₁-C₅alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C₂-C₅haloalkenyl, C₃-C₈cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, heteroaryl amino or heteroaryl amino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diheteroaryl amino or diheteroaryl amino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenyl amino or phenyl amino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diphenyl amino, or diphenyl amino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-

C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, or C₃-C₇cycloalkylamino, diC₃-C₇cycloalkylamino or C₃-C₇cycloalkoxy, C₁-C₁₀alkoxy, C₁-C₁₀haloalkoxy, C₁-C₅alkylamino or C₂-C₈dialkylamino

R^f and R^g are each independently of each other C₁-C₁₀alkyl, C₂-C₁₀alkenyl, C₂-C₁₀alkynyl, C₁-C₁₀alkoxy, C₁-C₁₀haloalkyl, C₁-C₁₀cyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino, C₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylamino, C₁-C₅alkyl, C₃-C₇cycloalkyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxy, C₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkenyloxy, C₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkynyloxy, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylthio, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl, C₁-C₅alkyl, C₂-C₈alkylideneaminoxy, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxycarbonyl, C₁-C₅alkyl, aminocarbonyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylaminocarbonyl, C₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminocarbonyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylamino, C₁-C₅alkyl, *N*-C₁-C₅alkylcarbonyl-*N*-C₂-C₅alkylaminoalkyl, C₃-C₆trialkylsilyl, C₁-C₅alkyl, phenyl, C₁-C₅alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroaryl, C₁-C₅alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C₂-C₅haloalkenyl, C₃-C₈cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, heteroarylamino or heteroarylamino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diheteroarylamino or diheteroarylamino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenylamino or phenylamino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diphenylamino, or diphenylamino substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, or C₃-C₇cycloalkylamino, diC₃-C₇cycloalkylamino or C₃-C₇cycloalkoxy, C₁-C₁₀haloalkoxy, C₁-C₅alkylamino or C₂-C₈dialkylamino, benzyloxy or phenoxy, wherein the benzyl and phenyl groups may in turn be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, and

R^h is C₁-C₁₀alkyl, C₃-C₁₀alkenyl, C₃-C₁₀alkynyl, C₁-C₁₀haloalkyl, C₁-C₁₀cyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₂-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino, C₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylamino, C₁-C₅alkyl, C₃-C₇cycloalkyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxy, C₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkenyloxy, C₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkynyloxy, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylthio, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl, C₁-C₅alkyl, C₂-C₈alkylideneaminoxy, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxycarbonyl, C₁-C₅alkyl, aminocarbonyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylaminocarbonyl, C₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminocarbonyl, C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcarbonylamino, C₁-C₅alkyl, *N*-C₁-C₅alkylcarbonyl-*N*-C₁-C₅alkylamino, C₁-C₅alkyl, C₃-C₆trialkylsilyl, C₁-C₅alkyl, phenyl, C₁-C₅alkyl (wherein wherein the phenyl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-

- 7 -

C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroarylC₁-C₅alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), phenoxyC₁-C₅alkyl (wherein wherein the phenyl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroaryloxyC₁-C₅alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), C₃-C₅haloalkenyl, C₃-C₈cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen or by nitro, or heteroaryl, or heteroaryl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro.

In particular, the latentiating group G is a group -C(X^a)-R^a or -C(X^b)-X^c-R^b, and the meanings of X^a, R^a, X^b, X^c and R^b are as defined above.

It is preferred that G is hydrogen, an alkali metal or alkaline earth metal, where hydrogen is especially preferred.

In a preferred group of compounds of the formula (I), X is O or S.

In another preferred group of compounds of the formula (I), X is S(O) or S(O)₂.

The invention relates also to the salts which the compounds of formula I are able to form with amines, alkali metal and alkaline earth metal bases or quaternary ammonium bases.

Among the alkali metal and alkaline earth metal hydroxides as salt formers, special mention should be made of the hydroxides of lithium, sodium, potassium, magnesium and calcium, but especially the hydroxides of sodium and potassium. The compounds of formula I according to the invention also include hydrates which may be formed during the salt formation.

Examples of amines suitable for ammonium salt formation include ammonia as well as primary, secondary and tertiary C₁-C₁₈alkylamines, C₁-C₄hydroxyalkylamines and C₂-C₄-alkoxyalkylamines, for example methylamine, ethylamine, n-propylamine, isopropylamine, the four butylamine isomers, n-amylamine, isoamylamine, hexylamine, heptylamine, octylamine, nonylamine, decylamine, pentadecylamine, hexadecylamine, heptadecylamine, octadecylamine, methylethylamine, methylisopropylamine, methylhexylamine, methylnonylamine, methylpentadecylamine, methyloctadecylamine, ethylbutylamine, ethylheptylamine,

ethyloctylamine, hexylheptylamine, hexyloctylamine, dimethylamine, diethylamine, di-n-propylamine, diisopropylamine, di-n-butylamine, di-n-amylamine, diisoamylamine, dihexylamine, diheptylamine, dioctylamine, ethanolamine, n-propanolamine, isopropanolamine, N,N-diethanolamine, N-ethylpropanolamine, N-butyethanolamine, allylamine, n-but-2-enylamine, n-pent-2-enylamine, 2,3-dimethylbut-2-enylamine, dibut-2-enylamine, n-hex-2-enylamine, propylenediamine, trimethylamine, triethylamine, tri-n-propylamine, triisopropylamine, tri-n-butylamine, triisobutylamine, tri-sec-butylamine, tri-n-amylamine, methoxyethylamine and ethoxyethylamine; heterocyclic amines, for example pyridine, quinoline, isoquinoline, morpholine, piperidine, pyrrolidine, indoline, quinuclidine and azepine; primary arylamines, for example anilines, methoxyanilines, ethoxyanilines, o-, m- and p-toluidines, phenylenediamines, benzidines, naphthylamines and o-, m- and p-chloroanilines; but especially triethylamine, isopropylamine and diisopropylamine.

Preferred quaternary ammonium bases suitable for salt formation correspond, for example, to the formula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ wherein R_a , R_b , R_c and R_d are each independently of the others C_1 - C_4 alkyl. Further suitable tetraalkylammonium bases with other anions can be obtained, for example, by anion exchange reactions.

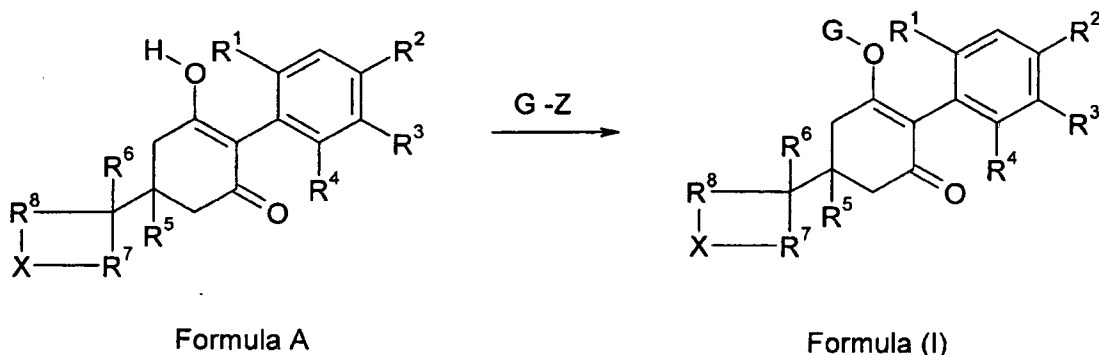
Depending on the nature of the substituents G , R^c , R^2 , R^3 and R^4 , compounds of formula I may exist in different isomeric forms. When G is hydrogen, for example, compounds of formula I may exist in different tautomeric forms. This invention covers all such isomers and tautomers and mixtures thereof in all proportions. Also, when substituents contain double bonds, cis- and trans-isomers can exist. These isomers, too, are within the scope of the claimed compounds of the Formula (I).

The compounds of Formula (I), wherein the substituents have the meanings assigned to them above, can be prepared by means of processes known *per se*, e.g. by treating compounds of Formula A with an alkylating, acylating, phosphorylating or sulfonylating agent.

A compound of Formula (I) wherein G is C_1 - C_8 alkyl, C_2 - C_8 haloalkyl, phenyl C_1 - C_8 alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 haloalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 haloalkoxy, C_1 - C_3 alkylthio, C_1 - C_3 alkylsufinyl, C_1 - C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroaryl C_1 - C_8 alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 haloalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 haloalkoxy, C_1 - C_3 alkylthio, C_1 - C_3 alkylsufinyl, C_1 - C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), C_3 - C_8 alkenyl, C_3 - C_8 haloalkenyl, C_3 - C_8 alkynyl, $C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$, $C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ or $CH_2-X^f-R^h$ where X^a , X^b , X^c , X^d , X^e , X^f , R^a , R^b , R^c ,

- 9 -

R^d , R^e , R^f , R^g and R^h are as defined above may be prepared by treating a compound of Formula (A), which is a compound of Formula (I) wherein G is H, with a reagent G-Z, wherein G-Z is alkylating agent such as an alkyl halide (the definition of alkyl halides includes simple C_1 - C_8 alkyl halides such as methyl iodide and ethyl iodide, substituted alkyl halides such as phenyl- C_1 - C_8 alkyl halides, chloromethyl alkyl ethers, $Cl-CH_2-X^f-R^h$, wherein X^f is oxygen, and chloromethyl alkyl sulfides $Cl-CH_2-X^f-R^h$, wherein X^f is sulfur), a C_1 - C_8 alkyl sulfonate, or a di- C_1 - C_8 -alkyl sulfate, or with a C_3 - C_8 alkenyl halide, or with a C_3 - C_8 alkynyl halide, or with an acylating agent such as a carboxylic acid, $HO-C(X^a)R^a$, wherein X^a is oxygen, an acid chloride, $Cl-C(X^a)R^a$, wherein X^a is oxygen, or acid anhydride, $[R^aC(X^a)]_2O$, wherein X^a is oxygen, or an isocyanate, $R^cN=C=O$, or a carbamoyl chloride, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (wherein X^d is oxygen and with the proviso that neither R^c or R^d is hydrogen), or a thiocarbamoyl chloride, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (wherein X^d is sulfur and with the proviso that neither R^c or R^d is hydrogen) or a chloroformate, $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$, (wherein X^b and X^c are oxygen), or a chlorothioformate $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (wherein X^b is oxygen and X^c is sulfur), or a chlorodithioformate $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$, (wherein X^b and X^c are sulfur), or an isothiocyanate, $R^cN=C=S$, or by sequential treatment with carbon disulfide and an alkylating agent, or with a phosphorylating agent such as a phosphoryl chloride, $Cl-P(X^e)(R^f)-R^g$ or with a sulfonylating agent such as a sulfonyl chloride $Cl-SO_2-R^e$, preferably in the presence of at least one equivalent of base.



The O-alkylation of cyclic 1,3-diones is known; suitable methods are described, for example, by T. Wheeler, US4436666. Alternative procedures have been reported by M. Pizzorno and S. Albonico, *Chem. Ind. (London)*, (1972), 425-426; H. Born *et al.*, *J. Chem. Soc.*, (1953), 1779-1782; M. G. Constantino *et al.*, *Synth. Commun.*, (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian *et al.*, *Synth. Commun.*, (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy *et al.*, *Chem. Letters*, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2004), 45, 7187-7188.

- 10 -

The O-acylation of cyclic 1,3-diones may be effected by procedures similar to those described, for example, by R. Haines, US4175135, and by T. Wheeler, US4422870, US4659372 and US4436666. Typically diones of formula (A) may be treated with an acylating agent preferably in the presence of at least one equivalent of a suitable base, and optionally in the presence of a suitable solvent. The base may be inorganic, such as an alkali metal carbonate or hydroxide, or a metal hydride, or an organic base such as a tertiary amine or metal alkoxide. Examples of suitable inorganic bases include sodium carbonate, sodium or potassium hydroxide, sodium hydride, and suitable organic bases include trialkylamines, such as trimethylamine and triethylamine, pyridines or other amine bases such as 1,4-diazobicyclo[2.2.2]-octane and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. Preferred bases include triethylamine and pyridine. Suitable solvents for this reaction are selected to be compatible with the reagents and include ethers such as tetrahydrofuran and 1,2-dimethoxyethane and halogenated solvents such as dichloromethane and chloroform. Certain bases, such as pyridine and triethylamine, may be employed successfully as both base and solvent. For cases where the acylating agent is a carboxylic acid, acylation is preferably effected in the presence of a known coupling agent such as 2-chloro-1-methylpyridinium iodide, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide, 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide and *N,N'*-carbodiimidazole, and optionally in the presence of a base such as triethylamine or pyridine in a suitable solvent such as tetrahydrofuran, dichloromethane or acetonitrile. Suitable procedures are described, for example, by W. Zhang and G. Pugh, *Tetrahedron Lett.*, (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe and T. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, (1999), 64 (19), 6984-6988 and K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127(24), 8872-8888.

Phosphorylation of cyclic 1,3-diones may be effected using a phosphoryl halide or thiophosphoryl halide and a base by procedures analogous to those described by L. Hodakowski, US4409153.

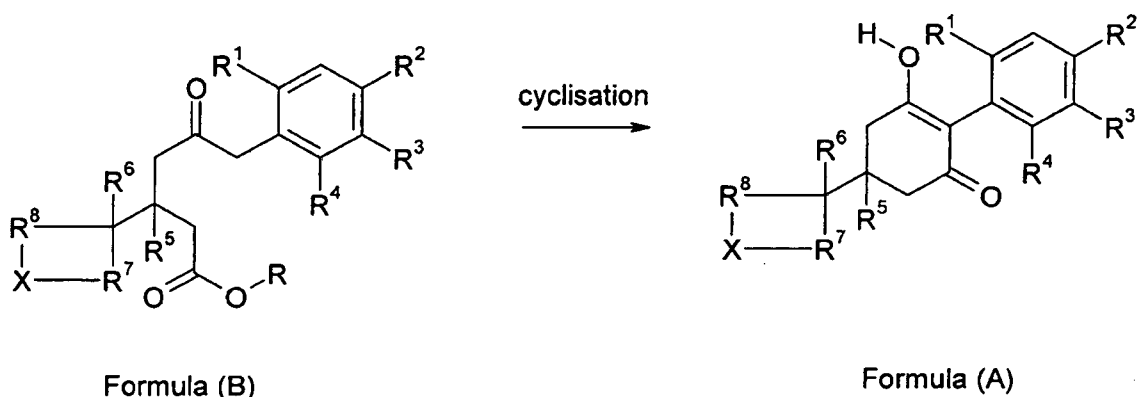
Sulfonylation of a compound of formula (A) may be achieved using an alkyl or aryl sulfonyl halide, preferably in the presence of at least one equivalent of base, for example by the procedure of C. Kowalski and K. Fields, *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 197-201.

Compounds of formula (A), wherein X is S(O) or X is S(O)₂ may be prepared from compounds of formula (A) wherein X is S by oxidation, according to known procedures, for

- 11 -

example by treatment with hydrogen peroxide, or a peracid such as peracetic acid or *meta*-chloroperbenzoic acid under known conditions.

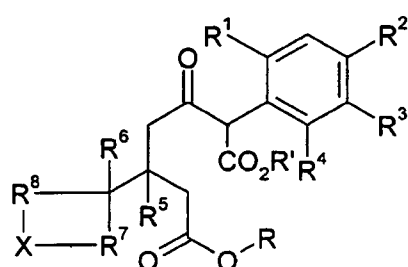
A compound of Formula (A) may be prepared by the cyclisation of a compound of Formula (B), wherein R is hydrogen or an alkyl group, preferably in the presence of an acid or base, and optionally in the presence of a suitable solvent, by analogous methods to those described by T. Wheeler, US4209532. The compounds of Formula (B) have been particularly designed as intermediates in the synthesis of the compounds of the Formula (I). A compound of Formula (B) wherein R is hydrogen may be cyclised under acidic conditions, preferably in the presence of a strong acid such as sulfuric acid, polyphosphoric acid or Eaton's reagent, optionally in the presence of a suitable solvent such as acetic acid, toluene or dichloromethane.



A compound of Formula (B) wherein R is alkyl (preferably methyl or ethyl), may be cyclised under acidic or basic conditions, preferably in the presence of at least one equivalent of a strong base such as potassium *tert*-butoxide, lithium diisopropylamide or sodium hydride and in a solvent such as tetrahydrofuran, dimethylsulfoxide or *N,N*-dimethylformamide.

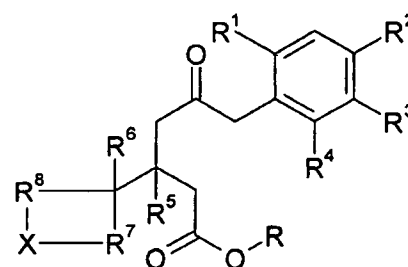
A compound of Formula (B), wherein R is H, may be prepared by saponification of a compound of Formula (C) wherein R' is alkyl (preferably methyl or ethyl), under standard conditions, followed by acidification of the reaction mixture to effect decarboxylation, by similar processes to those described, for example, by T. Wheeler, US4209532.

- 12 -



Formula (C)

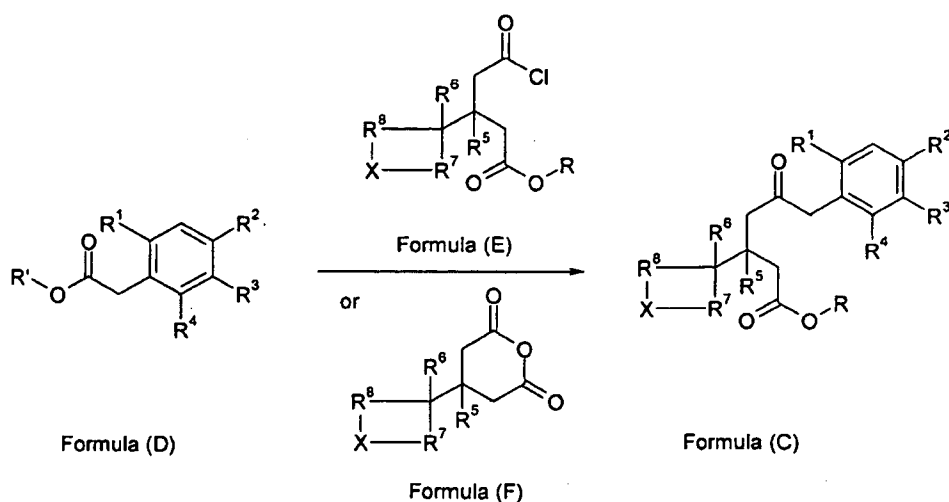
1. saponification
 2. decarboxylation



Formula (B)

A compound of Formula (B), wherein R is H, may be esterified to a compound of Formula (B), wherein R is alkyl, under known conditions, for example by heating with an alkyl alcohol, ROH, in the presence of an acid catalyst.

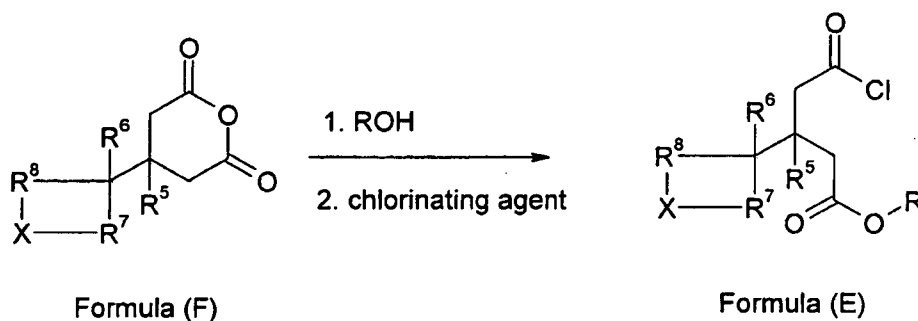
A compound of Formula (C), wherein R is alkyl, may be prepared by treating a compound of Formula (D) with a suitable carboxylic acid chloride of Formula (E) under basic conditions. Suitable bases include potassium *tert*-butoxide, sodium bis(trimethylsilyl)amide and lithium diisopropylamide and the reaction is preferably conducted in a suitable solvent (such as tetrahydrofuran or toluene) at a temperature of between -80 °C and 30 °C. Alternatively, a compound of Formula (C), wherein R is H, may be prepared by treating a compound of Formula (D) with a suitable base (such as potassium *tert*-butoxide, sodium bis(trimethylsilyl)amide and lithium diisopropylamide) in a suitable solvent (such as tetrahydrofuran or toluene) at a suitable temperature (between -80 °C and 30 °C) and reacting the resulting anion with a suitable anhydride of Formula (F):



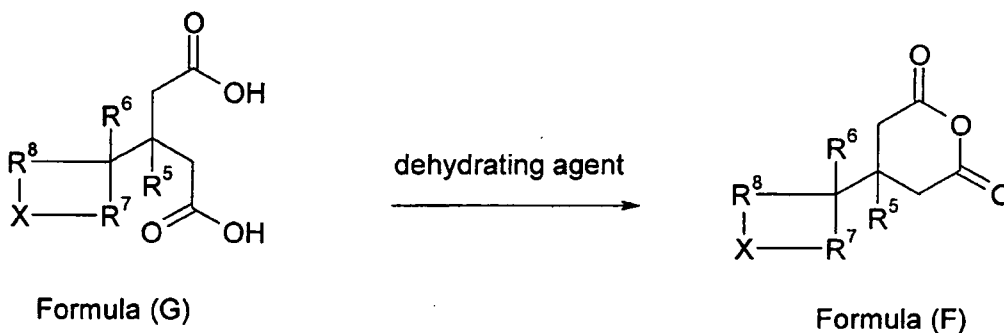
in the presence of a base

Compounds of Formula (D) are known compounds, or may be prepared from known compounds by known methods.

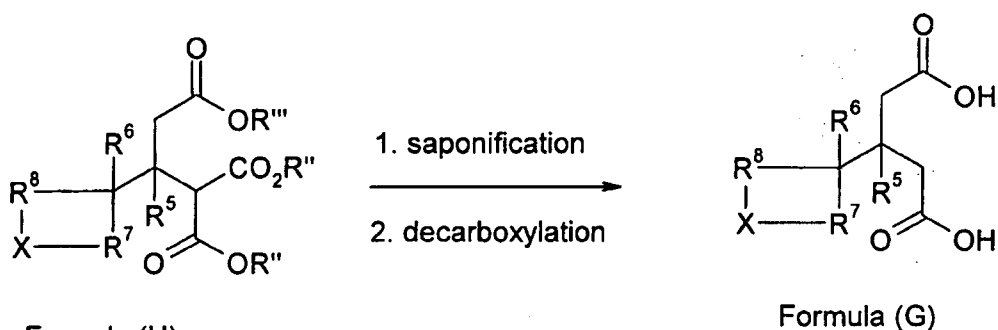
A compound of Formula (E) may be prepared from a compound of Formula (F) by treatment with an alkyl alcohol, R-OH, followed by treatment of the resulting acid with a chlorinating reagent such as oxalyl chloride or thionyl chloride under known conditions (see, for example, C. Rouvier, *Tetrahedron Lett.*, (1984), 25 (39), 4371; D. Walba and M. Wand, *Tetrahedron Lett.*, (1982), 23, 4995; J. Cason, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, (1955), 169).



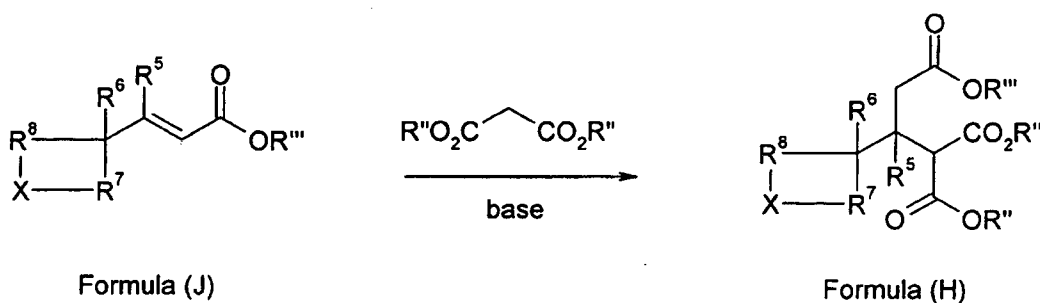
A compound of Formula (F) may be prepared by treating a compound of Formula (G) with a dehydrating agent such as an acid anhydride (as described, for example by J. Cason, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, (1963), 630). A preferred acid anhydride is acetic anhydride.



A compound of Formula (G) may be prepared by saponification of an ester of Formula (H), wherein R" and R''' are suitable alkyl groups followed by decarboxylation of resulting acid. Suitable alkyl groups are C₁-C₆ alkyl, especially methyl or ethyl. Suitable methods for effecting saponification are known, and include, for example, treating an ester of Formula (H) with an aqueous solution of a suitable base such as sodium hydroxide or potassium hydroxide, and acidifying the reaction mixture with an acid such as hydrochloric acid to promote decarboxylation.



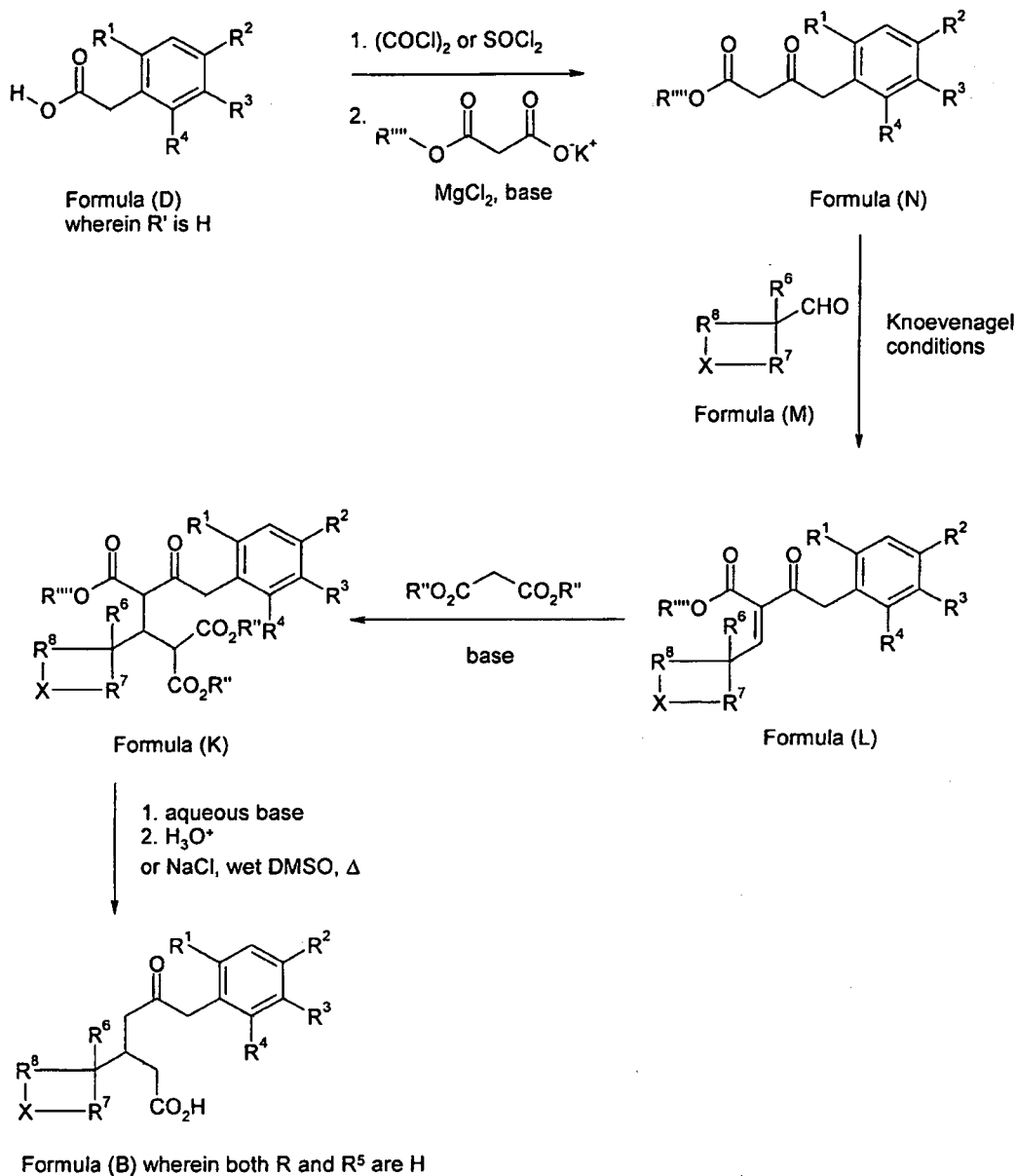
A compound of Formula (H) may be prepared by reacting a compound of Formula (J) with a dialkyl malonate, such as dimethyl malonate or diethyl malonate, under basic conditions. Preferred bases include sodium alkoxide bases such as sodium methoxide and sodium ethoxide, and the reaction is preferably carried out in a solvent such as methanol, ethanol or toluene.



Compounds of Formula (J) are known compounds, or may be prepared from known compounds by known methods.

A compound of Formula (B) wherein R and R⁵ are both H may also be prepared via the hydrolysis and decarboxylation of a compound of Formula (K), which in turn may be prepared by addition of a dialkyl malonate (preferably dimethyl malonate or diethyl malonate) to a compound of Formula (L) in the presence of a suitable base, such as sodium methoxide or sodium ethoxide in a suitable solvent such as methanol, ethanol or toluene. A compound of Formula (L) may be prepared by the Knoevenagel condensation of an aldehyde of Formula (M) with a β -ketoester of Formula (N), where R''' is alkyl, according to known procedures (see, for example, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, pp 835-841, John Wiley and Sons Inc. 1985). A compound of Formula (N) may be prepared from a compound of Formula (D), wherein R is H, through conversion to the corresponding acid chloride and subsequent reaction to give the β -ketoester of Formula (N) according to procedures described in the literature (see, for example, J. Wemple *et al.*, *Synthesis*, (1993), 290-292; J. Bowman, *J. Chem. Soc.*, (1950), 322).

- 15 -

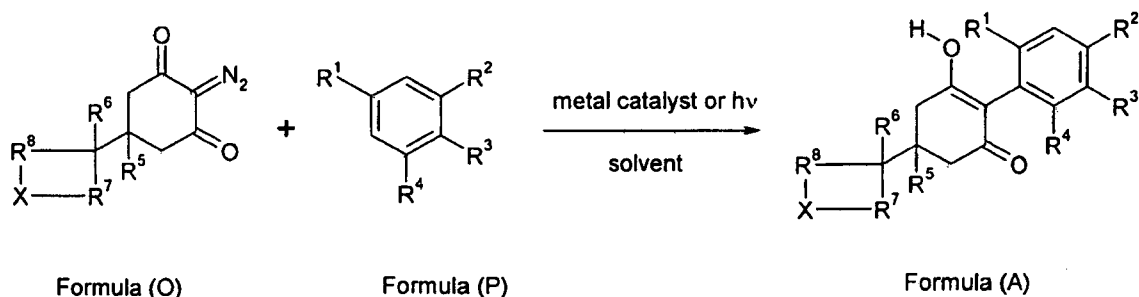


Compounds of Formula (M) are known compounds, or may be prepared from known compounds by known methods.

Additional compounds of Formula (A) may be prepared by reacting a 2-diazocyclohexane-1,3-dione of Formula (O) with a compound of Formula (P) under known conditions. Suitable procedures include the photosensitised decomposition of diazoketones (see, for example, T. Wheeler, J. Org. Chem., (1979), 44, 4906), or by using a suitable metal catalyst such as rhodium acetate, copper chloride or copper triflate in a suitable solvent under known conditions (see, for example, M. Oda *et al.*, Chem. Lett., (1987), 1263). Where compounds of Formula (P) are liquids at room temperature, these reactions may be effected in the absence of any solvent.

- 16 -

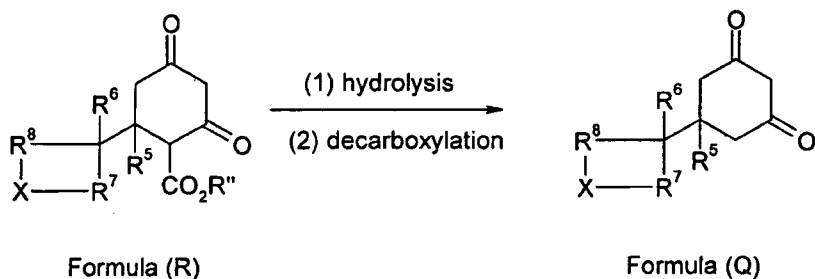
Compounds of Formula (P) are known, or may be prepared from known compounds by known methods.



A compound of Formula (O) may be prepared through treatment of a compound of Formula (Q) with a diazo transfer reagent such as a tosyl azide or a mesyl azide and a base, as described, for example, by T. Ye and M. McKerverey (Chem. Rev., (1994), 94, 1091-1160), by H. Stetter and K. Kiehs (Chem. Ber., (1965), 98, 1181) and by D. Taber *et al.* (J. Org. Chem., (1986), 51, 4077).

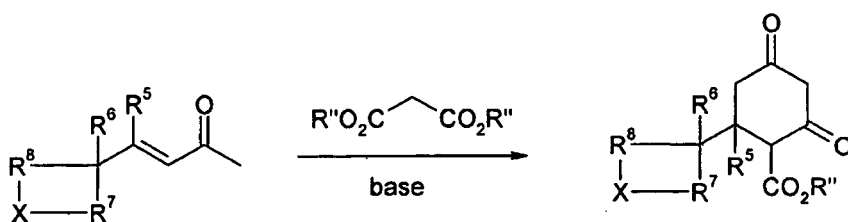


A compound of Formula (Q) may be prepared via the hydrolysis and decarboxylation of a compound of Formula (R), under known conditions. Preferably R'' is methyl or ethyl.



A compound of Formula (R) may be prepared by reacting a compound of Formula (S) with a dialkyl malonate under basic conditions. Preferably the dialkyl malonate is dimethyl malonate or diethyl malonate, the base is a metal alkoxide such as sodium methoxide or sodium ethoxide and the reaction is carried out in a suitable solvent such as methanol, ethanol or toluene.

- 17 -

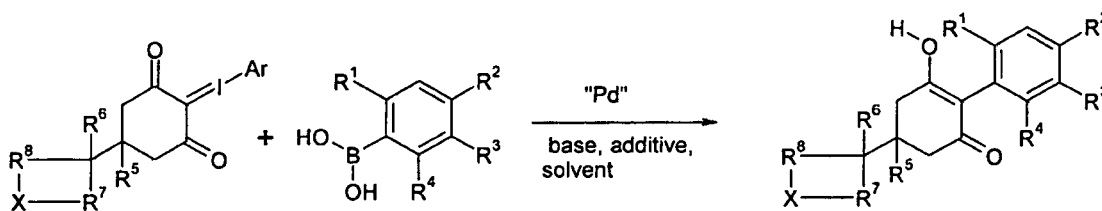


Formula (S)

Formula (R)

Compounds of Formula (S) are known, or may be prepared by known methods from known compounds.

Additional compounds of Formula (A) may be prepared by reacting an iodonium ylide of Formula (Z), wherein Ar is an optionally substituted phenyl group, and an aryl boronic acid of Formula (AA) in the presence of a suitable palladium catalyst, a base and in a suitable solvent.



Formula (Z)

Formula (AA)

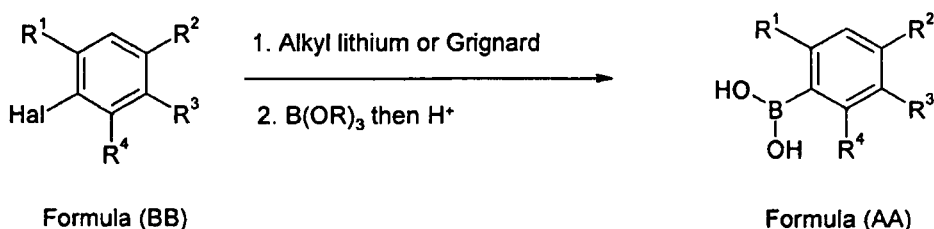
Formula (A)

Suitable palladium catalysts are generally palladium(II) or palladium(0) complexes, for example palladium(II) dihalides, palladium(II) acetate, palladium(II) sulfate, bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride, bis(tricyclopentylphosphine)palladium(II) dichloride, bis(tricyclohexylphosphine)palladium(II) dichloride, bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) or tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0). The palladium catalyst can also be prepared "*in situ*" from palladium(II) or palladium(0) compounds by complexing with the desired ligands, by, for example, combining the palladium(II) salt to be complexed, for example palladium(II) dichloride (PdCl_2) or palladium(II) acetate ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), together with the desired ligand, for example triphenylphosphine (PPh_3), tricyclopentylphosphine, tricyclohexylphosphine, 2-dicyclohexyl-phosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl or 2-dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl and the selected solvent, with a compound of Formula (Z), the arylboronic acid of Formula (AA), and a base. Also suitable are bidendate ligands, for example 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene or 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane. By heating the reaction medium, the palladium(II) complex or palladium(0) complex desired for the C-C coupling reaction is thus formed "*in situ*", and then initiates the C-C coupling reaction.

The palladium catalysts are used in an amount of from 0.001 to 50 mol %, preferably in an amount of from 0.1 to 15 mol %, based on the compound of Formula (Z). The reaction may also be carried out in the presence of other additives, such as tetralkylammonium salts, for example, tetrabutylammonium bromide. Preferably the palladium catalyst is palladium acetate, the base is lithium hydroxide and the solvent is aqueous 1,2-dimethoxyethane.

A compound of Formula (Z) may be prepared from a compound of Formula (Q) by treatment with a hypervalent iodine reagent such as a (diacetoxy)iodobenzene or an iodosylbenzene and a base such as aqueous sodium carbonate, lithium hydroxide or sodium hydroxide in a solvent such as water or an aqueous alcohol such as aqueous ethanol according to the procedures of K. Schank and C. Lick, *Synthesis*, (1983), 392, R. Moriarty *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 1375, or of Z. Yang *et al.*, *Org. Lett.*, (2002), 4 (19), 3333.

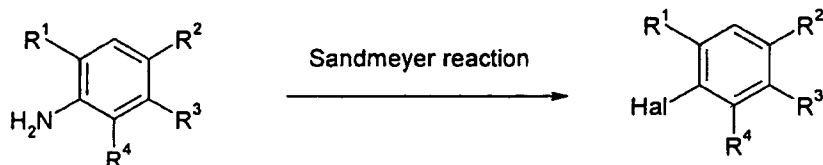
An aryl boronic acid of Formula (AA) may be prepared from an aryl halide of Formula (BB), wherein Hal is bromine or iodine, by known methods (see, for example, W. Thompson and J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 5237 and R. Hawkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 3053). For example, an aryl halide of Formula (BB) may be treated with an alkyl lithium or alkyl magnesium halide in a suitable solvent, preferably diethyl ether or tetrahydrofuran, at a temperature of between -80°C and 30°C , and the aryl magnesium or aryl lithium reagent obtained may then be reacted with a trialkyl borate (preferably trimethylborate) to give an aryl dialkylboronate which may be hydrolysed to the desired boronic acid of Formula (AA) under acidic conditions.



Alternatively a compound of Formula (BB) may be reacted with bis(pinacolato)diboron under known conditions (see, for example, N. Miyaura *et al.*, *J. Org. Chem.*, (1995), 60, 7508) and the resulting aryl boronate hydrolysed under acidic conditions to give a boronic acid of Formula (AA). Aryl halides of Formula (BB) may be prepared from anilines of Formula (CC) by known methods, for example the Sandmeyer reaction, *via* the corresponding diazonium salts.

- 19 -

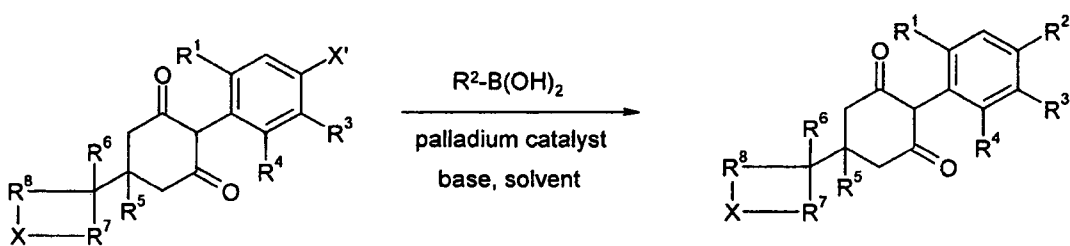
Anilines of Formula (CC) are known compounds, or may be made from known compounds, by known methods.



Formula (CC)

Formula (BB)

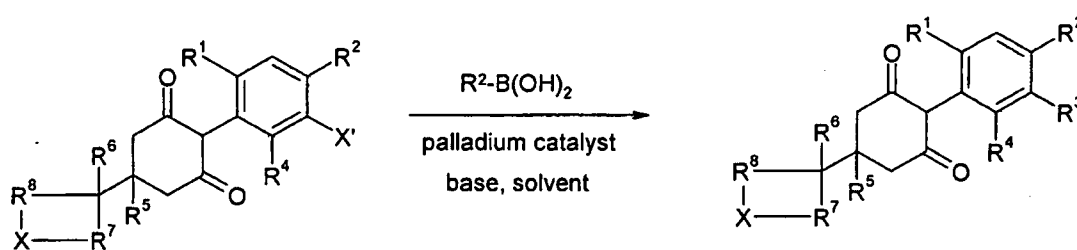
Additional compounds of Formula (A) wherein R^2 is optionally substituted aryl or heteroaryl may be prepared from compounds of Formula (DD) wherein X' is an atom or group suitable for cross-coupling with an aryl- or heteroaryl-boronic acid in the presence of a suitable palladium catalyst and a base under known conditions (see, for example F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, *Synthesis*, (2004), 15, 2419 and A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 653, 83). Suitable atoms and groups X' include triflates, and halogens, especially chlorine, bromine and iodine.



Formula (DD)

Formula (A)

Similarly, a compound of Formula (A) wherein R^3 is optionally substituted aryl or heteroaryl may be prepared from a compound of Formula (EE) wherein X' is as defined previously and a suitable aryl- or heteroaryl- boronic acid under similar palladium catalysed conditions.

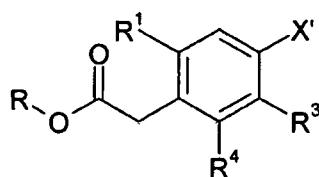


Formula (EE)

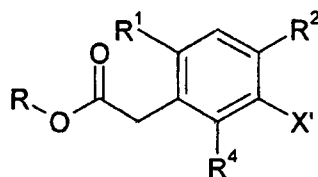
Formula (A)

Compounds of Formula (DD) and Formula (EE) may be prepared from Compounds of Formula (FF) and Formula (GG) respectively, by one or more of the procedures described previously.

- 20 -



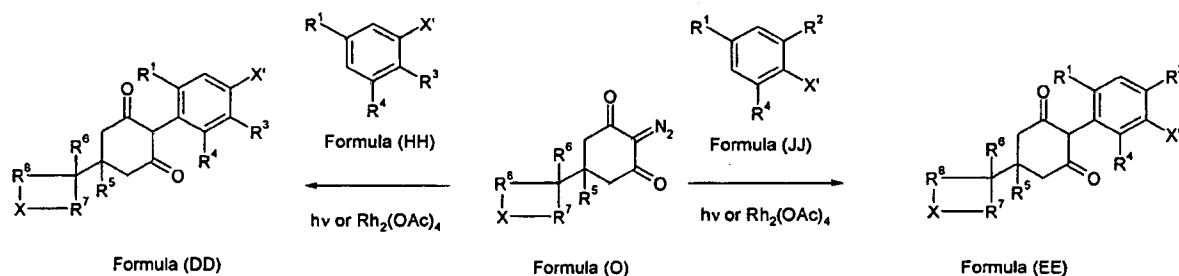
Formula (FF)



Formula (GG)

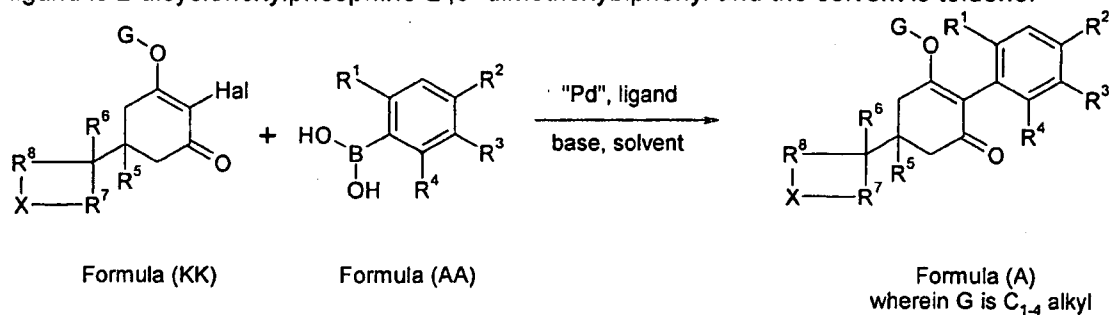
Compounds of Formula (FF) and Formula (GG) may be prepared from known compounds by known methods.

A compound of Formula (DD) may also be prepared by reacting a compound of Formula (O) with a compound of Formula (HH) under similar conditions to those described above for the conversion of a compound of Formula (O) to a compound of Formula (A).



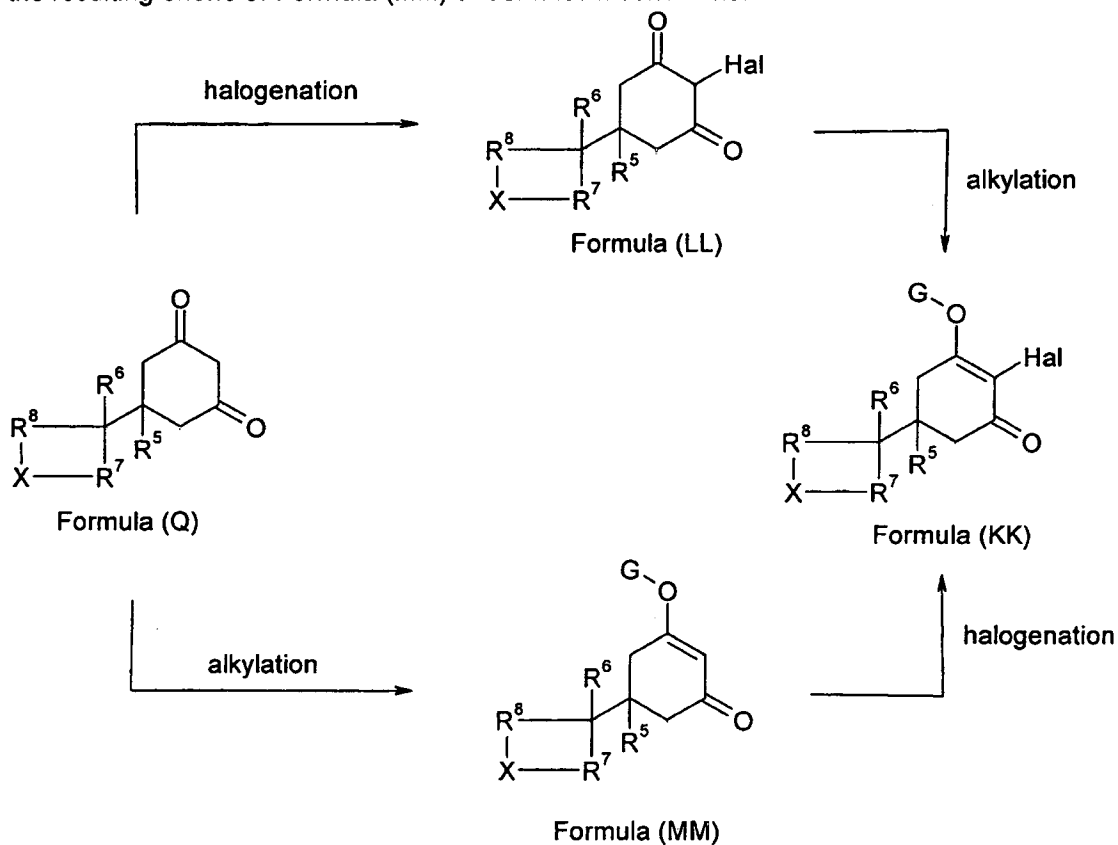
Similarly, a compound of Formula (EE) may be prepared from a compound of Formula (O) and a Compound of Formula (JJ) under similar conditions.

Additional compounds of Formula (I) wherein G is C₁₋₄ alkyl may be prepared by reacting a compound of Formula (KK), wherein G is C₁₋₄ alkyl and Hal is a halogen, preferably bromine or iodine, with an aryl boronic acid of Formula (AA) in the presence of a suitable palladium catalyst and a base and preferably in the presence of a suitable ligand, and in a suitable solvent. Preferably the palladium catalyst is palladium acetate, the base is potassium phosphate, the ligand is 2-dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl and the solvent is toluene.



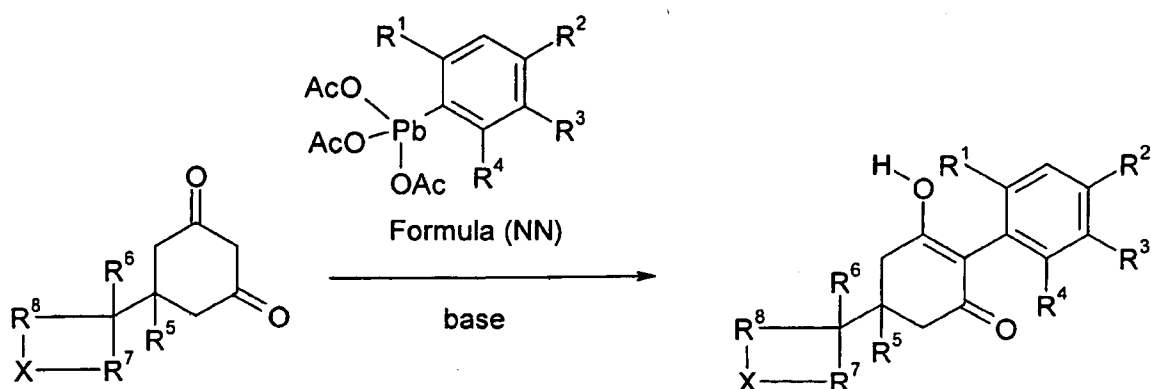
- 21 -

A compound of Formula (KK) may be prepared by halogenating a compound of Formula (Q), followed by alkylation of the resulting halide of Formula (LL) with a C₁₋₄ alkyl halide or tri-C₁₋₄-alkylorthoformate under known conditions, for example by the procedures of R. Shepherd and A. White, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 2153, and Y.-L. Lin *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.* 10 (2002), 685. Alternatively, a compound of Formula (KK) may be prepared by alkylating a compound of Formula (Q) with a C₁₋₄ alkyl halide or a tri-C₁₋₄-alkylorthoformate, and halogenating the resulting enone of Formula (MM) under known conditions.



A compound of Formula (I) wherein G is H may be prepared from a compound of Formula (I) wherein G is C₁₋₄ alkyl by hydrolysis, preferably in the presence of an acid catalyst such as hydrochloric acid and optionally in the presence of a suitable solvent such as tetrahydrofuran. Additional compounds of formula (A) may be prepared by reacting a compound of formula (Q) with an organolead reagent of formula (NN) under conditions described, for example, by J. Pinhey, *Pure and Appl. Chem.*, (1996), Vol. 68 (4), 819, and by M. Moloney *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2002), 43, 3407-3409.

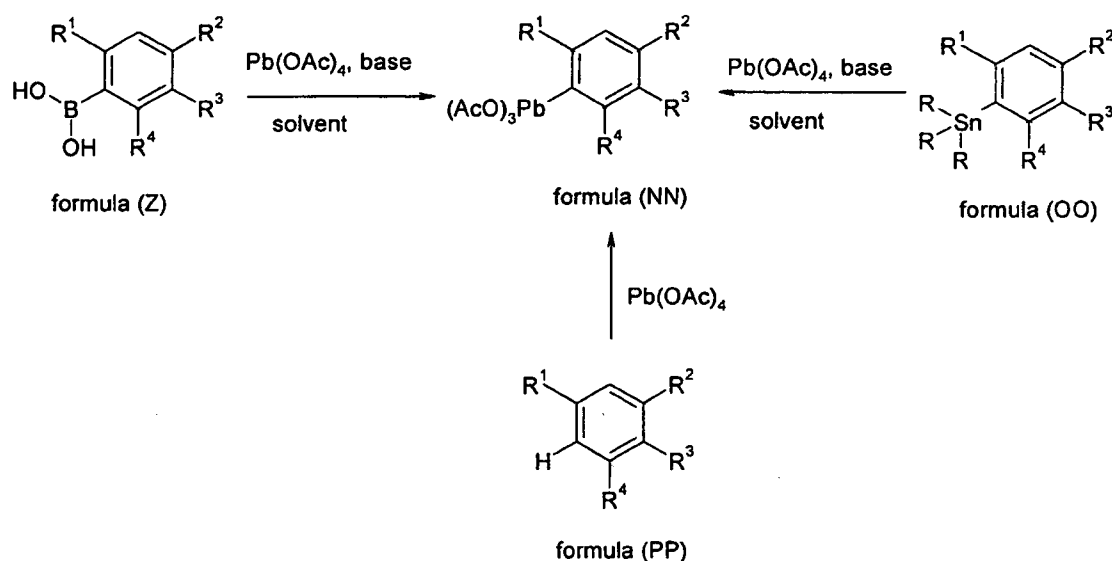
- 22 -



Formula (Q)

Formula (A)

The organolead reagent of formula (NN) may be prepared from a boronic acid of formula (Z) a stannane of formula (OO), wherein R is C₁-C₄ alkyl, or by direct plumbation of a compound of formula (PP) with lead tetraacetate according to known procedures.



Further compounds of formula (A) may be prepared by reacting a compound of formula (Q) with a suitable triarylbismuth compound under conditions described, for example, by A. Yu. Fedorov *et al.*, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., (2005), 54 (11), 2602, and by P. Koech and M. Krische, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126 (17), 5350 and references therein.

The compounds of Formula (I) according to the invention can be used as herbicides in unmodified form, as obtained in the synthesis, but they are generally formulated into herbicidal compositions in a variety of ways using formulation adjuvants, such as carriers, solvents and surface-active substances. The formulations can be in various physical forms, for example in the

form of dusting powders, gels, wettable powders, water-dispersible granules, water-dispersible tablets, effervescent compressed tablets, emulsifiable concentrates, microemulsifiable concentrates, oil-in-water emulsions, oil flowables, aqueous dispersions, oily dispersions, suspoemulsions, capsule suspensions, emulsifiable granules, soluble liquids, water-soluble concentrates (with water or a water-miscible organic solvent as carrier), impregnated polymer films or in other forms known, for example, from the Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. Such formulations can either be used directly or are diluted prior to use. Diluted formulations can be prepared, for example, with water, liquid fertilisers, micronutrients, biological organisms, oil or solvents.

The formulations can be prepared, for example, by mixing the active ingredient with formulation adjuvants in order to obtain compositions in the form of finely divided solids, granules, solutions, dispersions or emulsions. The active ingredients can also be formulated with other adjuvants, for example finely divided solids, mineral oils, vegetable oils, modified vegetable oils, organic solvents, water, surface-active substances or combinations thereof. The active ingredients can also be contained in very fine microcapsules consisting of a polymer. Microcapsules contain the active ingredients in a porous carrier. This enables the active ingredients to be released into their surroundings in controlled amounts (e.g. slow release). Microcapsules usually have a diameter of from 0.1 to 500 microns. They contain active ingredients in an amount of about from 25 to 95 % by weight of the capsule weight. The active ingredients can be present in the form of a monolithic solid, in the form of fine particles in solid or liquid dispersion or in the form of a suitable solution. The encapsulating membranes comprise, for example, natural and synthetic gums, cellulose, styrene-butadiene copolymers, polyacrylonitrile, polyacrylate, polyester, polyamides, polyureas, polyurethane or chemically modified polymers and starch xanthates or other polymers that are known to the person skilled in the art in this connection. Alternatively it is possible for very fine microcapsules to be formed wherein the active ingredient is present in the form of finely divided particles in a solid matrix of a base substance, but in that case the microcapsule is not encapsulated.

The formulation adjuvants suitable for the preparation of the compositions according to the invention are known *per se*. As liquid carriers there may be used: water, toluene, xylene, petroleum ether, vegetable oils, acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, acid anhydrides, acetonitrile, acetophenone, amyl acetate, 2-butanone, butylenes carbonate, chlorobenzene, cyclohexane, cyclohexanol, alkyl esters of acetic acid, diacetone alcohol, 1,2-dichloropropane, diethanolamine, p-diethylbenzene, diethylene glycol, diethylene glycol abietate, diethylene glycol butyl ether, diethylene glycol ethyl ether, diethylene glycol methyl ether, N,N-dimethylformamide,

dimethyl sulfoxide, 1,4-dioxane, dipropylene glycol, dipropylene glycol methyl ether, dipropylene glycol dibenzoate, diproxitol, alkylpyrrolidone, ethyl acetate, 2-ethyl hexanol, ethylene carbonate, 1,1,1-trichloroethane, 2-heptanone, alpha-pinene, d-limonene, ethyl lactate, ethylene glycol, ethylene glycol butyl ether, ethylene glycol methyl ether, gamma-butyrolactone, glycerol, glycerol acetate, glycerol diacetate, glycerol triacetate, hexadecane, hexylene glycol, isoamyl acetate, isobornyl acetate, isooctane, isophorone, isopropylbenzene, isopropyl myristate, lactic acid, laurylamine, mesityl oxide, methoxypropanol, methyl isoamyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl laurate, methyl octanoate, methyl oleate, methylene chloride, m-xylene, n-hexane, n-octylamine, octadecanoic acid, octylamine acetate, oleic acid, oleylamine, o-xylene, phenol, polyethylene glycol (PEG 400), propionic acid, propyl lactate, propylene carbonate, propylene glycol, propylene glycol methyl ether, p-xylene, toluene, triethyl phosphate, triethylene glycol, xylenesulfonic acid, paraffin, mineral oil, trichloroethylene, perchloroethylene, ethyl acetate, amyl acetate, butyl acetate, propylene glycol methyl ether, diethylene glycol methyl ether, methanol, ethanol, isopropanol, and higher molecular weight alcohols, such as amyl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, hexanol, octanol, ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, N-methyl-2-pyrrolidone and the like. Water is generally the carrier of choice for the dilution of the concentrates. Suitable solid carriers are, for example, talc, titanium dioxide, pyrophyllite clay, silica, attapulgite clay, kieselguhr, limestone, calcium carbonate, bentonite, calcium montmorillonite, cottonseed husks, wheatmeal, soybean flour, pumice, wood flour, ground walnut shells, lignin and similar materials, as described, for example, in CFR 180.1001. (c) & (d).

A large number of surface-active substances can advantageously be used both in solid and in liquid formulations, especially in those formulations which can be diluted with a carrier prior to use. Surface-active substances may be anionic, cationic, non-ionic or polymeric and they may be used as emulsifying, wetting or suspending agents or for other purposes. Typical surface-active substances include, for example, salts of alkyl sulfates, such as diethanolammonium lauryl sulfate; salts of alkylarylsulfonates, such as calcium dodecylbenzenesulfonate; alkylphenol-alkylene oxide addition products, such as nonylphenol ethoxylate; alcohol-alkylene oxide addition products, such as tridecyl alcohol ethoxylate; soaps, such as sodium stearate; salts of alkylnaphthalenesulfonates, such as sodium dibutylnaphthalenesulfonate; dialkyl esters of sulfosuccinate salts, such as sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate; sorbitol esters, such as sorbitol oleate; quaternary amines, such as lauryl trimethylammonium chloride, polyethylene glycol esters of fatty acids, such as polyethylene glycol stearate; block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide; and salts of mono- and di-alkyl phosphate esters; and also further substances described e.g. in "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Further adjuvants which can usually be used in pesticidal formulations include crystallisation inhibitors, viscosity-modifying substances, suspending agents, dyes, anti-oxidants, foaming agents, light absorbers, mixing aids, anti-foams, complexing agents, neutralising or pH-modifying substances and buffers, corrosion-inhibitors, fragrances, wetting agents, absorption improvers, micronutrients, plasticisers, glidants, lubricants, dispersants, thickeners, anti-freezes, microbiocides, and also liquid and solid fertilisers.

The formulations may also comprise additional active substances, for example further herbicides, herbicide safeners, plant growth regulators, fungicides or insecticides.

The compositions according to the invention can additionally include an additive comprising an oil of vegetable or animal origin, a mineral oil, alkyl esters of such oils or mixtures of such oils and oil derivatives. The amount of oil additive used in the composition according to the invention is generally from 0.01 to 10 %, based on the spray mixture. For example, the oil additive can be added to the spray tank in the desired concentration after the spray mixture has been prepared. Preferred oil additives comprise mineral oils or an oil of vegetable origin, for example rapeseed oil, olive oil or sunflower oil, emulsified vegetable oil, such as AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), alkyl esters of oils of vegetable origin, for example the methyl derivatives, or an oil of animal origin, such as fish oil or beef tallow. A preferred additive contains, for example, as active components essentially 80 % by weight alkyl esters of fish oils and 15 % by weight methylated rapeseed oil, and also 5 % by weight of customary emulsifiers and pH modifiers. Especially preferred oil additives comprise alkyl esters of C₈-C₂₂ fatty acids, especially the methyl derivatives of C₁₂-C₁₈ fatty acids, for example the methyl esters of lauric acid, palmitic acid and oleic acid, being important. Those esters are known as methyl laurate (CAS-111-82-0), methyl palmitate (CAS-112-39-0) and methyl oleate (CAS-112-62-9). A preferred fatty acid methyl ester derivative is Emery® 2230 and 2231 (Cognis GmbH). Those and other oil derivatives are also known from the Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000.

The application and action of the oil additives can be further improved by combining them with surface-active substances, such as non-ionic, anionic or cationic surfactants. Examples of suitable anionic, non-ionic and cationic surfactants are listed on pages 7 and 8 of WO 97/34485. Preferred surface-active substances are anionic surfactants of the dodecylbenzylsulfonate type, especially the calcium salts thereof, and also non-ionic surfactants of the fatty alcohol ethoxylate type. Special preference is given to ethoxylated C₁₂-C₂₂ fatty alcohols having a degree of

ethoxylation of from 5 to 40. Examples of commercially available surfactants are the Genapol types (Clariant AG). Also preferred are silicone surfactants, especially polyalkyl-oxide-modified heptamethyltrisiloxanes, which are commercially available e.g. as Silwet L-77®, and also perfluorinated surfactants. The concentration of surface-active substances in relation to the total additive is generally from 1 to 30 % by weight. Examples of oil additives that consist of mixtures of oils or mineral oils or derivatives thereof with surfactants are Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) and Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

The said surface-active substances may also be used in the formulations alone, that is to say without oil additives.

Furthermore, the addition of an organic solvent to the oil additive/surfactant mixture can contribute to a further enhancement of action. Suitable solvents are, for example, Solvesso® (ESSO) and Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). The concentration of such solvents can be from 10 to 80 % by weight of the total weight. Such oil additives, which may be in admixture with solvents, are described, for example, in US-A-4 834 908. A commercially available oil additive disclosed therein is known by the name MERGE® (BASF Corporation). A further oil additive that is preferred according to the invention is SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada.)

In addition to the oil additives listed above, in order to enhance the activity of the compositions according to the invention it is also possible for formulations of alkylpyrrolidones, (e.g. Agrimax®) to be added to the spray mixture. Formulations of synthetic latices, such as, for example, polyacrylamide, polyvinyl compounds or poly-1-p-menthene (e.g. Bond®, Courier® or Emerald®) can also be used. Solutions that contain propionic acid, for example Eurogkem Pen-e-trate®, can also be mixed into the spray mixture as activity-enhancing agents.

The herbicidal formulations generally contain from 0.1 to 99 % by weight, especially from 0.1 to 95 % by weight, of a compound of formula I and from 1 to 99.9 % by weight of a formulation adjuvant, which preferably includes from 0 to 25 % by weight of a surface-active substance. Whereas commercial products will preferably be formulated as concentrates, the end user will normally employ dilute formulations.

The rate of application of the compounds of formula I may vary within wide limits and depends upon the nature of the soil, the method of application (pre- or post-emergence; seed dressing; application to the seed furrow; no tillage application etc.), the crop plant, the weed or grass to be controlled, the prevailing climatic conditions, and other factors governed by the method of

application, the time of application and the target crop. The compounds of formula I according to the invention are generally applied at a rate of 1 to 4000 g / ha, especially from 5 to 1000 g/ha.

Preferred formulations have especially the following compositions:

(% = percent by weight):

Emulsifiable concentrates:

active ingredient:	1 to 95 %, preferably 60 to 90 %
surface-active agent:	1 to 30 %, preferably 5 to 20 %
liquid carrier:	1 to 80 %, preferably 1 to 35 %

Dusts:

active ingredient:	0.1 to 10 %, preferably 0.1 to 5 %
solid carrier:	99.9 to 90 %, preferably 99.9 to 99 %

Suspension concentrates:

active ingredient:	5 to 75 %, preferably 10 to 50 %
water:	94 to 24 %, preferably 88 to 30 %
surface-active agent:	1 to 40 %, preferably 2 to 30 %

Wettable powders:

active ingredient:	0.5 to 90 %, preferably 1 to 80 %
surface-active agent:	0.5 to 20 %, preferably 1 to 15 %
solid carrier:	5 to 95 %, preferably 15 to 90 %

Granules:

active ingredient:	0.1 to 30 %, preferably 0.1 to 15 %
solid carrier:	99.5 to 70 %, preferably 97 to 85 %

The following Examples further illustrate, but do not limit, the invention.

<u>F1. Emulsifiable concentrates</u>	a)	b)	c)	d)
active ingredient	5 %	10 %	25 %	50 %
calcium dodecylbenzene-sulfonate	6 %	8 %	6 %	8 %
castor oil polyglycol ether (36 mol of ethylene oxide)	4 %	-	4 %	4 %
octylphenol polyglycol ether (7-8 mol of ethylene oxide)	-	4 %	-	2 %
NMP	-	-	10 %	20 %
arom. hydrocarbon	85 %	78 %	55 %	16 %

- 28 -

mixture C₉-C₁₂

Emulsions of any desired concentration can be prepared from such concentrates by dilution with water.

<u>F2. Solutions</u>	a)	b)	c)	d)
active ingredient	5 %	10 %	50 %	90 %
1-methoxy-3-(3-methoxy-propoxy)-propane	-	20 %	20 %	-
polyethylene glycol MW 400	20 %	10 %	-	-
NMP	-	-	30 %	10 %
arom. hydrocarbon	75 %	60 %	-	-

mixture C₉-C₁₂

The solutions are suitable for application in the form of microdrops.

<u>F3. Wettable powders</u>	a)	b)	c)	d)
active ingredient	5 %	25 %	50 %	80 %
sodium lignosulfonate	4 %	-	3 %	-
sodium lauryl sulfate	2 %	3 %	-	4 %
sodium diisobutyl-naphthalene-sulfonate	-	6 %	5 %	6 %
octylphenol polyglycol ether (7-8 mol of ethylene oxide)	-	1 %	2 %	-
highly disperse silicic acid	1 %	3 %	5 %	10 %
kaolin	88 %	62 %	35 %	-

The active ingredient is thoroughly mixed with the adjuvants and the mixture is thoroughly ground in a suitable mill, yielding wettable powders which can be diluted with water to give suspensions of any desired concentration.

<u>F4. Coated granules</u>	a)	b)	c)
active ingredient	0.1 %	5 %	15 %
highly disperse silicic acid	0.9 %	2 %	2 %
inorg. carrier	99.0 %	93 %	83 %

(diameter 0.1 - 1 mm)

e.g. CaCO₃ or SiO₂

The active ingredient is dissolved in methylene chloride, the solution is sprayed onto the carrier and the solvent is subsequently evaporated off *in vacuo*.

<u>F5. Coated granules</u>	a)	b)	c)
active ingredient	0.1 %	5 %	15 %
polyethylene glycol MW 200	1.0 %	2 %	3 %

- 29 -

highly disperse silicic acid	0.9 %	1 %	2 %
inorg. carrier	98.0 %	92 %	80 %
(diameter 0.1 - 1 mm)			
e.g. CaCO ₃ or SiO ₂			

The finely ground active ingredient is applied uniformly, in a mixer, to the carrier moistened with polyethylene glycol. Non-dusty coated granules are obtained in this manner.

F6. Extruder granules	a)	b)	c)	d)
active ingredient	0.1 %	3 %	5 %	15 %
sodium lignosulfonate	1.5 %	2 %	3 %	4 %
carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

The active ingredient is mixed and ground with the adjuvants and the mixture is moistened with water. The resulting mixture is extruded and then dried in a stream of air.

F7. Dusts	a)	b)	c)
active ingredient	0.1 %	1 %	5 %
talcum	39.9 %	49 %	35 %
kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Ready-to-use dusts are obtained by mixing the active ingredient with the carriers and grinding the mixture in a suitable mill.

F8. Suspension concentrates	a)	b)	c)	d)
active ingredient	3 %	10 %	25 %	50 %
ethylene glycol	5 %	5 %	5 %	5 %
nonylphenol polyglycol ether	-	1 %	2 %	-
(15 mol of ethylene oxide)				
sodium lignosulfonate	3 %	3 %	4 %	5 %
carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37 % aqueous formaldehyde solution	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
silicone oil emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
water	87 %	79 %	62 %	38 %

The finely ground active ingredient is intimately mixed with the adjuvants, yielding a suspension concentrate from which suspensions of any desired concentration can be prepared by dilution with water.

- 30 -

The invention relates also to a method for the selective control of grasses and weeds in crops of useful plants, which comprises treating the useful plants or the area under cultivation or the locus thereof with a compound of formula I.

Crops of useful plants in which the compositions according to the invention can be used include especially cereals, cotton, soybeans, sugar beet, sugar cane, plantation crops, rape, maize and rice, and for non-selective weed control. The term "crops" is to be understood as also including crops that have been rendered tolerant to herbicides or classes of herbicides (for example ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCase and HPPD inhibitors) as a result of conventional methods of breeding or genetic engineering. An example of a crop that has been rendered tolerant e.g. to imidazolinones, such as imazamox, by conventional methods of breeding is Clearfield® summer rape (Canola). Examples of crops that have been rendered tolerant to herbicides by genetic engineering methods include e.g. glyphosate- and glufosinate-resistant maize varieties commercially available under the trade names RoundupReady® and LibertyLink®. The weeds to be controlled may be both monocotyledonous and dicotyledonous weeds, such as, for example, Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola and Veronica.

Crops are also to be understood as being those which have been rendered resistant to harmful insects by genetic engineering methods, for example Bt maize (resistant to European corn borer), Bt cotton (resistant to cotton boll weevil) and also Bt potatoes (resistant to Colorado beetle). Examples of Bt maize are the Bt-176 maize hybrids of NK® (Syngenta Seeds). The Bt toxin is a protein that is formed naturally by *Bacillus thuringiensis* soil bacteria. Examples of toxins and transgenic plants able to synthesise such toxins are described in EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 and EP-A-427 529. Examples of transgenic plants that contain one or more genes which code for an insecticidal resistance and express one or more toxins are KnockOut® (maize), Yield Gard® (maize), NuCOTIN33B® (cotton), Bollgard® (cotton), NewLeaf® (potatoes), NatureGard® and Protexcta®. Plant crops and their seed material can be resistant to herbicides and at the same time also to insect feeding ("stacked" transgenic events). Seed can, for example, have the ability to express an insecticidally active Cry3 protein and at the same time be glyphosate-tolerant. The term "crops" is to be understood as also including crops obtained as a result of conventional methods of breeding or genetic engineering which contain so-called output traits (e.g. improved flavour, storage stability, nutritional content).

Areas under cultivation are to be understood as including land where the crop plants are already growing as well as land intended for the cultivation of those crop plants.

The compounds of Formula (I) according to the invention can also be used in combination with one or more other herbicides. In particular, the following mixtures of the compound of Formula (I) are important. Preferably, the compound of the Formula (I) is a compound listed in Tables 1 to 35 below:

compound of Formula (I) + acetochlor, compound of Formula (I) + acifluorfen, compound of Formula (I) + acifluorfen-sodium, compound of Formula (I) + aclonifen, compound of Formula (I) + acrolein, compound of Formula (I) + alachlor, compound of Formula (I) + alloxymid, compound of Formula (I) + allyl alcohol, compound of Formula (I) + ametryn, compound of Formula (I) + amicarbazone, compound of Formula (I) + amidosulfuron, compound of Formula (I) + aminopyralid, compound of Formula (I) + amitrole, compound of Formula (I) + ammonium sulfamate, compound of Formula (I) + anilofos, compound of Formula (I) + asulam, compound of Formula (I) + atraton, compound of Formula (I) + atrazine, compound of Formula (I) + azimsulfuron, compound of Formula (I) + BCPC, compound of Formula (I) + beflubutamid, compound of Formula (I) + benazolin, compound of Formula (I) + benfluralin, compound of Formula (I) + benfuresate, compound of Formula (I) + bensulfuron, compound of Formula (I) + bensulfuron-methyl, compound of Formula (I) + bensulide, compound of Formula (I) + bentazone, compound of Formula (I) + benzfendizone, compound of Formula (I) + benzobicyclon, compound of Formula (I) + benzofenap, compound of Formula (I) + bifenox, compound of Formula (I) + bilanafos, compound of Formula (I) + bispyribac, compound of Formula (I) + bispyribac-sodium, compound of Formula (I) + borax, compound of Formula (I) + bromacil, compound of Formula (I) + bromobutide, compound of Formula (I) + bromoxynil, compound of Formula (I) + butachlor, compound of Formula (I) + butafenacil, compound of Formula (I) + butamifos, compound of Formula (I) + butralin, compound of Formula (I) + butroxydim, compound of Formula (I) + butylate, compound of Formula (I) + cacodylic acid, compound of Formula (I) + calcium chlorate, compound of Formula (I) + cafenstrole, compound of Formula (I) + carbetamide, compound of Formula (I) + carfentrazone, compound of Formula (I) + carfentrazone-ethyl, compound of Formula (I) + CDEA, compound of Formula (I) + CEPC, compound of Formula (I) + chlorflurenol, compound of Formula (I) + chlorflurenol-methyl, compound of Formula (I) + chloridazon, compound of Formula (I) + chlorimuron, compound of Formula (I) + chlorimuron-ethyl, compound of Formula (I) + chloroacetic acid, compound of Formula (I) + chlorotoluron, compound of Formula (I) + chlorpropham, compound of Formula (I) + chlorsulfuron, compound of Formula (I) + chlorthal, compound of Formula (I) + chlorthal-dimethyl,

compound of Formula (I) + cinidon-ethyl, compound of Formula (I) + cinmethylin, compound of Formula (I) + cinosulfuron, compound of Formula (I) + cisanilide, compound of Formula (I) + clethodim, compound of Formula (I) + clodinafop, compound of Formula (I) + clodinafop-propargyl, compound of Formula (I) + clomazone, compound of Formula (I) + clomeprop, compound of Formula (I) + clopyralid, compound of Formula (I) + cloransulam, compound of Formula (I) + cloransulam-methyl, compound of Formula (I) + CMA, compound of Formula (I) + 4-CPB, compound of Formula (I) + CPMF, compound of Formula (I) + 4-CPP, compound of Formula (I) + CPPC, compound of Formula (I) + cresol, compound of Formula (I) + cumyluron, compound of Formula (I) + cyanamide, compound of Formula (I) + cyanazine, compound of Formula (I) + cycloate, compound of Formula (I) + cyclosulfamuron, compound of Formula (I) + cycloxydim, compound of Formula (I) + cyhalofop, compound of Formula (I) + cyhalofop-butyl, compound of Formula (I) + 2,4-D, compound of Formula (I) + 3,4-DA, compound of Formula (I) + daimuron, compound of Formula (I) + dalapon, compound of Formula (I) + dazomet, compound of Formula (I) + 2,4-DB, compound of Formula (I) + 3,4-DB, compound of Formula (I) + 2,4-DEB, compound of Formula (I) + desmedipham, compound of Formula (I) + dicamba, compound of Formula (I) + dichlobenil, compound of Formula (I) + ortho-dichlorobenzene, compound of Formula (I) + para-dichlorobenzene, compound of Formula (I) + dichlorprop, compound of Formula (I) + dichlorprop-P, compound of Formula (I) + diclofop, compound of Formula (I) + diclofop-methyl, compound of Formula (I) + diclosulam, compound of Formula (I) + difenzoquat, compound of Formula (I) + difenzoquat metilsulfate, compound of Formula (I) + diflufenican, compound of Formula (I) + diflufenzopyr, compound of Formula (I) + dimefuron, compound of Formula (I) + dimepiperate, compound of Formula (I) + dimethachlor, compound of Formula (I) + dimethametryn, compound of Formula (I) + dimethenamid, compound of Formula (I) + dimethenamid-P, compound of Formula (I) + dimethipin, compound of Formula (I) + dimethylarsinic acid, compound of Formula (I) + dinitramine, compound of Formula (I) + dinoterb, compound of Formula (I) + diphenamid, compound of Formula (I) + diquat, compound of Formula (I) + diquat dibromide, compound of Formula (I) + dithiopyr, compound of Formula (I) + diuron, compound of Formula (I) + DNOC, compound of Formula (I) + 3,4-DP, compound of Formula (I) + DSMA, compound of Formula (I) + EBEP, compound of Formula (I) + endothal, compound of Formula (I) + EPTC, compound of Formula (I) + esprocarb, compound of Formula (I) + ethalfluralin, compound of Formula (I) + ethametsulfuron, compound of Formula (I) + ethametsulfuron-methyl, compound of Formula (I) + ethofumesate, compound of Formula (I) + ethoxyfen, compound of Formula (I) + ethoxysulfuron, compound of Formula (I) + etobenzanid, compound of Formula (I) + fenoxaprop-P, compound of Formula (I) + fenoxaprop-P-ethyl, compound of Formula (I) + fentrazamide, compound of Formula (I) + ferrous sulfate, compound of Formula (I) + flamprop-M, compound of Formula (I) + flazasulfuron, compound of Formula (I) +

florasulam, compound of Formula (I) + fluazifop, compound of Formula (I) + fluazifop-butyl, compound of Formula (I) + fluazifop-P, compound of Formula (I) + fluazifop-P-butyl, compound of Formula (I) + flucarbazone, compound of Formula (I) + flucarbazone-sodium, compound of Formula (I) + flucetosulfuron, compound of Formula (I) + fluchloralin, compound of Formula (I) + flufenacet, compound of Formula (I) + flufenpyr, compound of Formula (I) + flufenpyr-ethyl, compound of Formula (I) + flumetsulam, compound of Formula (I) + flumiclorac, compound of Formula (I) + flumiclorac-pentyl, compound of Formula (I) + flumioxazin, compound of Formula (I) + fluometuron, compound of Formula (I) + fluoroglycofen, compound of Formula (I) + fluoroglycofen-ethyl, compound of Formula (I) + flupropanate, compound of Formula (I) + flupyrsulfuron, compound of Formula (I) + flupyrsulfuron-methyl-sodium, compound of Formula (I) + flurenol, compound of Formula (I) + fluridone, compound of Formula (I) + flurochloridone, compound of Formula (I) + fluroxypyr, compound of Formula (I) + flurtamone, compound of Formula (I) + fluthiacet, compound of Formula (I) + fluthiacet-methyl, compound of Formula (I) + fomesafen, compound of Formula (I) + foramsulfuron, compound of Formula (I) + fosamine, compound of Formula (I) + glufosinate, compound of Formula (I) + glufosinate-ammonium, compound of Formula (I) + glyphosate, compound of Formula (I) + halosulfuron, compound of Formula (I) + halosulfuron-methyl, compound of Formula (I) + haloxyfop, compound of Formula (I) + haloxyfop-P, compound of Formula (I) + HC-252, compound of Formula (I) + hexazinone, compound of Formula (I) + imazamethabenz, compound of Formula (I) + imazamethabenz-methyl, compound of Formula (I) + imazamox, compound of Formula (I) + imazapic, compound of Formula (I) + imazapyr, compound of Formula (I) + imazaquin, compound of Formula (I) + imazethapyr, compound of Formula (I) + imazosulfuron, compound of Formula (I) + indanofan, compound of Formula (I) + iodomethane, compound of Formula (I) + iodosulfuron, compound of Formula (I) + iodosulfuron-methyl-sodium, compound of Formula (I) + ioxynil, compound of Formula (I) + isoproturon, compound of Formula (I) + isouron, compound of Formula (I) + isoxaben, compound of Formula (I) + isoxachlortole, compound of Formula (I) + isoxaflutole, compound of Formula (I) + karbutilate, compound of Formula (I) + lactofen, compound of Formula (I) + lenacil, compound of Formula (I) + linuron, compound of Formula (I) + MAA, compound of Formula (I) + MAMA, compound of Formula (I) + MCPA, compound of Formula (I) + MCPA-thioethyl, compound of Formula (I) + MCPB, compound of Formula (I) + mecoprop, compound of Formula (I) + mecoprop-P, compound of Formula (I) + mefenacet, compound of Formula (I) + mefluidide, compound of Formula (I) + mesosulfuron, compound of Formula (I) + mesosulfuron-methyl, compound of Formula (I) + mesotrione, compound of Formula (I) + metam, compound of Formula (I) + metamifop, compound of Formula (I) + metamitron, compound of Formula (I) + metazachlor, compound of Formula (I) + methabenzthiazuron, compound of Formula (I) + methylarsonic acid, compound of Formula (I) + methylidymron, compound of

Formula (I) + methyl isothiocyanate, compound of Formula (I) + metobenzuron, compound of Formula (I) + metolachlor, compound of Formula (I) + S-metolachlor, compound of Formula (I) + metosulam, compound of Formula (I) + metoxuron, compound of Formula (I) + metribuzin, compound of Formula (I) + metsulfuron, compound of Formula (I) + metsulfuron-methyl, compound of Formula (I) + MK-616, compound of Formula (I) + molinate, compound of Formula (I) + monolinuron, compound of Formula (I) + MSMA, compound of Formula (I) + naproanilide, compound of Formula (I) + napropamide, compound of Formula (I) + naptalam, compound of Formula (I) + neburon, compound of Formula (I) + nicosulfuron, compound of Formula (I) + nonanoic acid, compound of Formula (I) + norflurazon, compound of Formula (I) + oleic acid (fatty acids), compound of Formula (I) + orbencarb, compound of Formula (I) + orthosulfamuron, compound of Formula (I) + oryzalin, compound of Formula (I) + oxadiargyl, compound of Formula (I) + oxadiazon, compound of Formula (I) + oxasulfuron, compound of Formula (I) + oxaziclomefone, compound of Formula (I) + oxyfluorfen, compound of Formula (I) + paraquat, compound of Formula (I) + paraquat dichloride, compound of Formula (I) + pebulate, compound of Formula (I) + pendimethalin, compound of Formula (I) + penoxsulam, compound of Formula (I) + pentachlorophenol, compound of Formula (I) + pentanochlor, compound of Formula (I) + pentoxazone, compound of Formula (I) + pethoxamid, compound of Formula (I) + petroleum oils, compound of Formula (I) + phenmedipham, compound of Formula (I) + phenmedipham-ethyl, compound of Formula (I) + picloram, compound of Formula (I) + picolinafen, compound of Formula (I) + pinoxaden, compound of Formula (I) + piperophos, compound of Formula (I) + potassium arsenite, compound of Formula (I) + potassium azide, compound of Formula (I) + pretilachlor, compound of Formula (I) + primisulfuron, compound of Formula (I) + primisulfuron-methyl, compound of Formula (I) + prodiamine, compound of Formula (I) + profluzol, compound of Formula (I) + profoxydim, compound of Formula (I) + prometon, compound of Formula (I) + prometryn, compound of Formula (I) + propachlor, compound of Formula (I) + propanil, compound of Formula (I) + propaquizafop, compound of Formula (I) + propazine, compound of Formula (I) + propham, compound of Formula (I) + propisochochlor, compound of Formula (I) + propoxycarbazone, compound of Formula (I) + propoxycarbazone-sodium, compound of Formula (I) + propyzamide, compound of Formula (I) + prosulfocarb, compound of Formula (I) + prosulfuron, compound of Formula (I) + pyraclonil, compound of Formula (I) + pyraflufen, compound of Formula (I) + pyraflufen-ethyl, compound of Formula (I) + pyrazolynate, compound of Formula (I) + pyrazosulfuron, compound of Formula (I) + pyrazosulfuron-ethyl, compound of Formula (I) + pyrazoxyfen, compound of Formula (I) + pyribenzoxim, compound of Formula (I) + pyributicarb, compound of Formula (I) + pyridafol, compound of Formula (I) + pyridate, compound of Formula (I) + pyrithalid, compound of Formula (I) + pyriminobac, compound of Formula (I) + pyriminobac-methyl, compound of Formula (I) + pyrimisulfan, compound of Formula

- 35 -

(I) + pyriithiobac, compound of Formula (I) + pyriithiobac-sodium, compound of Formula (I) + quinclo rac, compound of Formula (I) + quinmerac, compound of Formula (I) + quino clamine, compound of Formula (I) + quizalofop, compound of Formula (I) + quizalofop-P, compound of Formula (I) + rimsulfuron, compound of Formula (I) + sethoxydim, compound of Formula (I) + siduron, compound of Formula (I) + simazine, compound of Formula (I) + simetryn, compound of Formula (I) + SMA, compound of Formula (I) + sodium arsenite, compound of Formula (I) + sodium azide, compound of Formula (I) + sodium chlorate, compound of Formula (I) + sulcotrione, compound of Formula (I) + sulfentrazone, compound of Formula (I) + sulfometuron, compound of Formula (I) + sulfometuron-methyl, compound of Formula (I) + sulfosate, compound of Formula (I) + sulfosulfuron, compound of Formula (I) + sulfuric acid, compound of Formula (I) + tar oils, compound of Formula (I) + 2,3,6-TBA, compound of Formula (I) + TCA, compound of Formula (I) + TCA-sodium, compound of Formula (I) + tebuthiuron, compound of Formula (I) + tepraloxydim, compound of Formula (I) + terbacil, compound of Formula (I) + terbumeton, compound of Formula (I) + terbuthylazine, compound of Formula (I) + terbutryn, compound of Formula (I) + thenylchlor, compound of Formula (I) + thiazopyr, compound of Formula (I) + thifensulfuron, compound of Formula (I) + thifensulfuron-methyl, compound of Formula (I) + thiobencarb, compound of Formula (I) + tiocarbazil, compound of Formula (I) + topramezone, compound of Formula (I) + tralkoxydim, compound of Formula (I) + tri-allate, compound of Formula (I) + triasulfuron, compound of Formula (I) + triaziflam, compound of Formula (I) + tribenuron, compound of Formula (I) + tribenuron-methyl, compound of Formula (I) + tricamba, compound of Formula (I) + triclopyr, compound of Formula (I) + trietazine, compound of Formula (I) + trifloxysulfuron, compound of Formula (I) + trifloxysulfuron-sodium, compound of Formula (I) + trifluralin, compound of Formula (I) + triflusulfuron, compound of Formula (I) + triflusulfuron-methyl, compound of Formula (I) + trihydroxytriazine, compound of Formula (I) + tritosulfuron, compound of Formula (I) + [3-[2-chloro-4-fluoro-5-(1-methyl-6-trifluoromethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-3-yl)phenoxy]-2-pyridyloxy]acetic acid ethyl ester (CAS RN 353292-31-6), compound of Formula (I) + 4-[(4,5-dihydro-3-methoxy-4-methyl-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ylcarbonylsulfamoyl]-5-methylthiophene-3-carboxylic acid (BAY636), compound of Formula (I) + BAY747 (CAS RN 335104-84-2), compound of Formula (I) + topramezone (CAS RN 210631-68-8), compound of Formula (I) + 4-hydroxy-3-[[2-[(2-methoxyethoxy)methyl]-6-(trifluoromethyl)-3-pyridinyl]carbonyl]-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one (CAS RN 352010-68-5), and compound of Formula (I) + 4-hydroxy-3-[[2-(3-methoxypropyl)-6-(difluoromethyl)-3-pyridinyl]carbonyl]-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one.

The mixing partners of the compound of Formula (I) may also be in the form of esters or salts, as mentioned e.g. in The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC), 2000.

The mixing ratio of the compound of Formula (I) to the mixing partner is preferably from 1: 100 to 1000:1.

The mixtures can advantageously be used in the above-mentioned formulations (in which case "active ingredient" relates to the respective mixture of compound of Formula (I) with the mixing partner).

The compounds of Formula (I) according to the invention can also be used in combination with safeners. Preferably, in these mixtures, the compound of the Formula (I) is one of those compounds listed in Tables 1 to 35 below. The following mixtures with safeners, especially, come into consideration:

compound of Formula (I) + cloquintocet-mexyl, compound of Formula (I) + cloquintocet acid and salts thereof, compound of Formula (I) + fenchlorazole-ethyl, compound of Formula (I) + fenchlorazole acid and salts thereof, compound of Formula (I) + mefenpyr-diethyl, compound of Formula (I) + mefenpyr diacid, compound of Formula (I) + isoxadifen-ethyl, compound of Formula (I) + isoxadifen acid, compound of Formula (I) + furilazole, compound of Formula (I) + furilazole R isomer, compound of Formula (I) + benoxacor, compound of Formula (I) + dichlormid, compound of Formula (I) + AD-67, compound of Formula (I) + oxabetrinil, compound of Formula (I) + cyometrinil, compound of Formula (I) + cyometrinil Z-isomer, compound of Formula (I) + fencloirim, compound of Formula (I) + cyprosulfamidè, compound of Formula (I) + naphthalic anhydride, compound of Formula (I) + flurazole, compound of formula (I) + N-(2-methoxybenzoyl)-4-[(methylaminocarbonyl)amino]benzenesulfonamide, compound of Formula (I) + CL 304,415, compound of Formula (I) + dicyclonon, compound of Formula (I) + fluxofenim, compound of Formula (I) + DKA-24, compound of Formula (I) + R-29148 and compound of Formula (I) + PPG-1292. A safening effect can also be observed for the mixtures compound of the Formula (I) + dymron, compound of the Formula (I) + MCPA, compound of the Formula (I) + mecoprop and compound of the Formula (I) + mecoprop-P.

The above-mentioned safeners and herbicides are described, for example, in the Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000. R-29148 is described, for example by P.B. Goldsbrough et al., Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 and references therein, PPG-1292 is known from WO09211761, and N-(2-methoxybenzoyl)-4-[(methylaminocarbonyl)amino]benzenesulfonamide is known from EP365484.

The compounds of Formula (I) according to the invention can also be used in combination with the co-herbicides and safeners mentioned above to form a three-way mixture containing a compound of the Formula (I), a co-herbicide and a safener.

The following Examples illustrate the invention further but do not limit the invention.

Preparation Examples:

Example 1

Preparation of 2-(2,6-diethyl-4-methylphenyl)-5-(tetrahydropyran-4-yl)cyclohexane-1,3-dione
(Compound T2 in Table T1)

Step 1

Methoxymethyltriphenylphosphonium chloride (81.8 g) is suspended in dry THF (200 ml) and stirred under nitrogen at 0°C. A 1 molar solution of lithium bis(trimethylsilyl)amide in THF (239 ml) is transferred to a dropping funnel by cannular under nitrogen and added over 20 minutes. The resulting red-brown solution is stirred at 0-20°C for 1 hour. The mixture is then cooled to -25°C and tetrahydro-4H-pyran-4-one (20 ml) is added over 10 minutes. The cooling bath is removed and the mixture is allowed to reach room temperature, then stirred for 22 hours. The reaction mixture is poured into water (400 ml) and extracted into ether (2 x 400 ml). The organic extracts are combined, washed with water (2 x 400 ml) and brine (400 ml), dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate is concentrated *in vacuo*. The residue is treated with 800 ml ether : hexane (1:1), stirred for 15 mins, then cooled in an ice bath for 10 mins and filtered under vacuum to remove the precipitated triphenylphosphine oxide. The filtrate is concentrated, treated again with 400 ml ether : hexane (1:1), stirred for 15 minutes, then cooled in an ice bath and additional precipitate is removed by filtration. The filtrate is concentrated giving 25.371 g of a brown oil. The crude material is purified by vacuum distillation to afford 4-(methoxymethylene)tetrahydropyran (b.p. 66 °C / 20 mmHg).

Step 2

A mixture of 4-(methoxymethylene)tetrahydropyran (17.18 g, 134 mmol) and toluene-4-sulphonic acid hydrate (35.76 g, 188 mmol) in a mixture of water (90 ml) and THF (90 ml) is stirred at room temperature for 4 ½ hours. The mixture is treated with a saturated aqueous solution of NaHCO₃ (300 ml) and stirred until effervescence ceased. The mixture is transferred to a separating funnel, brine (100 ml) was added, and the reaction is extracted into dichloromethane (4 x 150 ml). The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate concentrated *in vacuo* to afford tetrahydropyran-4-carboxaldehyde.

Step 3

To a solution of tetrahydropyran-4-carboxaldehyde (12.0 g, 105 mmol) in dichloromethane (300 ml) is added triphenylphosphoranylidene-2-propanone (33.43 g, 105 mmol) in one portion. The

- 38 -

reaction mixture is heated to reflux for 16 hours. The reaction mixture is cooled and concentrated *in vacuo*. Hexane (300 ml) is added to the residue, and the mixture is stirred and then filtered under vacuum. The solid is suspended in hexane (100 ml), stirred and then filtered and the remaining solid discarded. The filtrates are combined and concentrated *in vacuo* giving a yellow oil. The oil is dissolved in dichloromethane (250 ml), triphenylphosphoranylidene-2-propanone (9.55 g, 30 mmol) is added and the mixture was heated at reflux for a further 7 days.

The reaction mixture is concentrated *in vacuo*, and hexane (300 ml) added. The mixture is stirred for a few minutes, filtered and the filtrate evaporated *in vacuo*. Purification by column chromatography on silica gel eluting with a mixture of ethyl acetate and hexane, on silica gel gives 4-(tetrahydropyran-4-yl)-3-buten-2-one.

Step 4

Diethylmalonate (8.86 ml, 58 mmol) is added dropwise over 3 minutes to a chilled (ice-bath) solution of sodium (1.48 g, 64 mmol) in ethanol (80 ml). Once the addition is complete the cooling bath is removed and reaction is stirred for 25 minutes at room temperature, then the reaction mixture is cooled again in an ice-bath. A solution of 4-(tetrahydropyran-4-yl)-3-buten-2-one (7.50 g, 49 mmol) in ethanol (45 ml) is added to the reaction mixture via a dropping funnel over 15 minutes. Once the addition is complete, the cooling bath is removed and the yellow solution is stirred at room temperature for 19 hours. The reaction mixture is acidified to pH 3 by dropwise addition of 2M aqueous hydrochloric acid, water added to dissolve the precipitate and the reaction mixture is extracted into dichloromethane. The organic extracts are dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate concentrated *in vacuo*.

The residue is taken up in isopropanol (50 ml) and a 2M aqueous solution of sodium hydroxide (140 ml) added. The reaction mixture is stirred at room temperature for 20 hours. The reaction mixture is concentrated *in vacuo* to remove isopropanol, then heated to 70 °C. A solution of 2M aqueous hydrochloric acid is added carefully until the reaction mixture reaches pH 2. The reaction mixture is heated for 2 ½ hours at 75 °C, then cooled to room temperature and the product is extracted into ethyl acetate. The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate concentrated *in vacuo* to give 5-(tetrahydropyran-4-yl)cyclohexane-1,3-dione.

Step 5

A solution of 5-(tetrahydropyran-4-yl)cyclohexane-1,3-dione (1.50 g, 7.64 mmol) and sodium carbonate (0.81 g, 7.64 mol) in water (20 ml) is added dropwise to a suspension of iodobenzene diacetate (2.46 g, 7.64 mmol) and sodium carbonate (0.81 g, 7.64 mmol) in water (25 ml) and the

mixture is stirred at room temperature for 3 ½ hours. The iodonium ylide (2.186 g) is collected by filtration.

Step 6

A portion of the ylide (0.70 g, 1.76 mmol) prepared in step 5, 2,6-diethyl-4-methylphenylboronic acid (0.372 g, 1.93 mmol), palladium acetate (0.02 g, 0.09 mmol), tetrabutylammonium bromide (0.583 g, 1.76 mmol) and lithium hydroxide monohydrate (0.222 g, 5.28 mmol) are added to a mixture of 1,2-dimethoxyethane (20 ml) and water (5 ml) and the mixture is heated at 50 °C for 5 ¾ hours. The mixture is cooled to room temperature, filtered through diatomaceous earth to remove the catalyst, and the filtrate is partitioned between ethyl acetate and water. The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate is evaporated *in vacuo*. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with a mixture of ethyl acetate and hexane to give 2-(2,6-diethyl-4-methylphenyl)-5-(tetrahydropyran-4-yl)cyclohexane-1,3-dione.

¹H NMR data (CDCl₃, ppm): δ_H 6.98 (s, 2H), 5.54 (br s, 1H), 4.04 (d, 2H), 3.40 (t, 2H), 2.71 - 2.64 (m, 2H), 2.47 - 2.23 (m, 9H), 2.11 - 2.00 (m, 1H), 1.72 - 1.69 (m, 2H), 1.60 (m, 1H), 1.50 - 1.35 (m, 2H), 1.08 (m, 6H)

Example 2

Preparation of 2-(2,6-diethyl-4-methylphenyl)-5-(tetrahydrofuran-3-yl)cyclohexane-1,3-dione (Compound T4 in Table T1)

Step 1

Dimethyl (2-oxopropyl)phosphonate (32.06 g, 193 mmol) is added to a chilled (ice-bath) solution of potassium hydroxide (10.83 g, 193 mmol) in water (30 ml) and ethanol (170 ml) and the mixture is stirred. Tetrahydrofuran-3-carboxaldehyde (50% wt. % solution in water, 25 ml, 138 mmol) is added dropwise and the reaction mixture is stirred at 5 °C for 10 minutes. The cooling bath is removed and the mixture is stirred at room temperature for 7 hours. Most of the solvent is removed *in vacuo*, water (100 ml) and diethyl ether (200 ml) are added, the mixture is poured into a separating funnel and the organic phase collected. The aqueous phase is extracted three times with diethyl ether, and the organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate is evaporated *in vacuo*. The residue is further purified by column

chromatography on silica gel, eluting with a mixture of ethyl acetate and hexane to give 4-(tetrahydrofuran-3-yl)-3-buten-2-one as a pale yellow liquid.

Step 2

Diethyl malonate (6.50 ml, 43 mmol) is added dropwise to a cooled (ice-bath) solution of sodium (1.07 g, 46 mmol) in anhydrous ethanol (60 ml) and once the addition is complete the cooling bath is removed and the reaction mixture is stirred at room temperature for 25 minutes. The mixture is cooled in an ice bath and a solution of 4-(tetrahydrofuran-3-yl)-3-buten-2-one (5.0 g, 36 mmol) in ethanol (30 ml) is added dropwise. Once the addition is complete the cooling bath is removed and the reaction mixture is stirred at room temperature for 19 hours. The reaction mixture is acidified to pH 3 by dropwise addition of 2M aqueous hydrochloric acid, water added to dissolve any precipitate formed and the reaction mixture is extracted into dichloromethane. The organic extracts are dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate is concentrated *in vacuo* to afford a yellow oil which is taken up in isopropanol (35 ml) and a 2M aqueous solution of sodium hydroxide (100 ml) is added. The reaction mixture is stirred at room temperature for 20 hours. The reaction mixture is concentrated *in vacuo* to remove isopropanol then heated to 70 °C. A solution of 2M aqueous hydrochloric acid is added carefully until the reaction mixture reached pH 1. The reaction mixture is heated for 1 ½ hours at 70 °C, then cooled to room temperature, diluted with water and the product is extracted into ethyl acetate. The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate is concentrated *in vacuo* to give 5-(tetrahydrofuran-3-yl)cyclohexane-1,3-dione as a yellow solid.

Step 3

A solution of 5-(tetrahydrofuran-3-yl)cyclohexane-1,3-dione (1.82 g, 10 mmol) and sodium carbonate (1.06 g, 10 mmol) in water (25 ml) is added dropwise to a suspension of iodobenzene diacetate (3.22 g, 10 mmol) and sodium carbonate (1.06 g, 10 mmol) in water (35 ml) and stirred at room temperature for 3 ½ hours. The mixture is partitioned between brine and dichloromethane and the organic extract is dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate evaporated to give a yellow foam. The residue is taken up in diethyl ether and the ether evaporated to give the desired iodonium ylide as a yellow solid.

Step 4

- 41 -

A portion of the ylide (0.85 g, 2.21 mmol), 2,6-diethyl-4-methylphenylboronic acid (0.467 g, 2.43 mmol), palladium acetate (0.025 g, 0.11 mmol), tetrabutylammonium bromide (0.734 g, 2.21 mmol) and lithium hydroxide monohydrate (0.278 g, 6.63 mmol) are added to a mixture of 1,2-dimethoxyethane (24 ml) and water (6 ml) and the mixture is heated at 50 °C for 5 ¼ hours. The mixture is cooled to room temperature, filtered through diatomaceous earth to remove the catalyst, and the filtrate is partitioned between ethyl acetate and water. The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate is evaporated *in vacuo*. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with a mixture of ethyl acetate and hexane to give 2-(2,6-diethyl-4-methylphenyl)-5-(tetrahydrofuran-3-yl)cyclohexane-1,3-dione.

¹H NMR data (CDCl₃, ppm): δ_H 6.94 (s, 2H), 3.93-3.89 (t, 1H), 3.87-3.83 (m, 1H), 3.76-3.70 (q, 1H), 3.44-3.39 (t, 1H), 2.64-2.62 (m, 1H), 2.53-2.48 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.34-2.24 (m, 6H), 2.21-2.12 (m, 1H), 2.11-1.99 (m, 2H), 1.65-1.55 (m, 1H), 1.05-1.01 (m, 6H)

Example 3

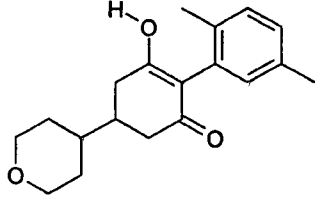
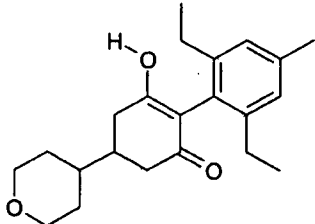
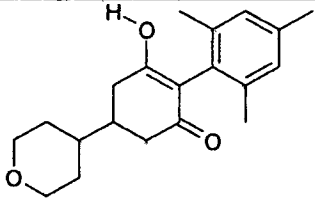
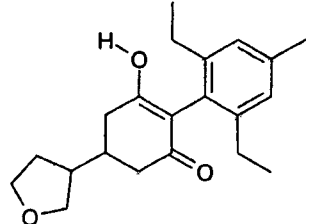
Preparation of 2-(3,5-dimethylbiphen-4-yl)-5-(tetrahydropyran-4-yl)cyclohexane-1,3-dione (Compound T26 in Table T1)

To a mixture of 5-(tetrahydropyran-4-yl)cyclohexane-1,3-dione (196 mg; 1 mmol) and 4-dimethylaminopyridine (610 mg; 5 mmol) is added dry chloroform (4 ml) under an atmosphere of nitrogen, and the mixture is stirred at room temperature until all the solids are dissolved. To this solution is then added dry toluene (2 ml) and a solution of 3,5-dimethylbiphen-4-yllead triacetate (1.2 mmol) in chloroform. The reaction mixture is heated under reflux for 1 hour. The reaction mixture is cooled to room temperature, acidified to pH 1 with 2N aqueous hydrochloric acid, filtered and the filtrate is extracted with dichloromethane (2 X 40ml). The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated *in vacuo*. The residue is purified by column chromatography on silica gel to give 2-(3,5-dimethylbiphen-4-yl)-5-(tetrahydropyran-4-yl)cyclohexane-1,3-dione.

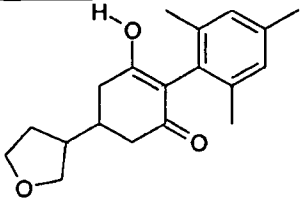
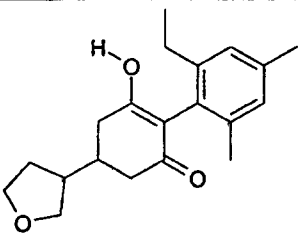
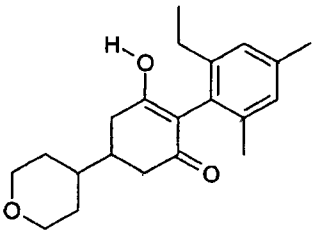
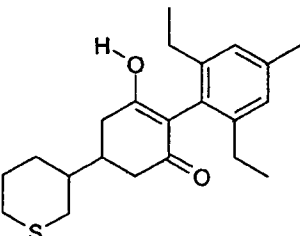
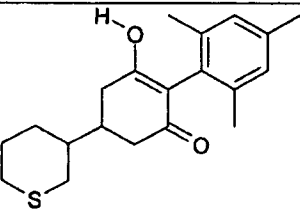
¹H NMR data (CDCl₃, ppm): δ_H 7.58 (d, 2H), 7.43 (dd, 2H), 7.34 (d, 1H), 7.33 (s, 2H), 5.92 (br s, 1H), 4.03 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 2.69 (m, 2H), 2.44 (dd, 1H), 2.26 (dd, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (m, 1H), 1.70 (m, 2H), 1.56 (m, 1H), 1.43 (m, 2H)

Compounds in Table T1 below are prepared by similar methods using appropriate starting materials.

Table T1

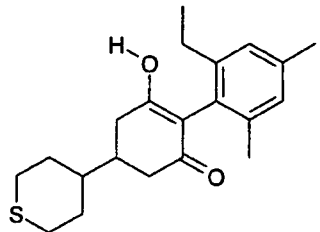
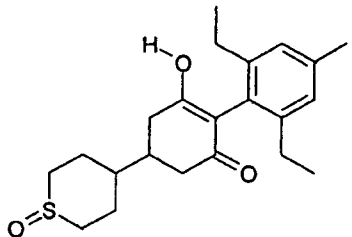
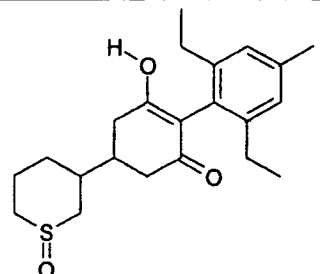
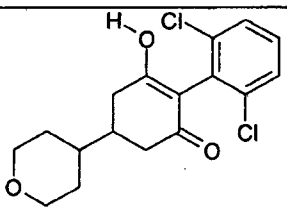
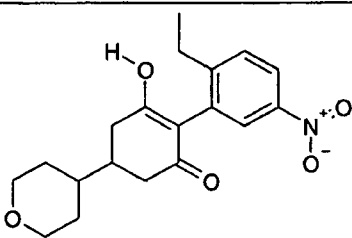
Compound Number	Structure	¹ H NMR - CDCl ₃ unless stated
T1		δ 7.17 (dd, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.86 (s, 1H), 5.30 (br s, 1H), 4.03 (dd, 2H), 3.39 (t, 2H), 2.68 - 2.62 (m, 2H), 2.35 - 2.26 (m, 5H), 2.08 - 1.99 (m, 4H), 1.68 (d, 2H), 1.59 - 1.51 (m, 1H), 1.45 - 1.34 (m, 2H)
T2		δ 6.98 (s, 2H), 5.54 (br s, 1H), 4.04 (d, 2H), 3.40 (t, 2H), 2.71 - 2.64 (m, 2H), 2.47 - 2.23 (m, 9H), 2.11 - 2.00 (m, 1H), 1.72 - 1.69 (m, 2H), 1.60 (m, 1H), 1.50 - 1.35 (m, 2H), 1.08 (m, 6H)
T3		δ 6.94 (s, 2H), 5.55 (s, 1H), 4.04 (d, 2H), 3.40 (t, 2H), 2.70 - 2.63 (m, 2H), 2.46 - 2.39 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.25 - 2.21 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.11 - 2.01 (m, 1H), 1.70 (d, 2H), 1.62 - 1.56 (m, 1H), 1.48 - 1.34 (m, 2H)
T4		δ 6.94 (s, 2H), 3.93-3.89 (t, 1H), 3.87-3.83 (m, 1H), 3.76-3.70 (q, 1H), 3.44-3.39 (t, 1H), 2.64-2.62 (m, 1H), 2.53-2.48 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.34-2.24 (m, 6H), 2.21-2.12 (m, 1H), 2.11-1.99 (m, 2H), 1.65-1.55 (m, 1H), 1.05-1.01 (m, 6H)

Compound Number	Structure	¹ H NMR - CDCl ₃ unless stated
T5		δ 7.18 (d, 1H), 7.09 (d, 1H), 6.86 (s, 1H), 5.79 (br d, 1H), 4.01-3.96 (m, 1H), 3.95-3.89 (m, 1H), 3.82-3.76 (m, 1H), 3.52-3.43 (m, 1H), 2.73-2.62 (m, 1H), 2.59-2.39 (m, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.34-2.04 (m, 6H), 1.70-1.58 (m, 1H)
T6		δ 7.55-7.37 (m, 6H), 7.22 (m, 1H), 5.75 (br d, 1H), 4.02-3.97 (m, 1H), 3.95-3.90 (m, 1H), 3.83-3.77 (m, 1H), 3.55-3.45 (m, 1H), 2.74-2.68 (m, 1H), 2.62-2.09 (m, 7H), 1.72-1.58 (m, 2H), 1.16-1.11 (m, 3H)
T7		δ 7.48 (d, 3H), 7.37 (d, 3H), 7.24 (m, 1H), 5.89 (br s, 1H), 3.99 (m, 1H), 3.92 (t, 1H), 3.79 (q, 1H), 3.49 (m, 1H), 2.73 - 2.66 (m, 1H), 2.61 - 2.43 (m, 2H), 2.36 - 2.11 (m, 7H), 1.71 - 1.58 (m, 1H)
T8		δ 7.51 - 7.46 (m, 3H), 7.38 - 7.35 (m, 3H), 7.20 - 7.19 (m, 1H), 6.36 (br s, 1H), 3.98 (dd, 2H), 3.35 (m, 2H), 2.63 (m, 2H), 2.44 - 2.13 (br m, 4H), 2.08 - 2.00 (m, 1H), 1.65 - 1.62 (m, 2H), 1.56 - 1.47 (m, 1H), 1.40 - 1.31 (m, 2H), 1.11 (q, 3H)
T9		δ 7.48 - 7.45 (m, 3H), 7.38 - 7.33 (m, 3H), 7.24 - 7.23 (m, 1H), 6.14 (br s, 1H), 4.01 (dd, 2H), 3.37 (t, 2H), 2.64 (m, 2H), 2.41 (m, 1H), 2.13 (m, 1H), 2.12 (d, 3H), 2.08 - 2.04 (m, 1H), 1.67 - 1.64 (m, 2H), 1.56 - 1.49 (m, 1H), 1.39 (m, 2H)

Compound Number	Structure	¹ H NMR - CDCl ₃ unless stated
T10		δ 6.94 (s, 2H), 5.55 (dd, 1H), 4.01 - 3.96 (m, 1H), 3.95 - 3.89 (m, 1H), 3.83 - 3.76 (m, 1H), 3.49 (m, 1H), 2.73 - 2.67 (m, 1H), 2.61 - 2.41 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.34 - 2.08 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.71 - 1.61 (m, 1H)
T11		δ 6.97 (m, 2H), 5.59 (d, 1H), 4.02 - 3.98 (1H, m), 3.84 - 3.77 (1H, m), 3.55 - 3.46 (m, 1H), 2.73 - 2.68 (m, 1H), 2.61 - 2.44 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.41 - 2.10 (m, 5H), 2.05 - 2.02 (m, 4H), 1.74 - 1.62 (m, 1H), 1.10 - 1.05 (m, 3H)
T12		δ 6.97 (s, 2H), 5.57 (s, 1H), 4.04 (d, 2H), 3.40 (t, 2H), 2.69 - 2.64 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.49 - 2.20 (m, 4H), 2.11 - 2.02 (m, 4H), 1.72 - 1.68 (m, 2H), 1.60 (m, 1H), 1.48 - 1.36 (m, 2H), 1.10 - 1.05 (m, 3H)
T13		δ 7.00 (2s, 2H), 2.67 (m, 4H), 2.55 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.35 (m, 7H), 2.17 (m, 2H), 1.95 (m, 1H), 1.75 (m, 2H), 1.55 (m, 1H), 1.05 (2t, 6H)
T14		δ 6.94 (s, 2H), 5.55 (bs, 1H), 2.65 (m, 2H), 2.58 (m, 3H), 2.47 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 2.20 (m, 2H), 2.1 (m, 1H), 2.06 (2t, 6H), 1.92 (m, 1H), 1.76 (m, 2H), 1.25 (m, 1H)

Compound Number	Structure	¹ H NMR - CDCl ₃ unless stated
T15		δ 6.94 (s, 2H), 5.50 (s, 1H), 2.69 (m, 4H), 2.58 (m, 2H), 2.48 (m, 1H), 2.29 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.10 (m, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.49 (m, 2H), 1.43 (m, 1H)
T16		δ 6.96 (2s, 2H), 5.60 (br s, 1H), 2.64 (m, 5H), 2.58 (m, 2H), 2.48 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.20 (m, 4H), 2.06 (s, 2H), 1.94 (m, 1H), 1.74 (m, 2H), 1.24 (m, 1H), 1.08 (2t, 3H)
T17		δ 6.90 (s, 2H), 5.60 (s, 1H), 3.15 (m, 2H), 3.00 (m, 2H), 2.70 (m, 2H), 2.50 (m, 1H), 2.30 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.20 (m, 3H), 2.00 (m, 8H), 1.6 (m, 1H)
T18		δ 6.98 (s, 2H), 5.48 (br s, 1H), 2.69 (m, 4H), 2.59 (m, 2H), 2.47(m, 2H), 2.33 (m, 7H), 2.12 (m, 3H), 1.53 (m, 2H), 1.43 (m, 1H), 1.08 (t, 6H)
T19		δ 6.99 (s, 2H), 5.67 (s, 1H), 3.12 (m, 2H), 2.92-2.76 (m, 2H), 2.62 (m, 3H), 2.37 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.27 (m, 8H), 2.08 (m, 1H), 1.08 (2t, 6H)
T20		δ 6.99 (s, 2H), 5.57 (s, 1H), 3.12 (m, 4H), 2.64 (m, 2H), 2.50 (m, 1H), 2.33 (m, 7H), 2.21 (m, 4H), 2.05 (m, 2H), 1.62 (m, 1H), 1.07 (2t, 6H)

- 46 -

Compound Number	Structure	¹ H NMR - CDCl ₃ unless stated
T21		δ 6.96 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 5.53 (s, 1H), 2.61 (m, 4H), 2.59 (m, 2H), 2.50-2.25 (m, 5H), 2.30 (s, 3H), 2.10 (m, 3H), 2.04 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.42 (m, 1H), 1.08 (2t, 3H)
T22		δ 6.99 (s, 2H) 5.95 (2 x s, 1H), 3.39 (m, 1H), 3.08 (m, 1H), 2.66 (m, 3H), 2.38 (m, 2H), 2.35-2.13 (m, 12H), 1.84 (m, 1H), 1.58 (m, 1H), 1.08 (m, 6H)
T23		δ 6.99 (s, 2H) 5.74 (3s, 1H) 3.47 (2 x s, 1H) 3.13-2.99 (m, 1H) 2.72-2.57 (m, 3H) 2.57-2.39 (m, 3H) 2.39-2.29 (m, 9H) 2.29-2.17 (m, 1H) 2.02-1.87 (m, 1H) 1.86-1.74 (m, 1H) 1.40-1.17 (m, 1H) 1.10 (m, 6H)
T24		δ 9.52 (br s, 1H), 7.34 (m, 2H), 7.18 (m, 1H), 4.05 (m, 2H), 3.40 (m, 2H), 2.67 (br s, 2H), 2.35 (m, 1H), 2.06 (m, 1H), 1.70 (m, 2H), 1.60 (m, 1H), 1.41 (m, 2H)
T25		δ 8.13 (dd, 1H), 7.88 (dd, 1H), 7.44 (dd, 1H), 6.89 (br d, 1H), 4.02 (dd, 2H), 3.39 (dt, 2H), 2.64 (dt, 2H), 2.48 (dq, 2H), 2.32 (m, 2H), 2.05 (m, 1H), 1.66 (d, 2H), 1.56 (m, 1H), 1.40 (m, 2H), 1.12 (q, 3H)

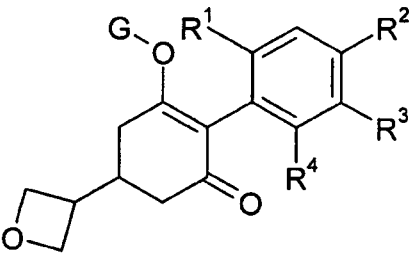
Compound Number	Structure	¹ H NMR - CDCl ₃ unless stated
T26		δ 7.58 (d, 2H), 7.43 (dd, 2H), 7.34 (d, 1H), 7.33 (s, 2H), 5.92 (br s, 1H), 4.03 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 2.69 (m, 2H), 2.44 (dd, 1H); 2.26 (dd, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (m, 1H), 1.70 (m, 2H), 1.56 (m, 1H), 1.43 (m, 2H)

The compounds of the following Tables 1 to 35 can be obtained in an analogous manner.

The spelling C.C used in the following tables indicates the presence of a triple bond between these 2 carbon atoms. For example, C.CH denotes an acetylene group.

Table 1

This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.001	CH ₃	H	H	H
1.002	CH ₃	CH ₃	H	H
1.003	CH ₃	H	CH ₃	H
1.004	CH ₃	H	H	CH ₃
1.005	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
1.006	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
1.007	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.007	CH ₃	Cl	H	H
1.008	CH ₃	Cl	H	CH ₃
1.009	CH ₃	Cl	H	OCH ₃
1.010	CH ₃	H	Cl	H
1.011	CH ₃	H	H	Cl
1.012	CH ₃	CH ₃	Cl	H
1.013	CH ₃	CH ₃	H	Cl
1.014	CH ₃	H	Cl	CH ₃
1.015	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃
1.016	CH ₃	Br	H	H
1.017	CH ₃	Br	H	CH ₃
1.018	CH ₃	Br	H	OCH ₃
1.019	CH ₃	H	Br	H
1.020	CH ₃	H	H	Br
1.021	CH ₃	CH ₃	Br	H
1.022	CH ₃	CH ₃	H	Br
1.023	CH ₃	H	Br	CH ₃
1.024	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃
1.025	CH ₃	CH ₃ O	H	H
1.026	CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₃
1.027	CH ₃	CH ₃ O	H	Cl
1.028	CH ₃	CH ₃ O	H	Br
1.029	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	H
1.030	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	CH ₃
1.031	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Cl
1.032	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Br
1.033	CH ₃	H	CH ₃ O	H
1.034	CH ₃	H	H	CH ₃ O
1.035	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	H
1.036	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O
1.037	CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃
1.038	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃
1.039	CH ₃	-CH=CH ₂	H	CH ₃

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.040	CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH ₂
1.041	CH ₃	-C.CH	H	CH ₃
1.042	CH ₃	CH ₃	H	-C.CH
1.043	CH ₃	-CH=CH ₂	H	-CH=CH ₂
1.044	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
1.045	CH ₃	phenyl	H	CH ₃
1.046	CH ₃	2-fluorophenyl	H	CH ₃
1.047	CH ₃	2-chlorophenyl	H	CH ₃
1.048	CH ₃	2-trifluoromethylphenyl	H	CH ₃
1.049	CH ₃	2-nitrophenyl	H	CH ₃
1.050	CH ₃	2-methylphenyl	H	CH ₃
1051	CH ₃	2-methanesulfonylphenyl	H	CH ₃
1.052	CH ₃	2-cyanophenyl	H	CH ₃
1.053	CH ₃	3-fluorophenyl	H	CH ₃
1.054	CH ₃	3-chlorophenyl	H	CH ₃
1.055	CH ₃	3-trifluoromethylphenyl	H	CH ₃
1.056	CH ₃	3-nitrophenyl	H	CH ₃
1.057	CH ₃	3-methylphenyl	H	CH ₃
1.058	CH ₃	3-methanesulfonylphenyl	H	CH ₃
1.059	CH ₃	3-cyanophenyl	H	CH ₃
1.060	CH ₃	4-fluorophenyl	H	CH ₃
1.061	CH ₃	4-chlorophenyl	H	CH ₃
1.062	CH ₃	4-trifluoromethylphenyl	H	CH ₃
1.063	CH ₃	4-nitrophenyl	H	CH ₃
1.064	CH ₃	4-methylphenyl	H	CH ₃
1.065	CH ₃	4-methanesulfonylphenyl	H	CH ₃
1.066	CH ₃	4-cyanophenyl	H	CH ₃
1.067	CH ₃	H	phenyl	H
1.068	CH ₃	H	2-fluorophenyl	H
1.069	CH ₃	H	2-chlorophenyl	H
1.070	CH ₃	H	2-trifluoromethylphenyl	H
1.071	CH ₃	H	2-nitrophenyl	H
1.072	CH ₃	H	2-methylphenyl	H

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.073	CH ₃	H	2-methylsulfonylphenyl	H
1.074	CH ₃	H	2-cyanophenyl	H
1.075	CH ₃	H	3-fluorophenyl	H
1.076	CH ₃	H	3-chlorophenyl	H
1.077	CH ₃	H	3-trifluoromethylphenyl	H
1.078	CH ₃	H	3-nitrophenyl	H
1.080	CH ₃	H	3-methylphenyl	H
1.081	CH ₃	H	3-methylsulfonylphenyl	H
1.082	CH ₃	H	3-cyanophenyl	H
1.083	CH ₃	H	4-fluorophenyl	H
1.084	CH ₃	H	4-chlorophenyl	H
1.085	CH ₃	H	4-trifluoromethylphenyl	H
1.086	CH ₃	H	4-nitrophenyl	H
1.087	CH ₃	H	4-methylphenyl	H
1.088	CH ₃	H	4-methylsulfonylphenyl	H
1.089	CH ₃	H	4-cyanophenyl	H
1.090	CH ₃	H	4-difluoromethyl	H
1.091	CH ₃	H	2-fluoro-4-chlorophenyl	H
1.092	CH ₃	H	2,4-dichlorophenyl	H
1.093	CH ₃	H	2-methyl-4-chlorophenyl	H
1.094	CH ₃	H	2-methoxy-4-chlorophenyl	H
1.095	CH ₃	H	2-cyano-4-chlorophenyl	H
1.096	CH ₃	H	3-fluoro-4-chlorophenyl	H
1.097	CH ₃	H	2-chloropyridin-5-yl	H
1.098	CH ₃	H	2,6-dichloropyridin-3-yl	H
1.099	CH ₂ CH ₃	H	H	H
1.100	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H
1.101	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	H
1.102	CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
1.103	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
1.104	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
1.105	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1.106	CH ₂ CH ₃	Cl	H	H

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.107	CH ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃
1.108	CH ₂ CH ₃	Cl	H	OCH ₃
1.109	CH ₂ CH ₃	H	Cl	H
1.110	CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
1.111	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Cl	H
1.112	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	Cl
1.113	CH ₂ CH ₃	H	Cl	CH ₃
1.114	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃
1.115	CH ₂ CH ₃	Br	H	H
1.116	CH ₂ CH ₃	Br	H	CH ₃
1.117	CH ₂ CH ₃	Br	H	OCH ₃
1.118	CH ₂ CH ₃	H	Br	H
1.119	CH ₂ CH ₃	H	H	Br
1.120	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Br	H
1.121	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	Br
1.122	CH ₂ CH ₃	H	Br	CH ₃
1.123	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃
1.124	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	H
1.125	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₃
1.126	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	Cl
1.127	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	Br
1.128	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	H
1.129	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	CH ₃
1.130	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Cl
1.131	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Br
1.132	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃ O	H
1.133	CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃ O
1.134	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	H
1.135	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O
1.136	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃
1.137	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃
1.138	CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂	H	CH ₃
1.139	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH ₂

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.140	CH ₂ CH ₃	-C.CH	H	CH ₃
1.141	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	-C.CH
1.142	CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂	H	-CH=CH ₂
1.143	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
1.144	CH ₂ CH ₃	phenyl	H	CH ₃
1.145	CH ₂ CH ₃	2-fluorophenyl	H	CH ₃
1.146	CH ₂ CH ₃	2-chlorophenyl	H	CH ₃
1.147	CH ₂ CH ₃	2-trifluoromethylphenyl	H	CH ₃
1.148	CH ₂ CH ₃	2-nitrophenyl	H	CH ₃
1.149	CH ₂ CH ₃	2-methylphenyl	H	CH ₃
1.150	CH ₂ CH ₃	2-methylsulfonylphenyl	H	CH ₃
1.151	CH ₂ CH ₃	2-cyanophenyl	H	CH ₃
1.152	CH ₂ CH ₃	3-fluorophenyl	H	CH ₃
1.153	CH ₂ CH ₃	3-chlorophenyl	H	CH ₃
1.154	CH ₂ CH ₃	3-trifluoromethylphenyl	H	CH ₃
1.155	CH ₂ CH ₃	3-nitrophenyl	H	CH ₃
1.156	CH ₂ CH ₃	3-methylphenyl	H	CH ₃
1.157	CH ₂ CH ₃	3-methylsulfonylphenyl	H	CH ₃
1.158	CH ₂ CH ₃	3-cyanophenyl	H	CH ₃
1.159	CH ₂ CH ₃	4-fluorophenyl	H	CH ₃
1.160	CH ₂ CH ₃	4-chlorophenyl	H	CH ₃
1.161	CH ₂ CH ₃	4-trifluoromethylphenyl	H	CH ₃
1.162	CH ₂ CH ₃	4-nitrophenyl	H	CH ₃
1.163	CH ₂ CH ₃	4-methylphenyl	H	CH ₃
1.164	CH ₂ CH ₃	4-methylsulfonylphenyl	H	CH ₃
1.165	CH ₂ CH ₃	4-cyanophenyl	H	CH ₃
1.166	CH ₂ CH ₃	H	phenyl	H
1.167	CH ₂ CH ₃	H	2-fluorophenyl	H
1.168	CH ₂ CH ₃	H	2-chlorophenyl	H
1.169	CH ₂ CH ₃	H	2-trifluoromethylphenyl	H
1.170	CH ₂ CH ₃	H	2-nitrophenyl	H
1.171	CH ₂ CH ₃	H	2-methylphenyl	H
1.172	CH ₂ CH ₃	H	2-methylsulfonylphenyl	H

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.173	CH ₂ CH ₃	H	2-cyanophenyl	H
1.174	CH ₂ CH ₃	H	3-fluorophenyl	H
1.175	CH ₂ CH ₃	H	3-chlorophenyl	H
1.176	CH ₂ CH ₃	H	3-trifluoromethylphenyl	H
1.177	CH ₂ CH ₃	H	3-nitrophenyl	H
1.178	CH ₂ CH ₃	H	3-methylphenyl	H
1.179	CH ₂ CH ₃	H	3-methylsulfonylphenyl	H
1.180	CH ₂ CH ₃	H	3-cyanophenyl	H
1.181	CH ₂ CH ₃	H	4-fluorophenyl	H
1.182	CH ₂ CH ₃	H	4-chlorophenyl	H
1.183	CH ₂ CH ₃	H	4-trifluoromethylphenyl	H
1.184	CH ₂ CH ₃	H	4-nitrophenyl	H
1.185	CH ₂ CH ₃	H	4-methylphenyl	H
1.186	CH ₂ CH ₃	H	4-methylsulfonylphenyl	H
1.187	CH ₂ CH ₃	H	4-cyanophenyl	H
1.188	CH ₂ CH ₃	H	4-difluoromethyl	H
1.189	CH ₂ CH ₃	H	2-fluoro-4-chlorophenyl	H
1.190	CH ₂ CH ₃	H	2,4-dichlorophenyl	H
1.191	CH ₂ CH ₃	H	2-methyl-4-chlorophenyl	H
1.192	CH ₂ CH ₃	H	2-methoxy-4-chlorophenyl	H
1.193	CH ₂ CH ₃	H	2-cyano-4-chlorophenyl	H
1.194	CH ₂ CH ₃	H	3-fluoro-4-chlorophenyl	H
1.195	CH ₂ CH ₃	H	2-chloropyridin-5-yl	H
1.196	CH ₂ CH ₃	H	2,6-dichloropyridin-3-yl	H
1.197	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
1.198	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
1.199	CH ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₂ CH ₃
1.200	CH ₂ CH ₃	Br	H	CH ₂ CH ₃
1.201	CH ₂ CH ₃	NO ₂	H	CH ₂ CH ₃
1.202	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₂ CH ₃
1.203	CH ₂ CH ₃	CH ₃ S	H	CH ₂ CH ₃
1.204	CH ₂ CH ₃	CH ₃ SO ₂	H	CH ₂ CH ₃
1.205	CH ₂ CH ₃	CH ₂ =CH	H	CH ₂ CH ₃

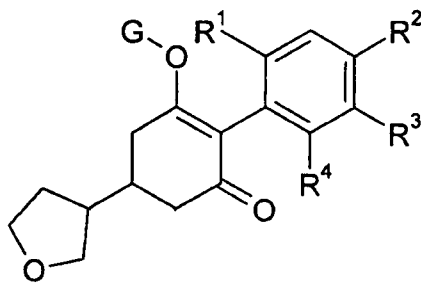
Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.206	CH ₂ CH ₃	-C.CH	H	CH ₂ CH ₃
1.207	CH ₂ CH ₃	phenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.208	CH ₂ CH ₃	2-fluorophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.209	CH ₂ CH ₃	2-chlorophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.210	CH ₂ CH ₃	2-trifluoromethylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.211	CH ₂ CH ₃	2-nitrophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.212	CH ₂ CH ₃	2-methylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.213	CH ₂ CH ₃	2-methylsulfonylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.214	CH ₂ CH ₃	2-cyanophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.215	CH ₂ CH ₃	3-fluorophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.216	CH ₂ CH ₃	3-chlorophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.217	CH ₂ CH ₃	3-trifluoromethylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.218	CH ₂ CH ₃	3-nitrophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.219	CH ₂ CH ₃	3-methylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.220	CH ₂ CH ₃	3-methylsulfonylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.221	CH ₂ CH ₃	3-cyanophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.222	CH ₂ CH ₃	4-fluorophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.223	CH ₂ CH ₃	4-chlorophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.224	CH ₂ CH ₃	4-trifluoromethylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.225	CH ₂ CH ₃	4-nitrophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.226	CH ₂ CH ₃	4-methylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.227	CH ₂ CH ₃	4-methylsulfonylphenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.228	CH ₂ CH ₃	4-cyanophenyl	H	CH ₂ CH ₃
1.229	OCH ₃	H	phenyl	H
1.230	OCH ₃	H	2-fluorophenyl	H
1.231	OCH ₃	H	2-chlorophenyl	H
1.232	OCH ₃	H	2-trifluoromethylphenyl	H
1.233	OCH ₃	H	2-nitrophenyl	H
1.234	OCH ₃	H	2-methylphenyl	H
1.235	OCH ₃	H	2-methylsulfonylphenyl	H
1.236	OCH ₃	H	2-cyanophenyl	H
1.237	OCH ₃	H	3-fluorophenyl	H
1.238	OCH ₃	H	3-chlorophenyl	H

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.239	OCH ₃	H	3-trifluoromethylphenyl	H
1.240	OCH ₃	H	3-nitrophenyl	H
1.241	OCH ₃	H	3-methylphenyl	H
1.242	OCH ₃	H	3-methylsulfonylphenyl	H
1.243	OCH ₃	H	3-cyanophenyl	H
1.244	OCH ₃	H	4-fluorophenyl	H
1.245	OCH ₃	H	4-chlorophenyl	H
1.246	OCH ₃	H	4-trifluoromethylphenyl	H
1.247	OCH ₃	H	4-nitrophenyl	H
1.248	OCH ₃	H	4-methylphenyl	H
1.249	OCH ₃	H	4-methylsulfonylphenyl	H
1.250	OCH ₃	H	4-cyanophenyl	H
1.251	OCH ₃	H	4-difluoromethyl	H
1.252	OCH ₃	H	2-fluoro-4-chlorophenyl	H
1.253	OCH ₃	H	2,4-dichlorophenyl	H
1.254	OCH ₃	H	2-methyl-4-chlorophenyl	H
1.255	OCH ₃	H	2-methoxy-4-chlorophenyl	H
1.256	OCH ₃	H	2-cyano-4-chlorophenyl	H
1.257	OCH ₃	H	3-fluoro-4-chlorophenyl	H
1.258	OCH ₃	H	2-chloropyridin-5-yl	H
1.259	OCH ₃	H	2,6-dichloropyridin-3-yl	H
1.260	Cl	H	phenyl	H
1.261	Cl	H	2-fluorophenyl	H
1.262	Cl	H	2-chlorophenyl	H
1.263	Cl	H	2-trifluoromethylphenyl	H
1.264	Cl	H	2-nitrophenyl	H
1.265	Cl	H	2-methylphenyl	H
1.266	Cl	H	2-methylsulfonylphenyl	H
1.267	Cl	H	2-cyanophenyl	H
1.268	Cl	H	3-fluorophenyl	H
1.269	Cl	H	3-chlorophenyl	H
1.270	Cl	H	3-trifluoromethylphenyl	H
1.271	Cl	H	3-nitrophenyl	H

Compound Number	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.272	Cl	H	3-methylphenyl	H
1.273	Cl	H	3-methylsulfonylphenyl	H
1.274	Cl	H	3-cyanophenyl	H
1.275	Cl	H	4-fluorophenyl	H
1.276	Cl	H	4-chlorophenyl	H
1.277	Cl	H	4-trifluoromethylphenyl	H
1.278	Cl	H	4-nitrophenyl	H
1.279	Cl	H	4-methylphenyl	H
1.280	Cl	H	4-methylsulfonylphenyl	H
1.281	Cl	H	4-cyanophenyl	H
1.282	Cl	H	4-difluoromethyl	H
1.283	Cl	H	2-fluoro-4-chlorophenyl	H
1.284	Cl	H	2,4-dichlorophenyl	H
1.285	Cl	H	2-methyl-4-chlorophenyl	H
1.286	Cl	H	2-methoxy-4-chlorophenyl	H
1.287	Cl	H	2-cyano-4-chlorophenyl	H
1.288	Cl	H	3-fluoro-4-chlorophenyl	H
1.289	Cl	H	2-chloropyridin-5-yl	H
1.290	Cl	H	2,6-dichloropyridin-3-yl	H

Table 2

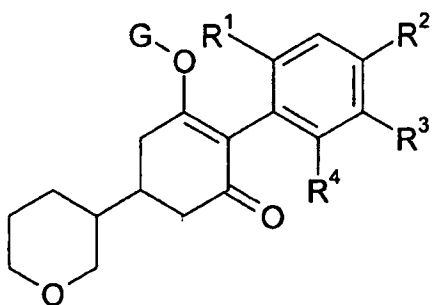
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 3

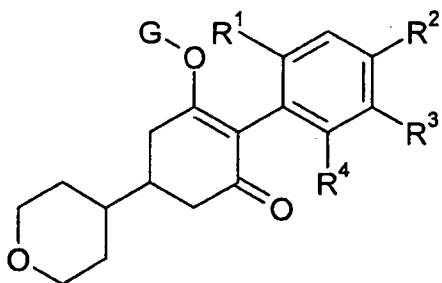
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 4

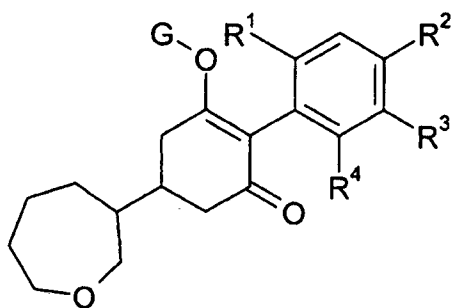
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 5

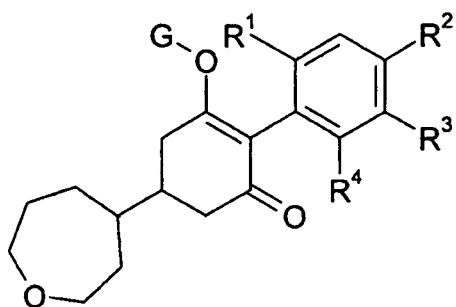
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 6

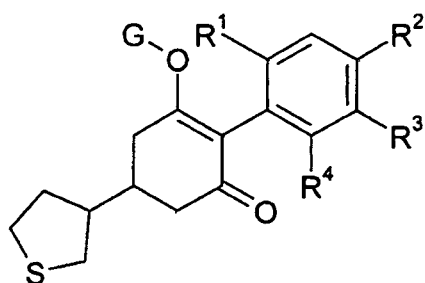
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 7

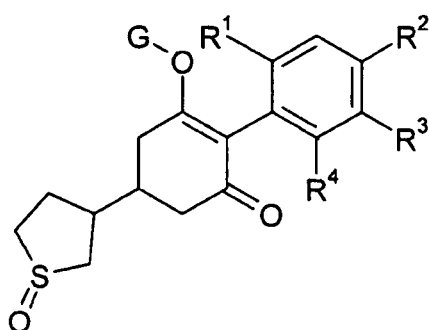
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 8

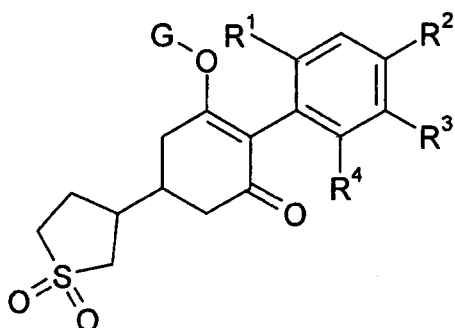
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 9

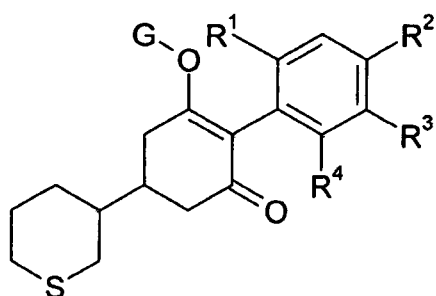
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 10

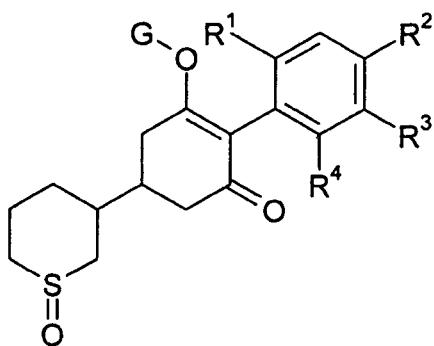
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 11

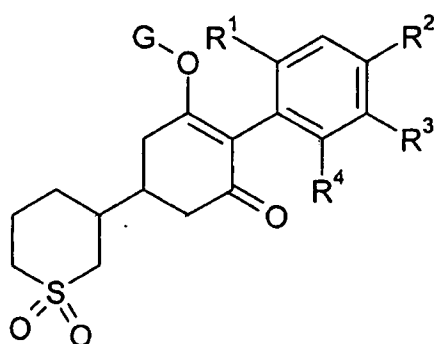
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

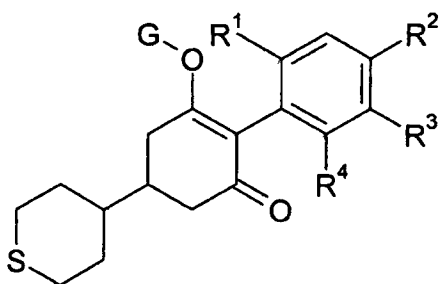
Table 12

This table covers 290 compounds of the following type:



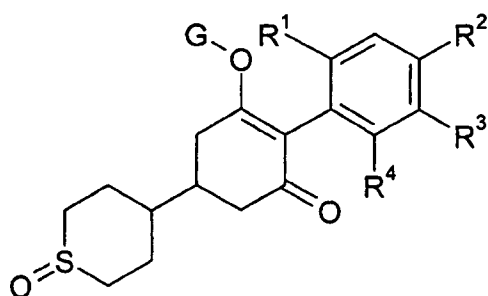
Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 13

This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 14

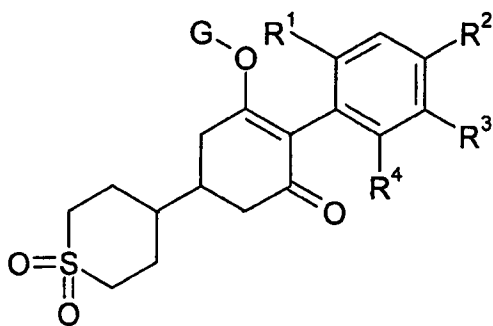
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 15

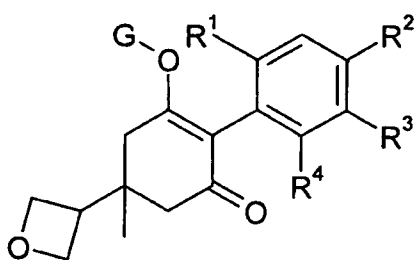
This table covers 290 compounds of the following type:

- 61 -



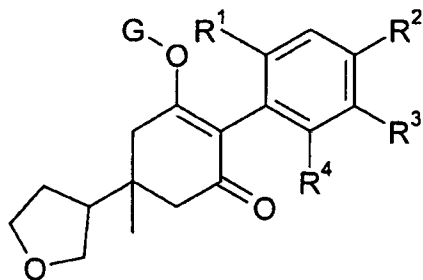
Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 16

This table covers 290 compounds of the following type:



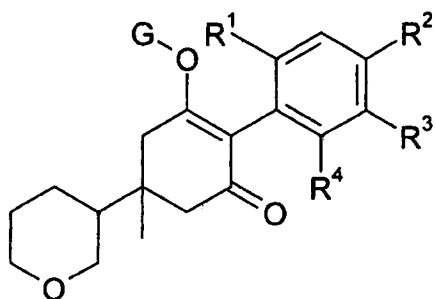
Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 17

This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 18

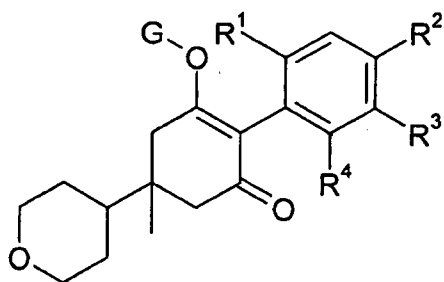
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 19

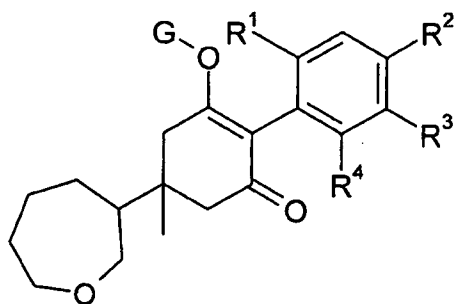
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 20

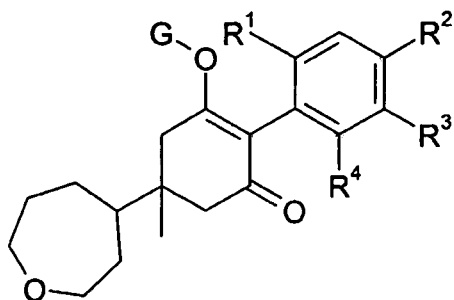
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 21

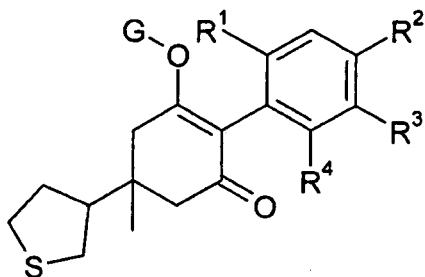
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 22

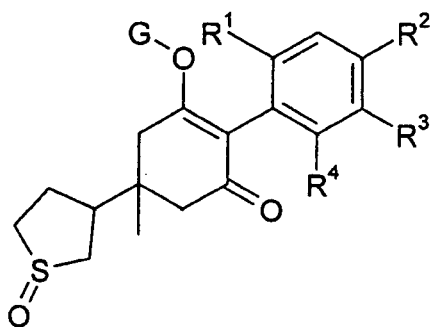
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 23

This table covers 290 compounds of the following type:

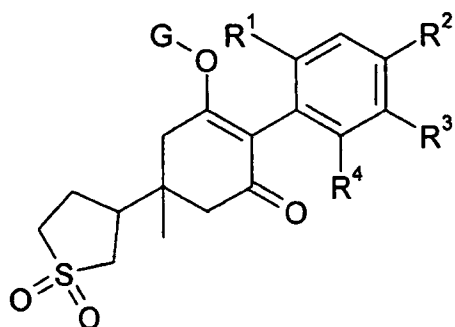


Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1

Table 24

This table covers 290 compounds of the following type:

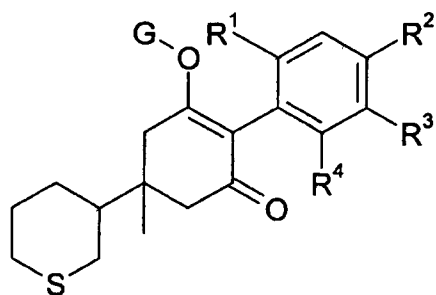
- 64 -



Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1

Table 25

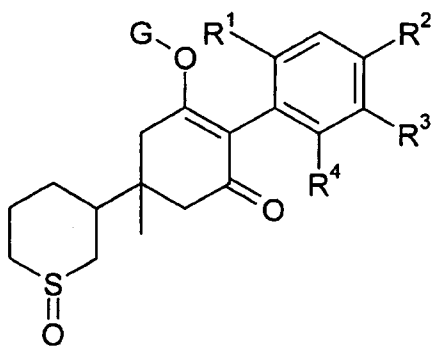
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1

Table 26

This table covers 290 compounds of the following type:

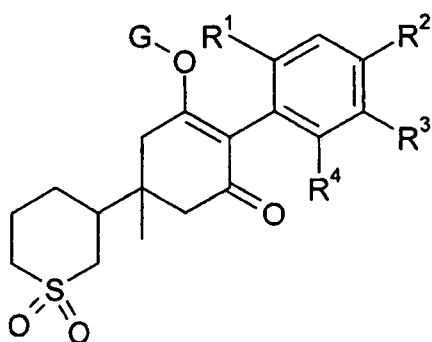


Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1

Table 27

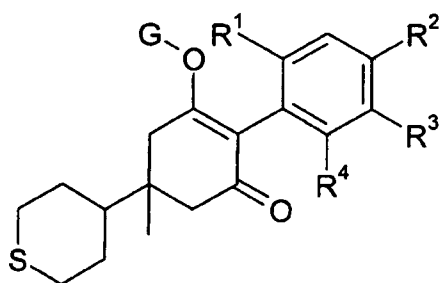
This table covers 290 compounds of the following type:

- 65 -



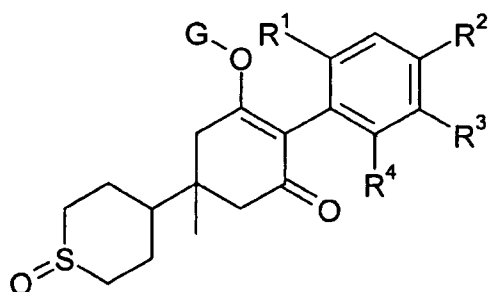
Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1
Table 28

This table covers 290 compounds of the following type:



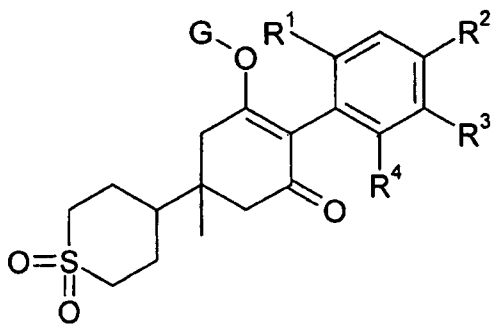
Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1
Table 29

This table covers 290 compounds of the following type:



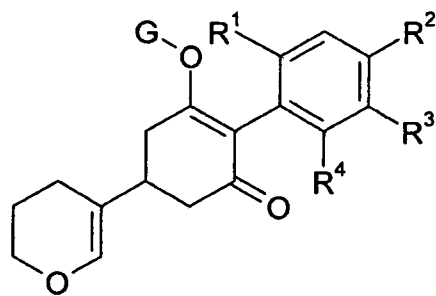
Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1
Table 30

This table covers 290 compounds of the following type:



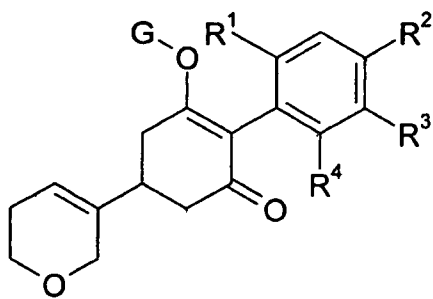
Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 31

This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 32

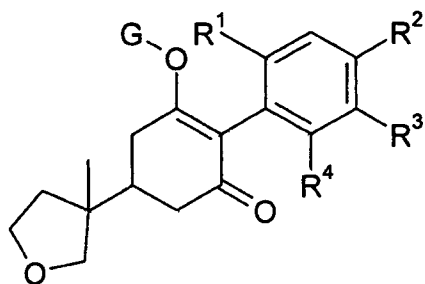
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R¹, R², R³ and R⁴ are defined in Table 1
Table 33

This table covers 290 compounds of the following type:

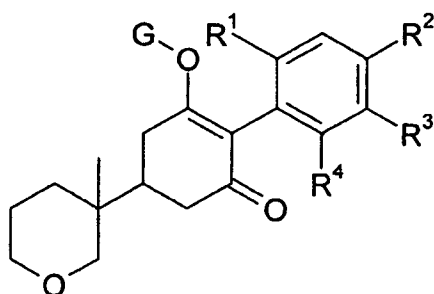
- 67 -



Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1

Table 34

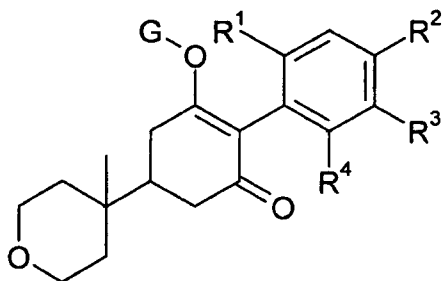
This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1

Table 35

This table covers 290 compounds of the following type:



Wherein G is hydrogen and R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are defined in Table 1.

Example 4

Preparation of 3-oxo-5-(tetrahydrofuran-3-yl)-2-(2,4,6-trimethylphenyl)cyclohex-1-enyl acetate
(Compound P1 in Table T2)

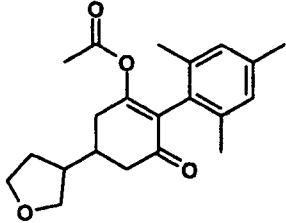
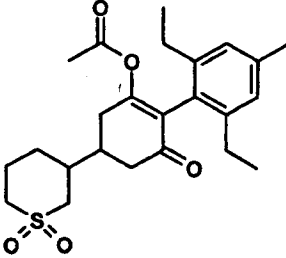
- 68 -

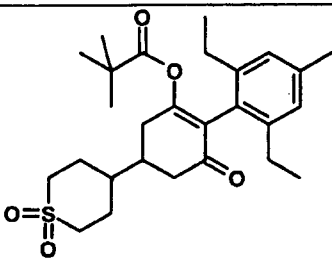
A solution of triethylamine (0.11 ml, 0.79 mmol) in dichloromethane (2 ml) is added dropwise to a chilled (ice-bath) solution of 2-(2,4,6-trimethylphenyl)-5-(tetrahydrofuran-3-yl)cyclohexane-1,3-dione (prepared by a method analogous to that described in Example 2) and acetyl chloride (0.056 ml, 0.79 mmol) in dichloromethane (4.5 ml). Once the addition is complete the cooling bath is removed and the reaction mixture is stirred at room temperature overnight. The reaction mixture is diluted with dichloromethane (35 ml) and washed with saturated aqueous sodium bicarbonate solution (20 ml). The organic phase is dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and the filtrate is evaporated *in vacuo*. The residue is purified by column chromatography on silica gel, eluting with a mixture of ethyl acetate and hexane to give 3-oxo-5-(tetrahydrofuran-3-yl)-2-(2,4,6-trimethylphenyl)cyclohex-1-enyl acetate.

¹H NMR data (CDCl₃, ppm): δ_H 6.83 (s, 2H), 4.00-3.89 (m, 2H), 3.79 (m, 1H), 3.49 (m, 1H), 2.78-2.54 (m, 3H), 1.65 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 2.32-2.21 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.10 (m, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.86 (d, 3H).

Compounds in Table T2 below are prepared by similar methods using appropriate starting materials.

Table T2

Compound Number	Structure	¹ H NMR - CDCl ₃ unless stated
P1		δ 6.83 (s, 2H), 4.00-3.89 (m, 2H), 3.79 (m, 1H), 3.49 (m, 1H), 2.78-2.54 (m, 3H), 1.65 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 2.32-2.21 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.10 (m, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.86 (d, 3H)
P2		δ 6.90 (s, 2H), 3.14 (m, 2H), 3.03 (m, 2H), 2.77 (m, 1H), 2.66 (m, 2H), 2.44 (m, 2H), 2.34-2.25 (m, 8H), 2.18 (m, 1H), 2.05 (m, 2H), 1.89 (s, 3H), 1.64 (m, 1H), 1.10 (2 x t, 6H)

Compound Number	Structure	¹ H NMR - CDCl ₃ unless stated
P3		δ 6.88 (s, 2H), 3.15 (m, 2H), 3.04-2.96 (m, 2H), 2.81-2.61 (m, 3H), 2.49-2.39 (m, 1H), 2.35-2.26 (m, 8H), 2.23 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 1.69 (m, 1H), 1.10 (2 x t, 6H), 0.88 (s, 9H)

Experimental procedures to key intermediates.

Example 1A

Preparation of 2,6-diethyl-4-methylphenylboronic acid

To a solution at -78°C of 25g (110 mmol) of 2,6-diethyl-4-methylbromobenzene (preparation described in WO 2000078712) in 240 ml of tetrahydrofuran is added a ~1.6 M solution of butyllithium in hexanes (75 ml, 120 mmol) dropwise over 10 minutes. The mixture is stirred for 10 minutes at -78°C, then trimethylborate (24.6 ml, 22.9g; 220 mmol) is added at once and stirring is continued at -78°C for 30 minutes. The cooling bath is removed and the solution is allowed to warm up to room temperature over 1 hour and quenched with 2N aqueous hydrochloric acid (140 ml).

The organic layer is separated, and the aqueous phase is extracted three times with diethyl ether : hexane 1:1. The organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate concentrated *in vacuo*. The oily residue is taken up in hexane under stirring, and the white solid is collected by filtration to give 2,6-diethyl-4-methylphenylboronic acid. The filtrate is concentrated and purified by column chromatography on silica gel give a further quantity of desired product. A combined yield of 16.6g (78%) of 2,6-diethyl-4-methylphenylboronic acid is obtained.

Example 1B

Preparation of 5-(4-chlorophenyl)-2-methylphenylboronic acid

Step 1

4-Chlorophenylboronic acid (20.2 g, 0.13mol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) (3.7g, 0.003 mol) are added to a solution of 5-bromo-2-methylaniline (20 g, 0.1mol) in 1,2-dimethoxyethane (200 ml). After stirring the reaction mixture for 15 minutes at 20°C, a solution of 20% aqueous sodium carbonate (300ml) is added to the mixture, and the resulting mixture is

- 70 -

refluxed for 24 hours. The reaction mixture is cooled to room temperature, diluted with water (600 ml) and extracted using ethyl acetate. The combined organic extracts are dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate evaporated *in vacuo*. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with 7% ethyl acetate in hexane to give 5-(4-chlorophenyl)-2-methylaniline (21.0 g).

Step 2

Hydrobromic acid (48% wt. in water, 120 ml) is added dropwise to a suspension of 5-(4-chlorophenyl)-2-methylaniline (21g, 0.09 mol) in water (80ml), and the mixture stirred until the solid is dissolved. The mixture is cooled to -5°C and a solution of sodium nitrite (10.12 g, 0.14 mol) in water (50 ml) is added dropwise, maintaining the temperature at 0-5°C. The reaction mixture is stirred for 1 hour, then added to a pre-cooled solution of cuprous bromide (17.9 g, 0.12 mol) in hydrobromic acid (48% wt. in water, 120 ml) at 0°C. The reaction mixture is stirred and allowed to warm to room temperature overnight. The mixture is extracted with ethyl acetate, and the organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate concentrated *in vacuo*. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with 2% ethyl acetate in hexane to give 5-(4-chlorophenyl)-2-methyl-1-bromobenzene (15.0 g).

Step 3

5-(4-chlorophenyl)-2-methyl-1-bromobenzene (5.0 g, 0.02 mol) is dissolved in THF (125 ml), and the temperature is brought to -78°C. n-Butyllithium (1.33 molar solution in hexanes, 17.3 ml,) is added dropwise over 30 minutes, maintaining the temperature at around -78°C. The reaction mixture is stirred for one and half hours at -78 °C, then trimethylborate (2.58 g, 0.024 mol) is added dropwise and the reaction mixture stirred for three and half hours, allowing it to warm to 0 °C. A solution of 2N aqueous hydrochloric acid (50 ml) is then added dropwise, and once the addition is complete the mixture is stirred for 2 hours. The mixture is concentrated *in vacuo* to remove most of the tetrahydrofuran, then diluted with water (~ 80 ml) and extracted with diethyl ether. The organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate evaporated *in vacuo*. The residue is further purified by flash column chromatography on silica gel, eluting with 7% ethyl acetate in hexane to give 5-(4-chlorophenyl)-2-methylphenylboronic acid (2.5 g).

Example 1C

Preparation of 5-(4-chlorophenyl)-2-ethylphenylboronic acid

- 71 -

Step 1

Ammonium nitrate (39.6 g, 0.49 mol) is added portionwise to a chilled (ice-bath) solution of 4-ethylaniline (20 g, 0.16 mol) in concentrated sulfuric acid (100ml, maintaining the temperature – 10° to 0°C by external cooling. The reaction mixture is stirred for two hours, then poured onto crushed ice, and the precipitate is collected by filtration. The solid is taken up in water, the solution made neutral by addition of dilute aqueous sodium hydroxide solution and the extracted with ethyl acetate. The organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate evaporated *in vacuo* to give 4-ethyl-3-nitroaniline (20 g).

Step 2

Hydrobromic acid (48% wt. in water, 240 ml) is added dropwise to a suspension of 4-ethyl-3-nitroaniline (20 g, 0.12 mol) in water (80ml), and the mixture stirred until the solid is dissolved. The mixture is cooled to -5°C and a solution of sodium nitrite (19.8 g, 0.28 mol) in water (100 ml) is added dropwise, maintaining the temperature at 0-5°C. Once the addition is complete, the cooling bath is removed and the reaction mixture is stirred for one hour at room temperature. The mixture is added dropwise to a pre-cooled solution of cuprous bromide (22.4 g, 0.16 mol) in hydrobromic acid (48% wt. in water) at 0°C. The reaction mixture is stirred and allowed to warm to room temperature over three hours. The mixture is extracted with diethyl ether, and the organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate concentrated *in vacuo*. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with hexane to give 4-bromo-1-ethyl-2-nitrobenzene (18 g).

Step 3

A solution of ammonium chloride (12.5 g, 0.2 mol) in water (30 ml) is added to a mixture of zinc dust (35.7 g, 0.5 mol) and 4-bromo-1-ethyl-2-nitrobenzene (18 g, 0.07 mol) in methanol (720 ml) and water (180 ml). The reaction mixture is refluxed for one hour, then cooled to room temperature and filtered through a plug of diatomaceous earth. The filtrate is concentrated *in vacuo*, then diluted with water and extracted with ethyl acetate. The combined organic extracts are washed with water and brine, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate concentrated *in vacuo* to yield 5-bromo-2-ethylaniline (14 g), used without further purification in the next step.

Step 4

4-Chlorophenylboronic acid (13.2 g, 0.08 mol) and tetrakis(triphenylphosphine) palladium (0) (2.4 g, 0.002 mol) are added to a solution of 5-bromo-2-ethylaniline (14.1 g, 0.07 mol) in 1,2-dimethoxyethane (140 ml). After stirring the reaction mixture for 15 minutes at 20°C, a solution of

- 72 -

20% aqueous sodium carbonate (300ml) is added to the mixture, and the resulting mixture is refluxed for 24 hours. The reaction mixture is cooled to room temperature, diluted with water and extracted using ethyl acetate. The combined organic extracts are dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate evaporated *in vacuo*. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with 5% ethyl acetate in hexane to give 5-(4-chlorophenyl)-2-ethylaniline (14.3 g).

Step 5

Hydrobromic acid (48% wt. in water, 85 ml) is added dropwise to a suspension of 5-(4-chlorophenyl)-2-ethylaniline (14.3 g, 0.062 mol) in water (57 ml), and the mixture stirred. The mixture is cooled to -5°C and a solution of sodium nitrite (5.07 g, 0.072 mol) in water (25 ml) is added dropwise, maintaining the temperature at 0-5°C. The reaction mixture is stirred for 1 hour, then added to a pre-cooled solution of cuprous bromide (9 g, 0.062 mol) in hydrobromic acid (48% wt. in water, 64 ml) at 0°C. The reaction mixture is stirred and allowed to warm to room temperature overnight. The mixture is diluted with water, extracted with diethyl ether, and the organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate concentrated *in vacuo*. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with 2% ethyl acetate in hexane to give 5-(4-chlorophenyl)-2-ethyl-1-bromobenzene (10 g).

Step 6

5-(4-chlorophenyl)-2-ethyl-1-bromobenzene (10 g, 0.03 mol) is dissolved in THF (250 ml), and the temperature is brought to -78°C. n-Butyllithium (1.33 molar solution in hexanes, 34.6 ml,) is added dropwise over 30 minutes, maintaining the temperature at around -78°C. The reaction mixture is stirred for one and half hours, then trimethylborate (4.9 g, 0.05 mol) is added dropwise and the reaction mixture stirred for two hours. A solution of 2N aqueous hydrochloric acid (100 ml) is added dropwise, and once the addition is complete the mixture is stirred for two hours. The mixture is concentrated to remove most of the tetrahydrofuran, then diluted with water and extracted with diethyl ether. The organic extracts are washed with water and brine, combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate evaporated *in vacuo*. The residue is further purified by flash column chromatography on silica gel, eluting with 7% ethyl acetate in hexane to give 5-(4-chloro-phenyl)-2-methylphenylboronic acid (5.4 g).

Example 1D

Preparation of 3,5-dimethylbiphenylboronic acid

tert-Butyllithium (1.7 M solution in hexanes, 36.2 ml, 62.6 mmol) is added dropwise to a solution of 3,5-dimethylbiphenyl (7.27g; 28 mmol) in dry tetrahydrofuran (150 ml) at -78 °C and stirred under an atmosphere of nitrogen for 30 minutes. Trimethyl borate (9.54 ml; 84 mmol) is added and the resulting mixture is stirred at -78 °C for 30 min and then allowed to warm to room temperature. The reaction mixture is acidified with aqueous hydrochloric acid and extracted with ether (2 x 150ml). The organic layers are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate evaporated *in vacuo* to give a yellow solid. The crude product is triturated with *iso*-hexane and filtered to give 3,5-dimethylbiphenylboronic acid (5.89 g) as a white powder.

Example 1EPreparation of 3,5-dimethylbiphen-4-yllead triacetate

To a solution of lead tetraacetate (4.3 g, 9.7 mmol) in dry chloroform (15 ml) at 40 °C is added 3,5-dimethylbiphen-4-ylboronic acid (2.0 g; 8.8 mmol) in one portion under an atmosphere of nitrogen. The mixture is stirred at 40 °C for 4 hours, and then is cooled to room temperature. The precipitate is removed by filtration, and the filtrate is then passed through a plug of potassium carbonate supported on diatomaceous earth to remove acetic acid. The filtrate is evaporated *in vacuo* to afford 3,5-dimethylbiphen-4-yllead triacetate (3.37g) as a brown oil.

Biological Examples

Monocotyledonous and dicotyledonous test plants were sown in standard soil in pots. After cultivation for one day (pre-emergence) or after 10 days cultivation (post-emergence) under controlled conditions in a glasshouse, the plants were sprayed with an aqueous spray solution derived from the formulation of the technical active ingredient in 0.6 ml acetone and 45 ml formulation solution containing 10.6% Emulsogen EL (Registry number 61791-12-6), 42.2% N-methyl pyrrolidone, 42.2% dipropylene glycol monomethyl ether (Registry number 34590-94-8) and 0.2 % X-77 (Registry number 11097-66-8). The test plants were then grown in a greenhouse under optimum conditions until, 14 or 15 days later for post-emergence and 19, 20 or 21 days for pre-emergence, the test was evaluated (100 = total damage to plant; 0 = no damage to plant).

Test plants:

Alopecurus myosuroides (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE), *Setaria*

faberi (SETFA), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG)

Pre-Emergence Activity

Compound Number	Rate g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	500	100	100	100	100	100	90
T3	500	90	90	100	60	100	100
T4	500	100	70	100	100	90	100
T6	500	90	20	100	100	100	100
T7	500	70	30	100	100	100	100
T8	500	100	60	80	100	100	100
T9	500	60	60	100	100	80	100
T10	500	90	50	-	70	80	80
T11	500	80	70	80	100	100	100
T12	500	90	90	100	100	100	100
T13	500	90	80	100	100	100	100
T14	500	60	20	70	90	90	70
T15	500	60	60	80	90	70	20
T16	500	0	100	100	100	100	100
T17	500	20	70	0	50	60	60
T18	500	100	100	100	100	100	100
T19	500	100	90	100	100	100	100

Compound Number	Rate g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T20	500	100	100	100	100	100	100
T21	500	40	70	40	100	100	100
T22	500	90	90	90	-	-	70
T23	500	100	100	100	70	100	50
P1	500	60	20	70	0	60	30
P2	500	90	100	80	100	100	100
P3	500	90	80	90	90	100	100

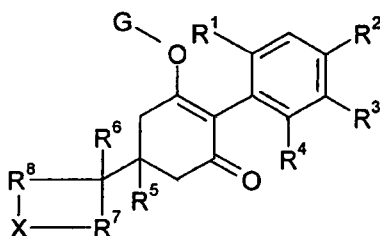
Post-Emergence Activity

Compound Number	Rate g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	500	90	100	90	90	100	100
T3	500	100	90	100	90	80	100
T4	500	100	100	100	100	100	80
T6	500	100	90	100	100	100	100
T7	500	90	90	80	100	100	100
T8	500	80	70	100	90	90	90
T9	500	80	70	100	80	90	100
T10	500	80	60	80	80	90	90
T11	500	90	90	90	100	100	100

Compound Number	Rate g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T12	500	90	90	90	100	100	100
T13	500	100	100	100	100	90	90
T14	500	70	30	60	90	90	80
T15	500	60	20	60	90	80	70
T16	500	100	80	90	100	100	90
T17	500	20	20	0	90	90	90
T18	500	90	100	70	100	100	70
T19	500	80	90	80	100	100	100
T20	500	80	70	60	90	100	100
T21	500	80	70	70	90	80	100
T22	500	90	90	80	100	100	80
T23	125	90	90	90	50	70	80
P1	500	80	20	80	70	80	70
P2	125	10	20	0	20	90	20
P3	125	70	30	0	60	70	60

What is claimed is:

1. Compounds of Formula (I)



Formula (I)

wherein

R¹ is methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, cyclopropyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy or haloethoxy,

R² and R³ are, independently hydrogen, halogen, C₁-C₆alkyl, C₁-C₆haloalkyl, C₁-C₆alkoxy, C₁-C₆haloalkoxy, C₂-C₆alkenyl, C₂-C₆haloalkenyl, C₂-C₆alkynyl, C₃-C₆alkenyloxy, C₃-

C₆haloalkenyloxy, C₃-C₆alkynyloxy, C₃-C₆cycloalkyl, C₁-C₆alkylthio, C₁-C₆alkylsulfinyl, C₁-

C₆alkylsulfonyl, C₁-C₆alkylsulfonyloxy, C₁-C₆haloalkylsulfonyloxy, cyano, nitro, phenyl, phenyl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro, halogen, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl or C₁-C₃alkylsulfonyl, or heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro, halogen, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl or C₁-C₃alkylsulfonyl,

R⁴ is hydrogen, methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy or haloethoxy,

X is O, S, S(O) or S(O)₂,

R⁵ is hydrogen or methyl,

R⁶ is hydrogen, methyl or ethyl, or forms a double bond, which links the carbon atom, to which R⁶ is attached, with the adjacent carbon atom of R⁷ or R⁸,

R⁷ and R⁸ are independently of each other C₁-C₅alkylene, which is unsubstituted or substituted by methyl or ethyl, or C₂-C₅alkenylene, which is unsubstituted or substituted by methyl or ethyl, and

G is hydrogen, an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium, ammonium or a latentating group.

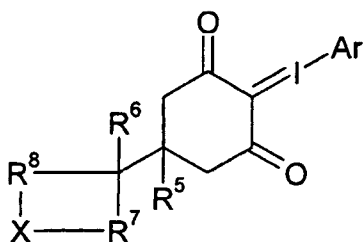
2. Compounds according to claim 1, wherein R¹ is methyl, ethyl, methoxy or halogen.

- 78 -

3. Compounds according to claim 2, wherein R¹ is methyl or ethyl.
4. Compounds according to claim 1, wherein R² is hydrogen, halogen, methyl, ethyl, phenyl or phenyl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro, halogen, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl or C₁-C₃alkylsulfonyl.
5. Compounds according to claim 4, wherein R² is hydrogen or methyl.
6. Compounds according to claim 1, wherein R³ is hydrogen, halogen, methyl, ethyl, phenyl or phenyl substituted by C₁-C₃alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro, halogen, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl or C₁-C₃alkylsulfonyl.
7. Compounds according to claim 6, wherein R³ is hydrogen or phenyl substituted by halogen.
8. Compounds according to claim 1, wherein R⁴ is hydrogen, methyl or ethyl.
9. Compounds according to claim 1, wherein R¹, R² and R⁴ are independently of each other methyl or ethyl and R³ is hydrogen.
10. Compounds according to claim 1, wherein R¹ is methyl or ethyl, R² is hydrogen, R³ is phenyl or phenyl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro or halogen, or heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro or halogen.
11. Compounds according to claim 1, wherein R¹ is methyl or ethyl, R² is phenyl or phenyl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro or halogen, or heteroaryl or heteroaryl substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₃haloalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃haloalkoxy, cyano, nitro or halogen, R³ is hydrogen and R⁴ is hydrogen, methyl or ethyl.
12. Compounds according to claim 1, wherein R⁵ is hydrogen.
13. Compounds according to claim 1, wherein R⁶ is hydrogen.
14. Compounds according to claim 1, wherein R⁷ and R⁸ are independently of each other methylene, ethylene, propylene, ethenylene or propenylene.

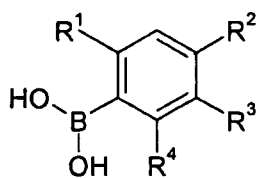
- 79 -

15. Compounds according to claim 14, wherein R^7 and R^8 are ethylene.
16. Compounds according to claim 1, wherein the latentating group G is $C(X^a)-R^a$ or $C(X^b)-X^c-R^b$.
17. Compounds according to claim 1, wherein G is hydrogen, an alkali metal or alkaline earth metal.
18. Compounds according to claim 15, wherein G is hydrogen.
19. Compounds according to claim 1, wherein X is O or S.
20. Compounds according to claim 1, wherein X is $S(O)$ or $S(O)_2$.
21. A process for the preparation of a compound of Formula (I) according to claim 1, wherein G is hydrogen, which comprises reacting a compound of the Formula (Z)



Formula (Z)

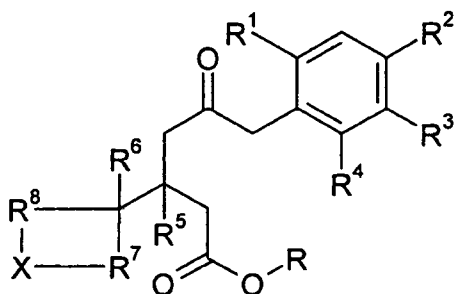
wherein R^6 , R^7 , R^8 and X have the meanings assigned to them in claim 1, and Ar is an optionally substituted phenyl group with an aryl boronic acid of the Formula (AA)



Formula (AA)

wherein R^1 , R^2 , R^3 and R^4 have the meanings assigned to them in claim 1, in the presence of a palladium catalyst and a base.

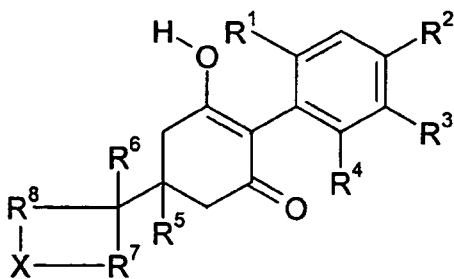
22. A process for the preparation of a compound of Formula (I) according to claim 1, wherein G is hydrogen, which comprises cyclisation of the compound of the Formula (B)



Formula (B)

wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 and X have the meanings assigned to them in claim 1 and R is alkyl, under acidic or basic conditions.

23. A process for the preparation of a compound of Formula (I) according to claim 1, wherein G is an alkyl, acyl, phosphoryl or sulfonyl group, which comprises treating the compound of the formula (A)

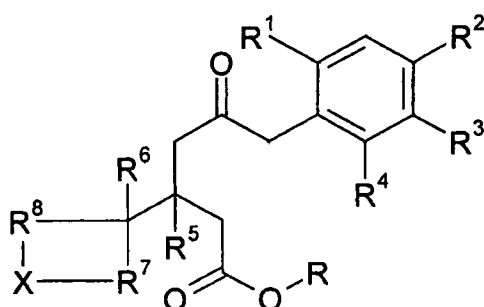


Formula (A)

wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 and X have the meanings assigned to them in claim 1 with a compound of the formula $G - Y$, wherein G represents the alkyl, acyl, phosphoryl or sulfonyl group to be incorporated and Y is a suitable nucleofuge, in the presence of at least one equivalent of a base.

24. A process for the preparation of a compound of Formula (I) according to claim 1, wherein G is hydrogen, which comprises cyclisation of the compound of the Formula (B)

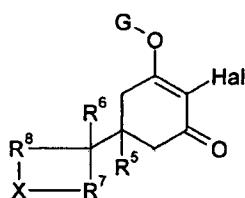
- 81 -



Formula (B)

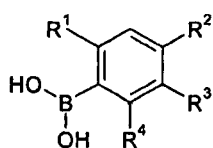
wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 and X have the meanings assigned to them in claim 1 and R is hydrogen, under acidic conditions.

25. A process for the preparation of a compound of Formula (I) according to claim 1, wherein G is C_1 - C_4 alkyl and R^5 , R^6 , R^7 and R^8 have the meanings assigned to them in claim 1, which comprises treating a compound of Formula (KK)



Formula (KK)

wherein G is C_1 - C_4 alkyl, Hal is chlorine, bromine or iodine with an aryl boronic acid of Formula (AA)



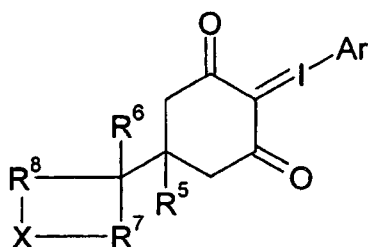
Formula (AA)

wherein R^1 , R^2 , R^3 and R^4 have the meanings assigned to them in claim 1, in the presence of a base, a solvent and a palladium catalyst.

26. A process for the preparation of a compound of Formula (I), wherein G is H, which comprises

the hydrolysis of a compound of Formula (I) wherein G is C₁-C₄ alkyl under acidic conditions.

27. Compounds of the Formula (Z)



Formula (Z)

wherein R⁶, R⁷, R⁸ and X have the meanings assigned to them in claim 1, and Ar is an optionally substituted phenyl group

28. A method of controlling grasses and weeds in crops of useful plants, which comprises applying a herbicidally effective amount of a compound of Formula (I), or of a composition comprising such a compound, to the plants or to the locus thereof.

29. A herbicidal composition, which, in addition to comprising formulation adjuvants, comprises a herbicidally effective amount of a compound of Formula (I).

30. A composition according to claim 29, which, in addition to comprising the compound of Formula (I), comprises a further herbicide as mixing partner.

31. A composition according to claim 29, which, in addition to comprising the compound of Formula (I), comprises a safener.

32. A composition according to claim 29, which, in addition to comprising the compound of formula (I), comprises a further herbicide as mixing partner and a safener.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/001840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D309/06	A01N43/16	C07D305/06	C07D307/12	C07D309/22
C07D313/04	C07D333/16	C07D333/48	C07D335/02	C07D405/10
C07D409/10	A01N43/08	A01N43/10	A01N43/18	A01N43/22

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

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, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS 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 01/74770 A (BAYER AG [DE]; RUTHER MICHAEL [DE]; HAGEMANN HERMANN [DE]; SCHNEIDER U) 11 October 2001 (2001-10-11) cited in the application page 186 - page 190; claim 1 page 230; claims 17-21	1-9, 12-19, 22, 23, 28-32
A	US 4 659 372 A (WHEELER THOMAS N [US]) 21 April 1987 (1987-04-21) the whole document; in particular, columns 57-58, table I, example 206, and columns 67-68, table II, example 206	1-9, 12-19, 28-32

☐ 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

8 May 2008

Date of mailing of the international search report

16/05/2008

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

Fink, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/001840

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0174770	A	11-10-2001	AU 782557 B2	11-08-2005
			AU 4421501 A	15-10-2001
			BR 0109750 A	25-02-2003
			CA 2404868 A1	30-09-2002
			CN 1431996 A	23-07-2003
			CN 1631878 A	29-06-2005
			CN 1680272 A	12-10-2005
			CN 1880293 A	20-12-2006
			CN 1982296 A	20-06-2007
			DE 10016544 A1	11-10-2001
			EP 1280770 A1	05-02-2003
			HK 1057369 A1	16-11-2007
			JP 2004501071 T	15-01-2004
			MX PA02009730 A	27-05-2003
			PL 362703 A1	02-11-2004
			RU 2280643 C2	27-07-2006
			UA 73984 C2	15-01-2003
			US 2003216260 A1	20-11-2003
			ZA 200206836 A	18-09-2003
US 4659372	A	21-04-1987	NONE	

COMPUESTOS 2-ARIL-5-HETEROCICLIL-CICLOHEXAN-1,3-DIONA Y
SU USO COMO HERBICIDAS

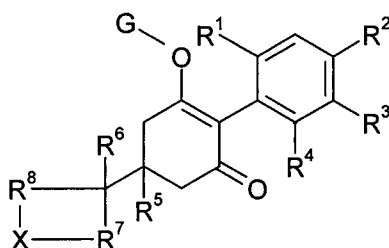
La presente invención se relaciona con nuevas dionas cíclicas,
5 herbicidamente activas, y con sus derivados, con procesos para su preparación,
con composiciones que comprenden dichos compuestos, y con su uso en el
control de malas hierbas, en especial, en cultivos de plantas útiles; o en la
inhibición del crecimiento de plantas.

Las dionas cíclicas que tienen acción herbicida se describen, por ejemplo,
10 en el documento WO 01/74770.

Ahora se han hallado nuevos compuestos de ciclohexanodiona y sus
derivados, que tienen propiedades herbicidas y de inhibición del crecimiento.

La presente invención, en consecuencia, se relaciona con compuestos de
la Fórmula (I):

15



(I),

donde:

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

R² y R³ son, de manera independiente, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆,
haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-
C₆, alquinilo C₂-C₆, alqueniloxi C₃-C₆, haloalqueniloxi C₃-C₆, alquiniloxi C₃-C₆,
cicloalquilo C₃-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆,
25 alquilsulfoniloxi C₁-C₆, haloalquilsulfoniloxi C₁-C₆, ciano, nitro, fenilo, fenilo
sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃,

ciano, nitro, halógeno, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃ o alquilsulfonilo C₁-C₃; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃ o alquilsulfonilo C₁-C₃;

- 5 R⁴ es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi;

X es O, S, S(O) o S(O)₂;

R⁵ es hidrógeno o metilo;

- 10 R⁶ es hidrógeno, metilo o etilo, o forma un doble enlace, que une el átomo de carbono al cual está unido R⁶, con el átomo de carbono adyacente de R⁷ o R⁸;

R⁷ y R⁸ son, de manera independiente entre sí, alquilenos C₁-C₅, que están no sustituidos o sustituidos con metilo o etilo; o alquenileno C₂-C₅, que están no sustituidos o sustituidos con metilo o etilo;

- 15 G es hidrógeno, un metal alcalino, metal alcalinotérreo, sulfonio, amonio o un grupo de latencia.

- 20 En las definiciones de sustituyentes de los compuestos de la Fórmula (I), los sustituyentes de alquilo y las porciones alquilo de alcoxi, alquilamino, etc. que tienen 1 a 6 átomos de carbono son, preferentemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, al igual que sus isómeros rectos y ramificados. Los grupos alquilo superior de hasta 18 átomos de carbono comprenden, preferentemente, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo. Los radicales alquenilo y alquinilo que tienen 2 a 6 átomos de carbono, al igual que hasta 18 átomos de carbono, pueden ser rectos o ramificados, y pueden contener más de 1 enlace doble o triple, respectivamente. Ejemplos son vinilo, alilo, propargilo, butenilo, butinilo, pentenilo y pentinilo. Los grupos cicloalquilo adecuados contienen 3 a 6 átomos de carbono, y son, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Se prefieren ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Ejemplos preferidos
- 25

de heteroarilos son grupos tienilo, furilo, pirrolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piridilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, benzofurilo, benzotienilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, indolilo, quinolinilo y quinoxalinilo, y cuando es apropiado, sus N-óxidos y sales. El grupo G es

5 hidrógeno o un metal alcalino, metal alcalinotérreo, sulfonio ($-\text{S}(\text{alquilo}_3\text{C}_1\text{C}_6)^+$), amonio ($-\text{NH}_4^+$ o $-\text{N}(\text{alquiloC}_1\text{C}_6)_4^+$) o un grupo de salida. Este grupo G de latencia se selecciona de manera de permitir su eliminación mediante uno o una combinación de procesos bioquímicos, químicos o físicos, a fin de lograr compuestos de la Fórmula (I) donde G es H, antes o después de la aplicación al

10 área tratada o a las plantas, o durante dicha aplicación. Ejemplos de estos procesos abarcan disociación enzimática, hidrólisis química y fotólisis. Los compuestos que portan grupos de latencia G pueden ofrecer ciertas ventajas, tales como mejor penetración de la cutícula de las plantas tratadas, mayor tolerancia de los cultivos, mejor compatibilidad o estabilidad en mezclas

15 formuladas que contienen otros herbicidas, agentes protectores de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas, o menor lixiviación en los suelos. Pueden emplearse una gran cantidad de grupos de latencia conocidos en el arte, en los nuevos compuestos.

En un grupo preferido de compuestos de la fórmula I, R^1 es metilo, etilo, vinilo, etinilo, metoxi o halógeno. Más preferentemente, R^1 es metilo o etilo.

20

Preferentemente, R^2 y R^3 son, de modo independiente, hidrógeno, metilo, etilo, halógeno, fenilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

Preferentemente, R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o etinilo y, más preferentemente, R^4 es hidrógeno, metilo o etilo.

25

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I) R^1 , R^2 y R^4 son, de modo independiente entre sí, metilo o etilo, y R^3 es hidrógeno.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), R^1 es metilo o etilo; R^2 es hidrógeno; R^3 es fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro o halógeno; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro o halógeno.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), R^1 es metilo o etilo; R^2 es fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro o halógeno; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro o halógeno; R^3 es hidrógeno y R^4 es hidrógeno, metilo o etilo.

El sustituyente R^5 es, preferentemente, hidrógeno.

El sustituyente R^6 es, preferentemente, hidrógeno.

En un grupo preferido de compuestos de la Fórmula (I), R^7 y R^8 son, independientemente entre sí, metileno, etileno, propileno o propenileno.

Más preferentemente, R^7 y R^8 son etileno.

El grupo de latencia G se selecciona, preferentemente, de los grupos: G es alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_2-C_8 , fenil-alquilo C_1-C_8 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , alquiltio C_1-C_3 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano o con nitro), heteroaril-alquilo C_1-C_8 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , alquiltio C_1-C_3 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano o con nitro), alquenilo C_3-C_8 , haloalquenilo C_3-C_8 , alquinilo C_3-C_8 , $C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$, $C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ o $CH_2-X^f-R^h$, donde X^a , X^b , X^c , X^d , X^e y X^f son, de manera independiente entre sí, oxígeno o azufre;

R^a es H, alquilo C_1-C_{18} , alquenilo C_2-C_{18} , alquinilo C_2-C_{18} , haloalquilo C_1-C_{10} , cianoalquilo C_1-C_{10} , nitroalquilo C_1-C_{10} , aminoalquilo C_1-C_{10} , alquilamino C_1-

C_5 alquilo C_1-C_5 , dialquilamino C_2-C_8 alquilo C_1-C_5 , cicloalquilo C_3-C_7 alquilo C_1-C_5 ,
 alcoxi C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , alqueniloxi C_3-C_5 alquilo C_1-C_5 , alquinilo C_3-C_5 oxialquilo C_1-C_5 ,
 alquiltio C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , alquilsulfinilo C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , alquilsulfonilo C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 ,
 alquilidenoaminoxio C_2-C_8 alquilo C_1-C_5 , alquilcarbonilo C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 ,
 5 C_5 alquilo C_1-C_5 , alcoxycarbonilo C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , aminocarbonil-alquilo C_1-C_5 ,
 alquilaminocarbonil C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , dialquilaminocarbonil C_2-C_8 alquilo C_1-C_5 ,
 alquilcarbonilamino C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , *N*-alquilcarbonilo C_1-C_5 -*N*-alquilamino C_1-C_5 -
 alquilo C_1-C_5 , trialquilsilil C_3-C_6 -alquilo C_1-C_5 , fenil-alquilo C_1-C_5 (donde el fenilo
 puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi
 10 C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , alquiltio C_1-C_3 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 ,
 halógeno, ciano, o con nitro), heteroaril-alquilo C_1-C_5 (donde el heteroarilo puede
 estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 ,
 haloalcoxi C_1-C_3 , alquiltio C_1-C_3 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 ,
 halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C_2-C_5 , cicloalquilo C_3-C_8 , fenilo o fenilo
 15 sustituido con alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 ,
 halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_3 ,
 haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro;

R^b es alquilo C_1-C_{18} , alquenilo C_3-C_{18} , alquinilo C_3-C_{18} , haloalquilo C_2-C_{10} ,
 cianoalquilo C_1-C_{10} , nitroalquilo C_1-C_{10} , aminoalquilo C_2-C_{10} , alquilamino C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 ,
 20 C_5 alquilo C_1-C_5 , dialquilamino C_2-C_8 alquilo C_1-C_5 , cicloalquilo C_3-C_7 alquilo C_1-C_5 ,
 alcoxi C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , alqueniloxi C_3-C_5 alquilo C_1-C_5 , alquiniloxi C_3-C_5 alquilo C_1-C_5 ,
 alquiltio C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , alquilsulfinilo C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , alquilsulfonilo C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 ,
 alquilidenoaminoxio C_2-C_8 alquilo C_1-C_5 , alquilcarbonil C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 ,
 alcoxycarbonil C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , aminocarbonil-alquilo C_1-C_5 ,
 25 alquilaminocarbonil C_1-C_5 -alquilo C_1-C_5 , dialquilaminocarbonil C_2-C_8 alquilo C_1-C_5 ,
 alquilcarbonilamino C_1-C_5 alquilo C_1-C_5 , *N*-alquilcarbonil C_1-C_5 -*N*-alquilamino C_1-C_5 -
 alquilo C_1-C_5 , trialquilsilil C_3-C_6 -alquilo C_1-C_5 , fenil-alquilo C_1-C_5 (donde el fenilo

- puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o con nitro), heteroaril-alquiloC₁-C₅ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquiloC₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro;
- 10 R^c y R^d son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₃-C₁₀, alquinilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₂-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₁-C₁₀, alquilaminoC₁-C₅alquiloC₁-C₅, dialquilaminoC₂-C₈alquiloC₁-C₅, cicloalquiloC₃-C₇alquiloC₁-C₅, alcoxiC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alqueniloxiC₃-C₅alquiloC₁-C₅, alquiniloxiC₃-C₅alquiloC₁-C₅,
- 15 alquiltioC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquilsulfiniloC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquilsulfoniloC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquilidenoaminoxilC₂-C₈alquiloC₁-C₅, alquilcarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alcoxycarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, aminocarbonil-alquiloC₁-C₅, alquilaminocarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, dialquilaminocarbonilC₂-C₈alquiloC₁-C₅, alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquiloC₁-C₅, N-alquilcarbonilC₁-C₅-N-
- 20 alquilaminoalquiloC₂-C₅, trialquilsililC₃-C₆alquiloC₁-C₅, fenil-alquiloC₁-C₅ (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o con nitro), heteroaril-alquiloC₁-C₅ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃,
- 25

halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro; difenilamino o difenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro; o cicloalquilamino C₃-C₇, di-cicloalquilamino C₃-C₇ o cicloalcoxi C₃-C₇; o R^c y R^d pueden unirse para formar un anillo de 3-7 miembros, que, en forma opcional, contiene un heteroátomo seleccionado de O o S;

R^e es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀, haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₅alquilo C₁-C₅, dialquilamino C₂-C₈alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅alquilo C₁-C₅, alqueniloxi C₃-C₅alquilo C₁-C₅, alquiniloxi C₃-C₅alquilo C₁-C₅, alquiltio C₁-C₅alquilo C₁-C₅, alquilsulfinilo C₁-C₅alquilo C₁-C₅, alquilsulfonilo C₁-C₅alquilo C₁-C₅, alquilidenoaminoxi C₂-C₈alquilo C₁-C₅, alquilcarbonil C₁-C₅alquilo C₁-C₅, alcoxycarbonil C₁-C₅alquilo C₁-C₅, aminocarbonil-alquilo C₁-C₅, alquilaminocarbonil C₁-C₅alquilo C₁-C₅, dialquilaminocarbonil C₂-C₈alquilo C₁-C₅, alquilcarbonilamino C₁-C₅alquilo C₁-C₅, N-alquilcarbonil C₁-C₅-N-alquilamino C₁-C₅alquilo C₁-C₅, trialquilsilil C₃-C₆alquilo C₁-C₅, fenil-alquilo C₁-C₅ (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o con nitro), heteroaril-alquilo C₁-C₅ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃,

halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro;

5 heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o

10 nitro; difenilamino o difenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquilamino C₃-C₇, di-cicloalquilamino C₃-C₇ o cicloalcoxi C₃-C₇, alcoxi C₁-C₁₀, haloalcoxi C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₅ o dialquilamino C₂-C₈;

R^f y R^g son, de manera independiente entre sí, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, dialquilamino C₂-C₈ alquilo C₁-C₅, cicloalquilo C₃-C₇ alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, alqueniloxi C₃-C₅ alquilo C₁-C₅, alquiniloxi C₃-C₅ alquilo C₁-C₅, alquiltio C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, alquilsulfinilo C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, alquilsulfonilo C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, alquilidenoaminox C₂-C₈ alquilo C₁-C₅, alquilcarbonil C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, alcoxycarbonil C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, aminocarbonil-alquilo C₁-C₅, alquilaminocarbonil C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, dialquilaminocarbonil C₂-C₈ alquilo C₁-C₅, alquilcarbonilamino C₁-C₅ alquilo C₁-C₅, N-alquilcarbonil C₁-C₅-N-alquilamino alquilo C₂-C₅, trialquilsilil C₃-C₆ alquilo C₁-C₅, fenil-alquilo C₁-C₅ (donde el

20 fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o con nitro), heteroaril-alquilo C₁-C₅ (donde el heteroarilo

25

R^h es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₃-C₁₀, alquinilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₂-C₁₀, alquilaminoC₁-C₅alquiloC₁-C₅, dialquilaminoC₂-C₈alquiloC₁-C₅, cicloalquiloC₃-C₇alquiloC₁-C₅, alcoxiC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alqueniloxiC₃-C₅alquiloC₁-C₅, alquiniloxiC₃-C₅alquiloC₁-C₅, alquiltioC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquilsulfiniloC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquilsulfoniloC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquildenoaminoxiC₂-C₈alquiloC₁-C₅, alquilcarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alcoxycarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, aminocarbonil-alquiloC₁-C₅, alquilaminocarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, dialquilaminocarbonilC₂-C₈alquiloC₁-C₅, alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquiloC₁-C₅, *N*-alquilcarbonilC₁-C₅-*N*-alquilaminoC₁-C₅alquiloC₁-C₅, trialquilsililC₃-C₆alquiloC₁-C₅, fenil-alquiloC₁-C₅ (donde el fenilo

R^h es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₃-C₁₀, alquinilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₂-C₁₀, alquilaminoC₁-C₅alquiloC₁-C₅, dialquilaminoC₂-C₈alquiloC₁-C₅, cicloalquiloC₃-C₇alquiloC₁-C₅, alcoxiC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alqueniloxiC₃-C₅alquiloC₁-C₅, alquiniloxiC₃-C₅alquiloC₁-C₅, alquiltioC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquilsulfiniloC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquilsulfoniloC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alquilidenoaminoxideC₂-C₈alquiloC₁-C₅, alquilcarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, alcoxycarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, aminocarbonil-alquiloC₁-C₅, alquilaminocarbonilC₁-C₅alquiloC₁-C₅, dialquilaminocarbonilC₂-C₈alquiloC₁-C₅, alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquiloC₁-C₅, *N*-alquilcarbonilC₁-C₅-*N*-alquilaminoC₁-C₅alquiloC₁-C₅, trialquilsililC₃-C₆alquiloC₁-C₅, fenil-alquiloC₁-C₅ (donde el fenilo

- puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o con nitro), heteroaril-alquiloC₁-C₅ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o con nitro), fenoxi-alquiloC₁-C₅ (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro), heteroariloxi-alquiloC₁-C₅ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro), haloalquenilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno o con nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro.

En particular, el grupo de latencia G es un grupo -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b, y los significados de X^a, R^a, X^b, X^c y R^b son los definidos con anterioridad.

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

- 20 En un grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), X es O o S.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), X es S(O) o S(O)₂.

- La invención se relaciona, además, con las sales que los compuestos de la fórmula I son capaces de formar con aminas, bases metálicas alcalinas o metálicas alcalinotérreas o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como formadores de sales, debe hacerse mención especial de los hidróxidos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, si bien, especialmente, los hidróxidos de sodio y potasio. Los compuestos
- 25

de la fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos, que pueden formarse durante la elaboración de sales.

Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sales de amonio comprenden amoníaco, al igual que alquilaminas C₁-C₁₈, hidroxialquilaminas C₁-C₄ y alcoxialquilaminas C₂-C₄ primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo, metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de butilamina, n-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, di-n-amilamina, diisoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, n-propanolamina, isopropanolamina, N,N-dietanolamina, N-etilpropanolamina, N-butiletanolamina, alilamina, n-but-2-enilamina, n-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, n-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, triisobutilamina, tri-sec-butilamina, tri-n-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo, piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo, anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, o-, m- y p-toluidinas, fenilendiaminas, bencidinas, naftilaminas y o-, m- y p-cloroanilinas; pero en especial, trietilamina, isopropilamina y diisopropilamina.

Las bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sales corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ donde R_a, R_b, R_c y R_d son, de manera independiente entre sí, alquilo C₁-C₄. Otras bases de

tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.

De acuerdo con la naturaleza de los sustituyentes G, R^c, R², R³ y R⁴, los compuestos de la fórmula I pueden presentarse en diferentes formas isómeras.

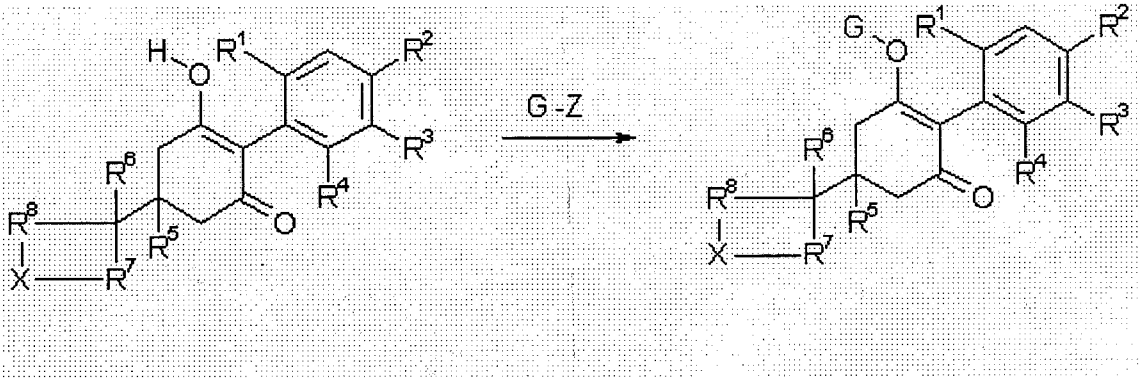
- 5 Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de la fórmula I pueden presentarse en diferentes formas tautómeras. Esta invención cubre todos dichos isómeros y tautómeros y sus mezclas en todas las proporciones. Además, cuando los sustituyentes contienen enlaces dobles, pueden presentarse isómeros cis- y trans. Estos isómeros, también, se encuentran dentro del alcance de los
- 10 compuestos reivindicados de la Fórmula (I).

Cuando los sustituyentes tienen el significado asignado anteriormente, los compuestos de la Fórmula (I) pueden prepararse por medio de procesos conocidos *per se*, por ejemplo, mediante el tratamiento de compuestos de la Fórmula A con un agente alquilante, acilante, fosforilante o sulfonilante.

- 15 Un compuesto de la Fórmula (I), donde G es alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₂-C₈, fenil-alquilo C₁-C₈ (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro), heteroaril-
- 20 alquilo C₁-C₈ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro), alquenilo C₃-C₈, haloalquenilo C₃-C₈, alquinilo C₃-C₈, C(X^a)-R^a, C(X^b)-X^c-R^b, C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g o CH₂-X^f-R^h donde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e, X^f, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h se definen según lo descrito con anterioridad, pueden prepararse
- 25 mediante el tratamiento de un compuesto de la Fórmula (A), que es un compuesto de la Fórmula (I) donde G es H, con un reactivo G-Z, donde G-Z es un agente alquilante tal como un haluro de alquilo (la definición de haluros de alquilo incluye

haluros de alquilo C₁-C₈ simples tales como yoduro de metilo y yoduro de etilo, haluros de alquilo sustituido tales como haluros de fenil-alquiloC₁-C₈, alquiléteres de clorometilo, Cl—CH₂-X^f-R^h, donde X^f es oxígeno, y sulfuros de clorometilalquilo Cl—CH₂-X^f-R^h, donde X^f es azufre), un sulfonato de alquilo C₁-C₈, o un sulfato de di-alquiloC₁-C₈; o con un haluro de alquenilo C₃-C₈, o con un haluro de alquínilo C₃-C₈, o con un agente acilante tal como un ácido carboxílico, HO-C(X^a)R^a, donde X^a es oxígeno, un cloruro ácido, Cl-C(X^a)R^a, donde X^a es oxígeno, o anhídrido ácido, [R^aC(X^a)]₂O, donde X^a es oxígeno, o un isocianato, R^cN=C=O, o un cloruro de carbamoilo, Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d (donde X^d es oxígeno y con la condición de que ninguno de R^c o R^d es hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoilo, Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d (donde X^d es azufre, y con la condición de que ninguno de R^c o R^d es hidrógeno), o un cloroformiato, Cl-C(X^b)-X^c-R^b (donde X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformiato Cl-C(X^b)-X^c-R^b (donde X^b es oxígeno y X^c es azufre); o un cloroditioformiato Cl-C(X^b)-X^c-R^b (donde X^b y X^c son azufre), o un isotiocianato, R^cN=C=S; o mediante el tratamiento sucesivo con disulfuro de carbono y un agente alquilante, o con un agente fosforilante tal como un cloruro de fosforilo, Cl-P(X^e)(R^f)-R^g, o con un agente sulfonilante tal como un cloruro de sulfonilo Cl-SO₂—R^e, preferentemente, en presencia de por lo menos un equivalente de base.

20



Fórmula A

Fórmula (I)

La O-alquilación de 1,3-dionas cíclicas es conocida; los métodos adecuados son descritos, por ejemplo, por T. Wheeler: US 4436666. M. Pizzorno y S. Albonico, en *Chem. Ind. (London)*, (1972), 425-426; H. Born *et al.*, en *J. Chem. Soc.*, (1953), 1779-1782; M. G. Constantino *et al.*, en *Synth. Commun.*, 5 (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian *et al.*, en *Synth. Commun.*, (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy *et al.*, en *Chem. Letters*, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha *et al.*, en *Tetrahedron Lett.*, (2004), 45, 7187-7188, han informado procedimientos alternativos.

La O-acilación de 1,3-dionas cíclicas puede efectuarse por medio de 10 procedimientos similares a los descritos, por ejemplo, por R. Haines: US 4175135, y por T. Wheeler: US 4422870, US 4659372 y US 4436666. Habitualmente, las dionas de la fórmula (A) pueden tratarse con un agente acilante, preferentemente, en presencia de por lo menos un equivalente de una base adecuada, y en forma opcional, en presencia de un solvente adecuado. La 15 base puede ser inorgánica, tal como un hidróxido o carbonato metálico alcalino, o un hidruro metálico, o una base orgánica tal como alcóxido metálico o amina terciaria. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas comprenden carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio; y las bases orgánicas adecuadas comprenden trialkilaminas, tales como trimetilamina y trietilamina; 20 piridinas u otras bases de aminas, tales como 1,4-diazobicyclo[2.2.2]-octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Las bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los solventes adecuados para esta reacción se seleccionan de manera de ser compatibles con los reactivos, y abarcan éteres tales como tetrahidrofurano y 1,2-dimetoxietano, y solventes halogenados tales como diclorometano y 25 cloroformo. Ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, pueden emplearse con éxito como base y como solvente. Para los casos donde el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación se efectúa, preferentemente, en presencia de un

agente de acoplamiento conocido, tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N,N'*-carbodiimidazol, y opcionalmente, en presencia de una base tal como trietilamina o piridina, en un solvente adecuado tal como tetrahidrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Los procedimientos adecuados son descriptos, por ejemplo, por W. Zhang y G. Pugh: *Tetrahedron Lett.*, (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe y T. Ishikawa: *J. Org. Chem.*, (1999), 64 (19), 6984-6988; y K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Matison: *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127(24), 8872-8888.

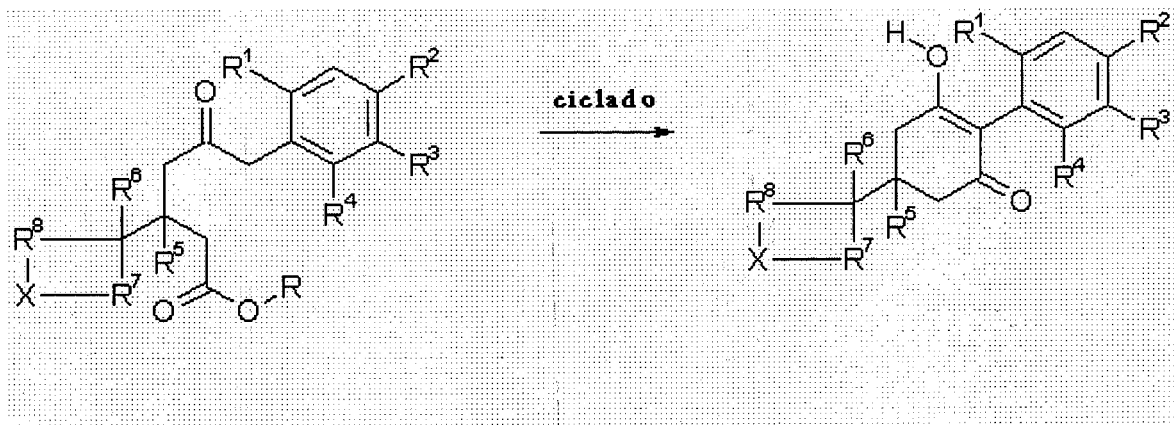
10 La fosforilación de 1,3-dionas cíclicas puede efectuarse usando un haluro de fosforilo o un haluro de tiofosforilo y una base, por medio de procedimientos análogos a aquellos descriptos por L. Hodakowski: US 4409153.

La sulfonilación de un compuesto de la fórmula (A) puede lograrse usando un haluro de alquilo, arilo sulfonilo, preferentemente, en presencia de por lo menos un equivalente de base, por ejemplo, mediante el procedimiento de C. Kowalski y K. Fields: *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 197-201.

Los compuestos de la fórmula (A), donde X es S(O) o X es S(O)₂ pueden prepararse a partir de compuestos de la fórmula (A) donde X es S, mediante la oxidación, de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno, o un perácido tal como ácido peracético o ácido *meta*-cloroperbenzoico, en condiciones conocidas.

Un compuesto de la Fórmula (A) puede prepararse mediante el ciclado de un compuesto de la Fórmula (B), donde R es hidrógeno o un grupo alquilo, preferentemente, en presencia de un ácido o una base, y en forma opcional, en presencia de un solvente adecuado, por medio de métodos análogos a los descriptos por T. Wheeler: US 4209532. Los compuestos de la Fórmula (B) se han diseñado particularmente como intermediarios en la síntesis de los

compuestos de la Fórmula (I). Un compuesto de la Fórmula (B) donde R es hidrógeno puede ciclarse en condiciones ácidas, preferentemente, en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente, en presencia de un solvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano.



Fórmula (B)

Fórmula (A)

Un compuesto de la Fórmula (B) donde R es alquilo (preferentemente, metilo o etilo) puede ciclarse en condiciones ácidas o alcalinas, preferentemente, en presencia de por lo menos un equivalente de una base fuerte tal como *ter*-butóxido de potasio, diisopropilamida de litio o hidruro de sodio, y en un solvente tal como tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido o *N,N*-dimetilformamida.

Un compuesto de la Fórmula (B), donde R es H, puede prepararse mediante la saponificación de un compuesto de la Fórmula (C) donde R' es alquilo (preferentemente, metilo o etilo), en condiciones convencionales, y luego, la acidificación de la mezcla de reacción a fin de efectuar la descarboxilación, por medio de procesos similares a los descritos, por ejemplo, por T. Wheeler: US 4209532.

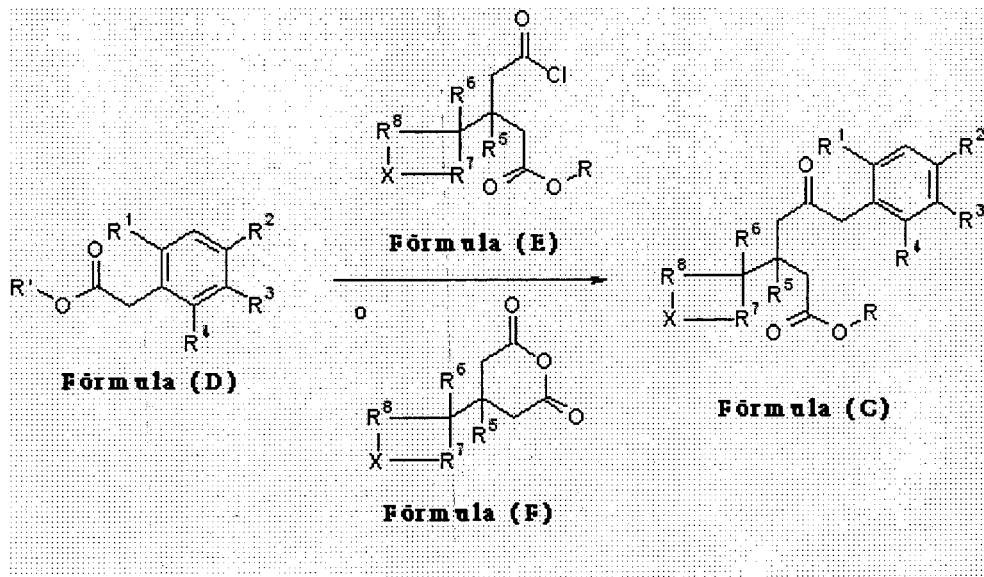


Fórmula (C)

Fórmula (B)

Un compuesto de la Fórmula (B), donde R es H, puede ser esterificado hasta un compuesto de la Fórmula (B), donde R es alquilo, en condiciones conocidas, por ejemplo, mediante el calentamiento con un alcohol de alquilo, ROH, en presencia de un catalizador ácido.

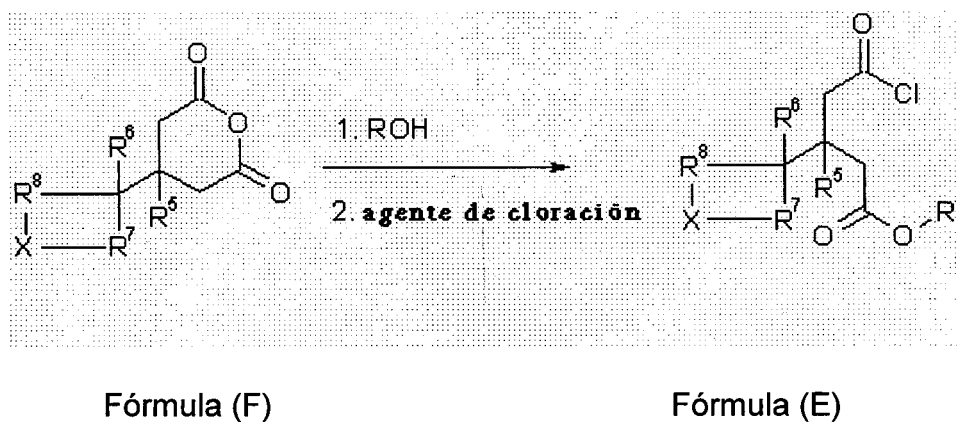
Un compuesto de la Fórmula (C), donde R es alquilo, puede prepararse mediante el tratamiento de un compuesto de la Fórmula (D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de la Fórmula (E), en condiciones alcalinas. Las bases adecuadas incluyen *ter*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio, y la reacción se efectúa, preferentemente, en un solvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno), a una temperatura de entre -80°C y 30°C. Alternativamente, un compuesto de la Fórmula (C), donde R es H, puede prepararse mediante el tratamiento de un compuesto de la Fórmula (D) con una base adecuada (tal como *ter*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio), en un solvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno), a una temperatura adecuada (entre -80°C y 30°C), y la reacción del anión resultante con un anhídrido adecuado de la Fórmula (F):



en presencia de una base

Los compuestos de la Fórmula (D) son compuestos conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

- 5 Un compuesto de la Fórmula (E) puede prepararse a partir de un compuesto de la Fórmula (F), mediante el tratamiento con un alcohol de alquilo, R-OH, seguido del tratamiento de ácido resultante con un reactivo de cloración tal como cloruro de oxalilo o cloruro de tionilo, en condiciones conocidas (ver, por ejemplo, las referencias de C. Rouvier.: *Tetrahedron Lett.* (1984), 25 (39), 4371; D. Walba y M. Wand: *Tetrahedron Lett.* (1982), 23, 4995; J. Cason: *Org. Synth. Coll. Vol. III*, (1955), 169).



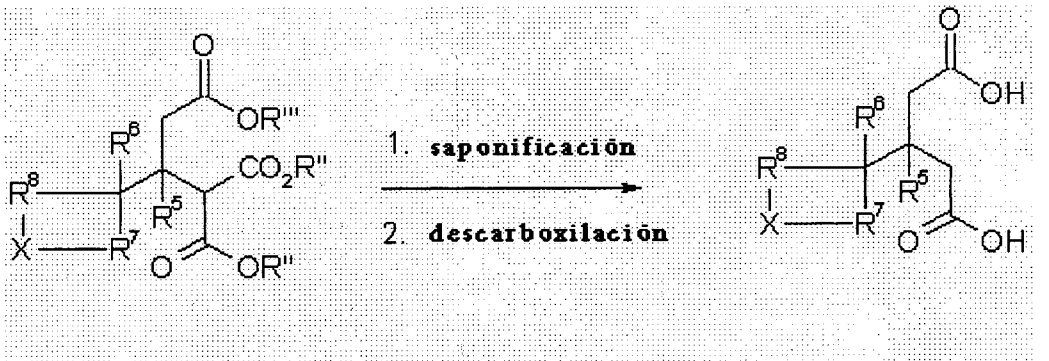
Un compuesto de la Fórmula (F) puede prepararse mediante el tratamiento de un compuesto de la Fórmula (G) con un agente deshidratante tal como un anhídrido ácido (como lo describe, por ejemplo, J. Cason: *Org. Synth. Coll.* Vol. IV, (1963), 630). Un anhídrido ácido preferido es anhídrido acético.



Fórmula (G)

Fórmula (F)

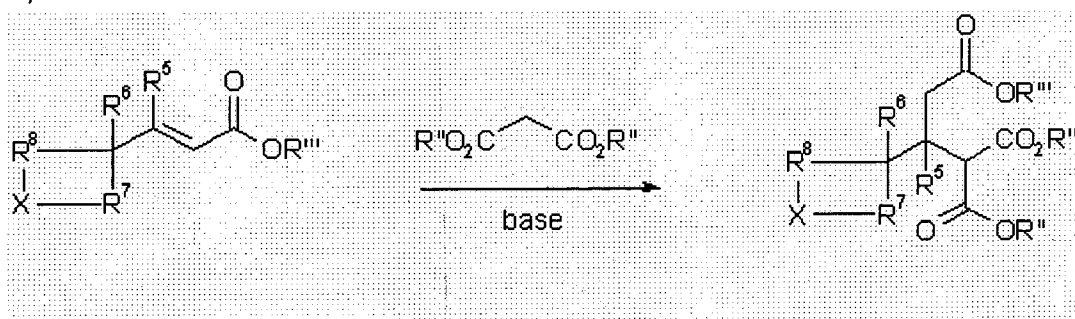
Un compuesto de la Fórmula (G) puede prepararse mediante la saponificación de un éster de la Fórmula (H), donde R'' y R''' son grupos alquilo adecuados, seguida de la descarboxilación del ácido resultante. Los grupos alquilo adecuados son alquilo C_1-C_6 , en especial, metilo o etilo. Los métodos apropiados para efectuar la saponificación son conocidos, y abarcan, por ejemplo, el tratamiento de un éster de la Fórmula (H) con una solución acuosa de una base adecuada tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, y la acidificación de la mezcla de reacción con un ácido tal como ácido clorhídrico, a fin de favorecer la descarboxilación.



Fórmula (H)

Fórmula (G)

Un compuesto de la Fórmula (H) puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula (J) con un malonato de dialquilo, tal como malonato de dimetilo o malonato de dietilo, en condiciones alcalinas. Las bases preferidas comprenden bases de alcóxido de sodio, tales como metóxido de sodio o etóxido de sodio, y la reacción se realiza, preferentemente, en un solvente tal como metanol, etanol o tolueno.



Fórmula (J)

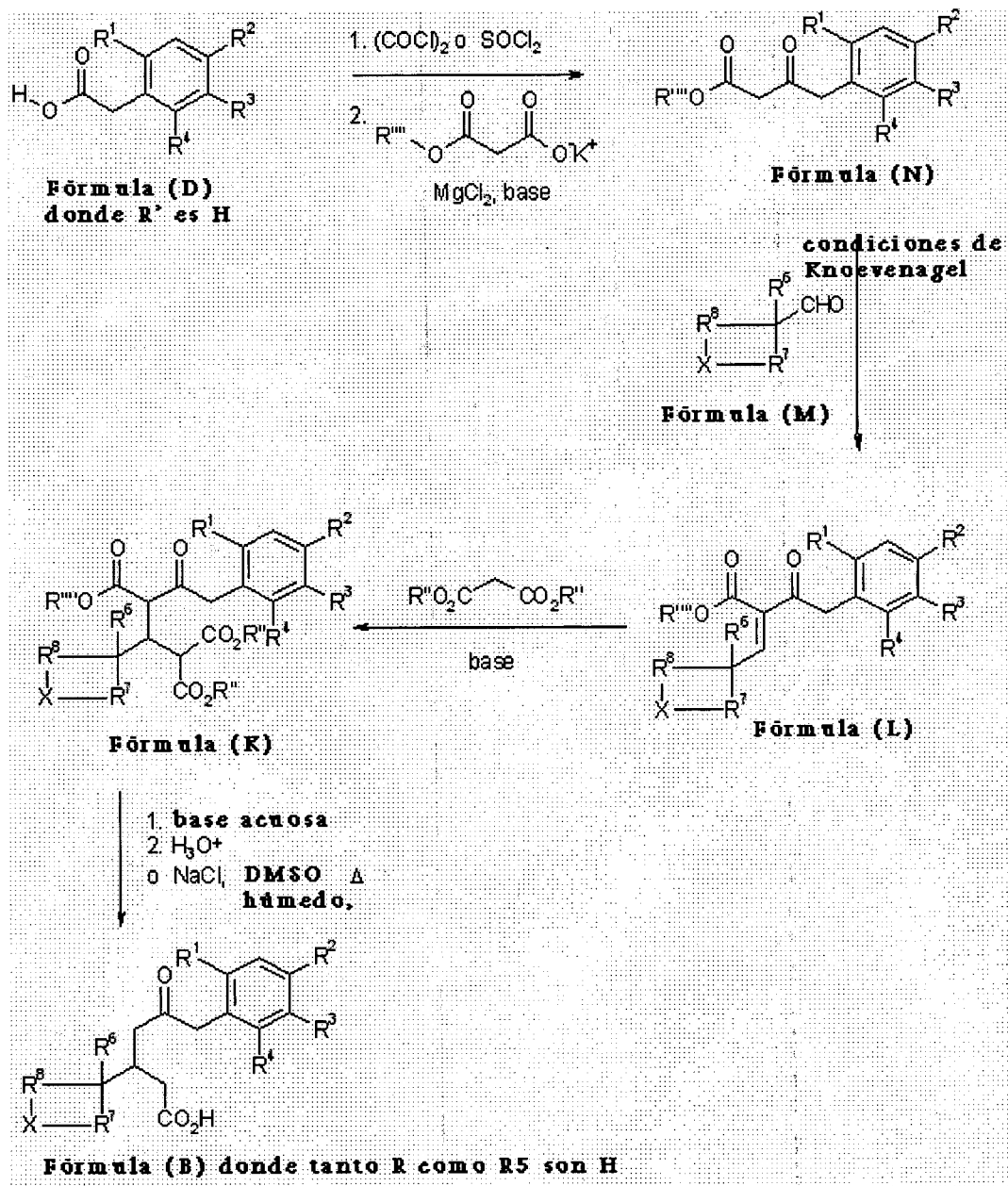
Fórmula (H)

Los compuestos de la Fórmula (J) son compuestos conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por medio de métodos conocidos.

Un compuesto de la Fórmula (B), donde R y R⁵ son ambos H, puede prepararse también mediante la hidrólisis y la descarboxilación de un compuesto de la Fórmula (K), que, a su vez, puede prepararse mediante la adición de un malonato de dialquilo (preferentemente, malonato de dimetilo o malonato de dietilo) a un compuesto de la Fórmula (L), en presencia de una base adecuada, tal como metóxido de sodio o etóxido de sodio, en un solvente apropiado, tal como metanol, etanol o tolueno. Un compuesto de la Fórmula (L) puede prepararse mediante la condensación de Knoevenagel de un aldehído de la Fórmula (M) con un β-cetoéster de la Fórmula (N), donde R''' es alquilo, de acuerdo con procedimientos conocidos (ver, por ejemplo, la referencia de J. March: *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, pp 835-841, John Wiley and Sons Inc. 1985). Un compuesto de la Fórmula (N) puede prepararse a partir de un compuesto de la Fórmula (D), donde R es H, a través de la conversión al correspondiente cloruro

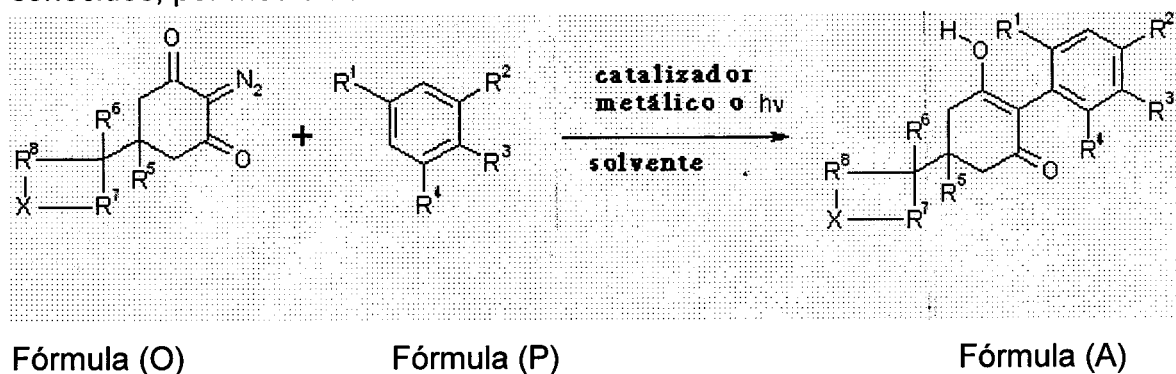
ácido, y la posterior reacción para proporcionar el β-cetoéster de la Fórmula (N), de acuerdo con los procedimientos descritos en la literatura (ver, por ejemplo, las referencias de J. Wemple *et al.*: *Syntesis*, (1993), 290-292; J. Bowman: *J. Chem. Soc.* (1950), 322).

5



Los compuestos de la Fórmula (M) son compuestos conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos, de acuerdo con métodos conocidos.

Otros compuestos de la Fórmula (A) pueden prepararse mediante la
 5 reacción de una 2-diazociclohexano-1,3-diona de la Fórmula (O) con un
 compuesto de la Fórmula (P), en condiciones conocidas. Los procedimientos
 adecuados comprenden la descomposición fotosensibilizada de diazocetonas
 (ver, por ejemplo, la referencia de T. Wheeler: *J. Org. Chem.* (1979), 44, 4906), o
 el uso de un catalizador metálico adecuado, tal como acetato de rodio, cloruro de
 10 cobre o triflato de cobre, en un solvente adecuado, en condiciones conocidas (ver,
 por ejemplo, la referencia de M. Oda *et al.*: *Chem. Lett.* (1987), 1263). Cuando los
 compuestos de la Fórmula (P) son líquidos a temperatura ambiente, estas
 reacciones pueden efectuarse en ausencia de solventes. Los compuestos de la
 Fórmula (P) son conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos
 15 conocidos, por medio de métodos conocidos.



Fórmula (O)

Fórmula (P)

Fórmula (A)

Un compuesto de la Fórmula (O) puede prepararse mediante el tratamiento
 de un compuesto de la Fórmula (Q) con un reactivo de transferencia diazo tal
 20 como una tosil azida o una mesil azida y una base, como lo describen, por
 ejemplo, T. Ye y M. McKerverey (*Chem. Rev.* (1994), 94, 1091-1160), H. Stetter y K.
 Kiehs (*Chem. Ber.* (1965), 98, 1181) y D. Taber *et al.* (*J. Org. Chem.* (1986), 51,
 4077).

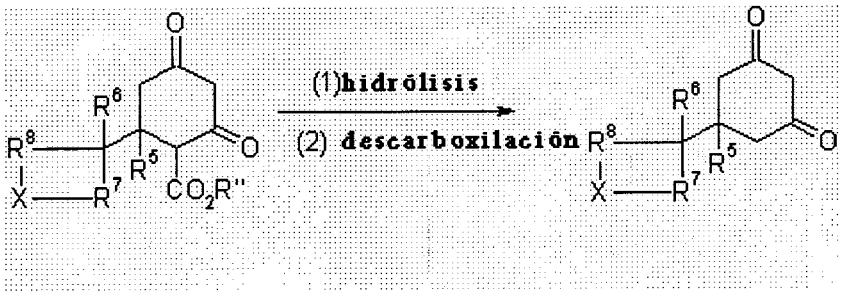


Fórmula (Q)

Fórmula (O)

Un compuesto de la Fórmula (Q) puede prepararse mediante la hidrólisis y descarboxilación de un compuesto de la Fórmula (R), en condiciones conocidas.

5 Preferentemente, R'' es metilo o etilo.

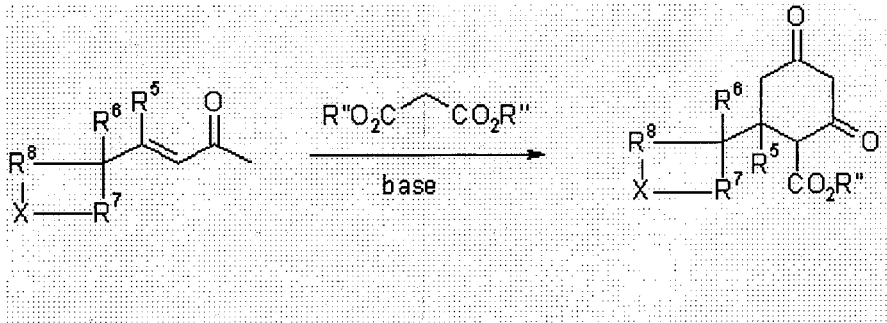


Fórmula (R)

Fórmula (Q)

Un compuesto de la Fórmula (R) puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula (S) con un malonato de dialquilo, en condiciones alcalinas. Preferentemente, el malonato de dialquilo es malonato de dimetilo o malonato de dietilo; la base es un alcóxido metálico, tal como metóxido de sodio o etóxido de sodio, y la reacción se realiza en un solvente adecuado, tal como metanol, etanol o tolueno.

15

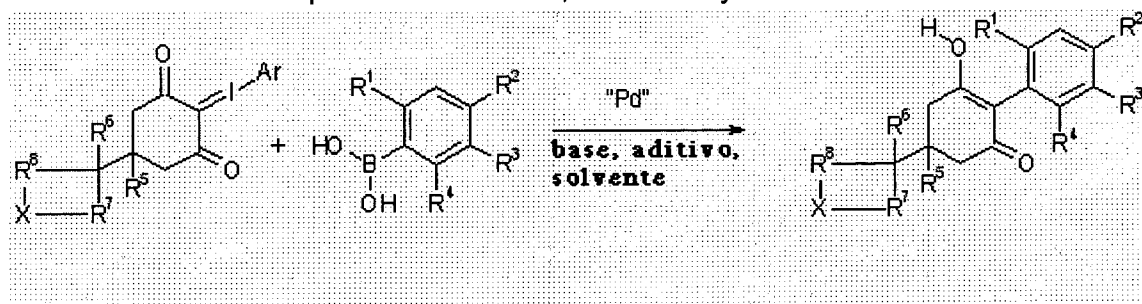


Fórmula (S)

Fórmula (R)

Los compuestos de la Fórmula (S) son conocidos, o pueden ser preparados por medio de métodos conocidos, a partir de compuestos conocidos.

Otros compuestos de la Fórmula (A) pueden prepararse mediante la reacción de un iluro de yodonio de la Fórmula (Z), donde Ar es un grupo fenilo
5 opcionalmente sustituido, y un ácido arilborónico de la Fórmula (AA), en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base y en un solvente adecuado.



Fórmula (Z)

Fórmula (AA)

Fórmula (A)

Los catalizadores de paladio adecuados son, en general, complejos de
10 paladio (II) o paladio (0), por ejemplo, dihaluros de paladio (II), acetato de paladio (II), sulfato de paladio (II), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II), dicloruro de bis(triciclopentilfosfina)paladio (II), dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)paladio (II), bis(dibencilidenoacetona)paladio (0) o tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0). El catalizador de paladio también puede prepararse *in situ* a partir de compuestos de
15 paladio (II) o paladio (0), mediante el acomplejamiento con los ligandos deseados, por ejemplo, mediante la combinación de la sal de paladio (II) por se acomplejada, por ejemplo, dicloruro de paladio (II) (PdCl_2) o acetato de paladio (II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), junto con el ligando deseado, por ejemplo, trifenilfosfina (PPh_3), triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclohexil-fosfino-2',6'-dimetoxibifenilo o
20 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropilbifenilo y el solvente seleccionado, con un compuesto de la Fórmula (Z), el ácido arilborónico de la Fórmula (AA), y una base. Son también adecuados los ligandos bidentados, por ejemplo, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno o 1,2-bis(difenilfosfino)etano. Mediante el calentamiento del medio de reacción, el complejo de paladio (II) o el complejo de

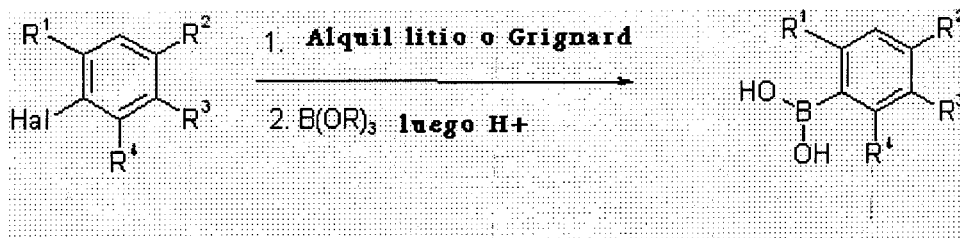
paladio (0) deseado para la reacción de acoplamiento C-C se forma, por lo tanto, *in situ*, y luego inicia la reacción de acoplamiento C-C.

Los catalizadores de paladio se usan en una cantidad desde 0,001 hasta 50% en moles, preferentemente, en una cantidad desde 0,1 hasta 15% en moles, sobre la base del compuesto de la Fórmula (Z). La reacción también puede efectuarse en presencia de otros aditivos, tales como sales de tetralquilamonio, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. Preferentemente, el catalizador de paladio es acetato de paladio; la base es hidróxido de litio, y el solvente es 1,2-dimetoxietano acuoso.

10 Un compuesto de la Fórmula (Z) puede prepararse a partir de un compuesto de la Fórmula (Q), mediante el tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente, tal como un (diacetoxi)yodobenceno o un yodosilbenceno, y una base tal como carbonato de sodio acuoso, hidróxido de litio o hidróxido de sodio, en un solvente tal como agua o un alcohol acuoso, por ejemplo, etanol acuoso, de acuerdo con los procedimientos de K. Schank y C. Lick, *Synthesis* (1983), 392; R. Moriarty *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* (1985), 107, 1375, o de Z. Yang *et al.*, *Org. Lett.*, 15 (2002), 4 (19), 3333.

Un ácido arilborónico de la Fórmula (AA) puede prepararse a partir de un haluro de arilo de la Fórmula (BB), donde Hal es bromo o yodo, por métodos conocidos (ver, por ejemplo, las referencias de W. Thompson y J. Gaudino: *J. Org. Chem.* (1984), 49, 5237; y R. Hawkins *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* (1960), 82, 3053). Por ejemplo, un haluro de arilo de la Fórmula (BB) puede tratarse con un haluro de alquil litio o alquil magnesio, en un solvente adecuado, preferentemente, dietil éter o tetrahidrofurano, a una temperatura entre -80°C y 30°C; y el reactivo 20 de aril magnesio o aril litio obtenido luego puede hacerse reaccionar con un borato de trialquilo (preferentemente, trimetilborato), a fin de obtener un

dialquilborato de arilo, que puede ser hidrolizado hasta el ácido borónico deseado de la Fórmula (AA), en condiciones ácidas.



5

Fórmula (BB)

Fórmula (AA)

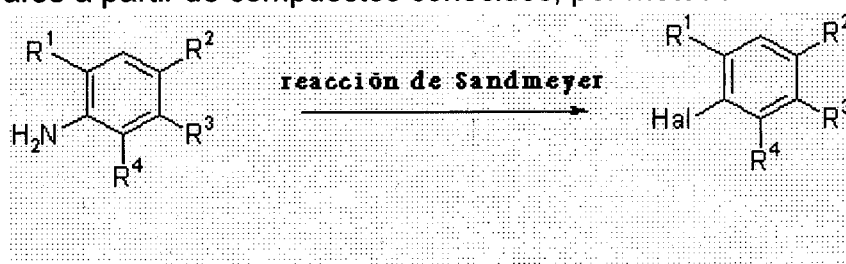
Alternativamente, un compuesto de la Fórmula (BB) puede hacerse reaccionar con bis(pinacolato)diboro en condiciones conocidas (ver, por ejemplo, la referencia de N. Miyaura *et al.*: *J. Org. Chem.* (1995), 60, 7508), y el aril borato resultante puede ser hidrolizado en condiciones ácidas para proporcionar un ácido borónico de la Fórmula (AA).

10

Los haluros de arilo de la Fórmula (BB) pueden prepararse a partir de anilinas de la Fórmula (CC) por métodos conocidos, por ejemplo, la reacción de Symeyer a través de las correspondientes sales de diazonio.

Las anilinas de la Fórmula (CC) son compuestos conocidos, o pueden elaborarse a partir de compuestos conocidos, por métodos conocidos.

15



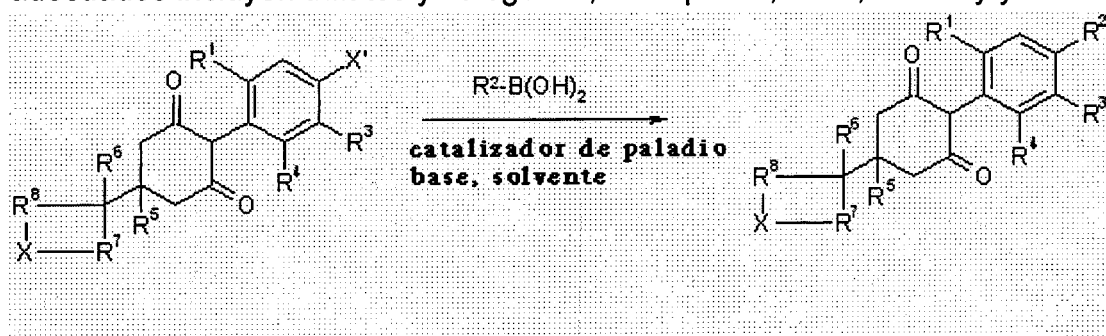
Fórmula (CC)

Fórmula (BB)

Otros compuestos de la Fórmula (A) donde R² es heteroarilo o arilo opcionalmente sustituido pueden prepararse a partir de compuestos de la Fórmula (DD) donde X' es un átomo o un grupo adecuado para el acoplamiento cruzado con un ácido aril- o heteroarilborónico, en presencia de un catalizador de paladio

20

adecuado y una base, en condiciones conocidas (ver, por ejemplo, las referencias de F. Bellina, A. Carpita y R. Rossi, *Synthesis* (2004), 15, 2419; y A. Suzuki: *Journal of Organometallic Chemistry* (2002), 653, 83). Los átomos y grupos X' adecuados incluyen triflatos y halógenos, en especial, cloro, bromo y yodo.

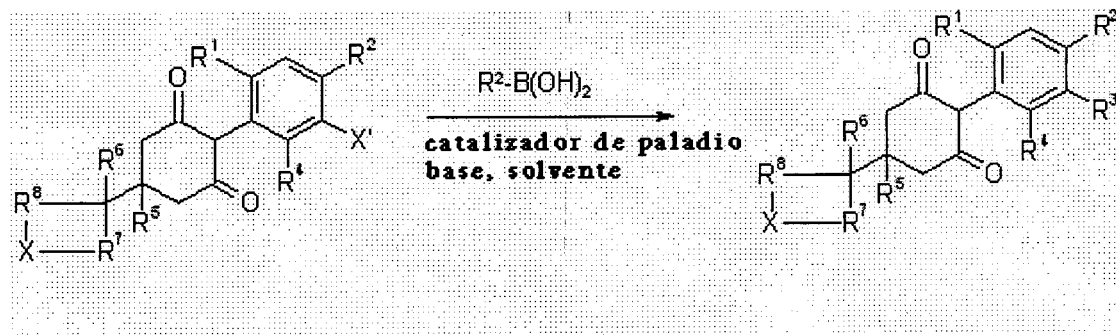


Fórmula (DD)

Fórmula (A)

Asimismo, un compuesto de la Fórmula (A) donde R^3 es heteroarilo o arilo opcionalmente sustituido puede prepararse a partir de un compuesto de la Fórmula (EE), donde X' se define como con anterioridad, y un ácido aril- o heteroarilborónico adecuado, en condiciones catalizadas con paladio similares.

10

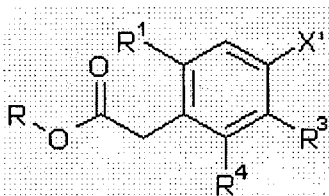


Fórmula (EE)

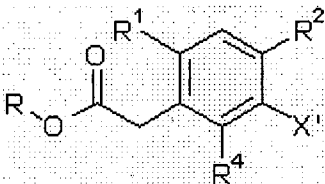
Fórmula (A)

Los compuestos de la Fórmula (DD) y de la Fórmula (EE) pueden prepararse a partir de compuestos de la Fórmula (FF) y de la Fórmula (GG), respectivamente, por medio de uno o más de los procedimientos descriptos con anterioridad.

15



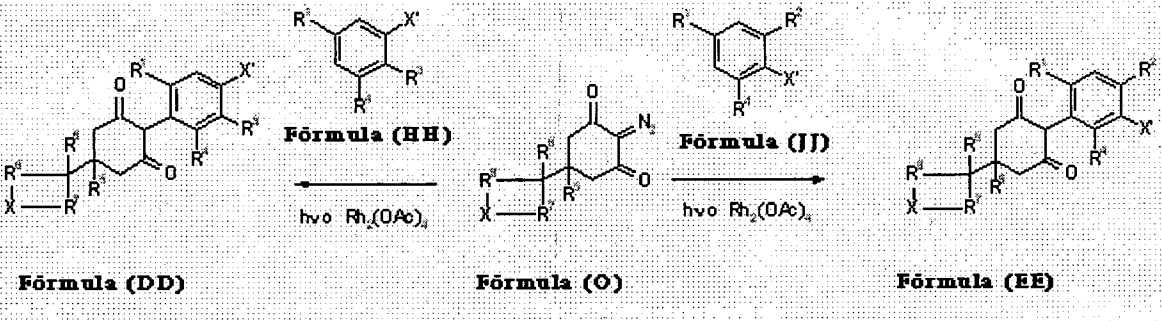
Fórmula (FF)



Fórmula (GG)

Los compuestos de la Fórmula (FF) y de la Fórmula (GG) pueden ser preparados a partir de compuestos conocidos, mediante métodos conocidos.

5 Un compuesto de la Fórmula (DD) también puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula (O) con un compuesto de la Fórmula (HH), en condiciones similares a las descritas con anterioridad para la conversión de un compuesto de la Fórmula (O) en un compuesto de la Fórmula (A).



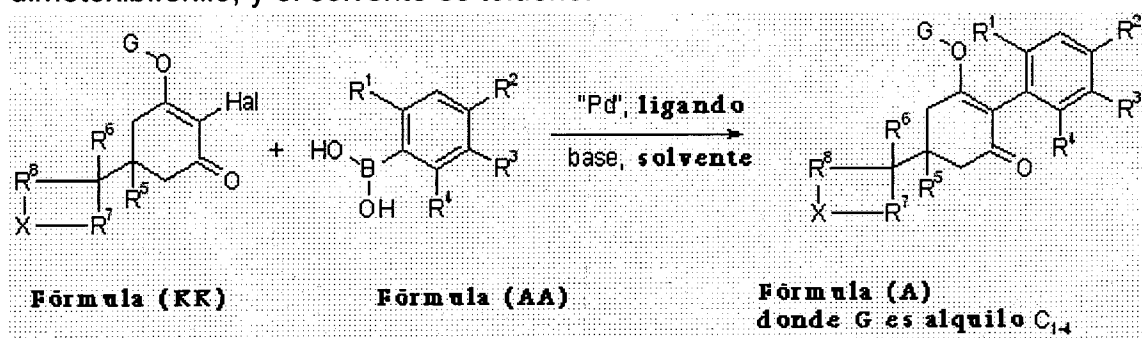
10

Asimismo, un compuesto de la Fórmula (EE) puede prepararse a partir de un compuesto de la Fórmula (O) y un compuesto de la Fórmula (JJ), en condiciones similares.

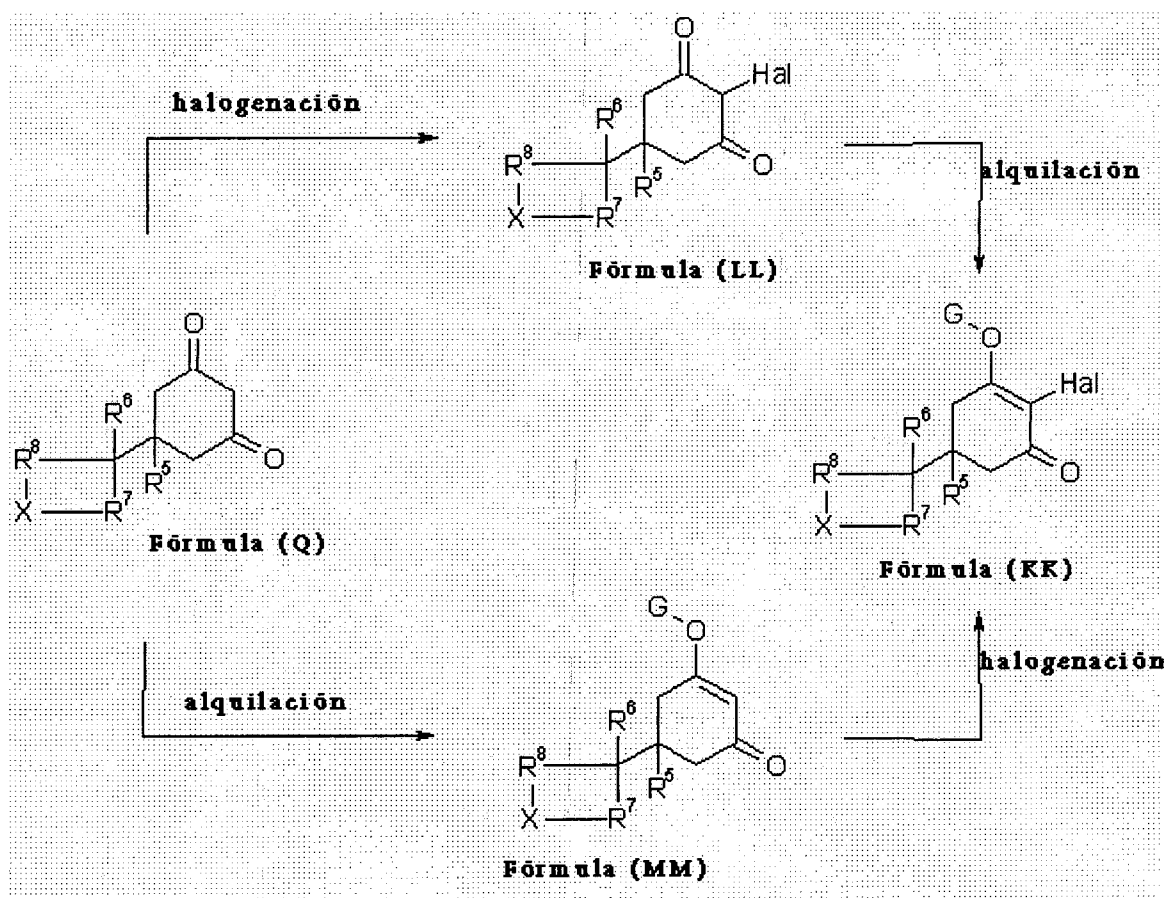
Compuestos adicionales de la Fórmula (I), donde G es alquilo C₁₋₄, pueden prepararse mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula (KK), donde G es alquilo C₁₋₄ y Hal es un halógeno, preferentemente, bromo o yodo, con un ácido arilborónico de la Fórmula (AA), en presencia de un catalizador de paladio adecuado y una base, y preferentemente, en presencia de un ligando adecuado, y en un solvente apropiado. Preferentemente, el catalizador de paladio es acetato

15

de paladio, la base es fosfato de potasio; el ligando es 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo, y el solvente es tolueno.

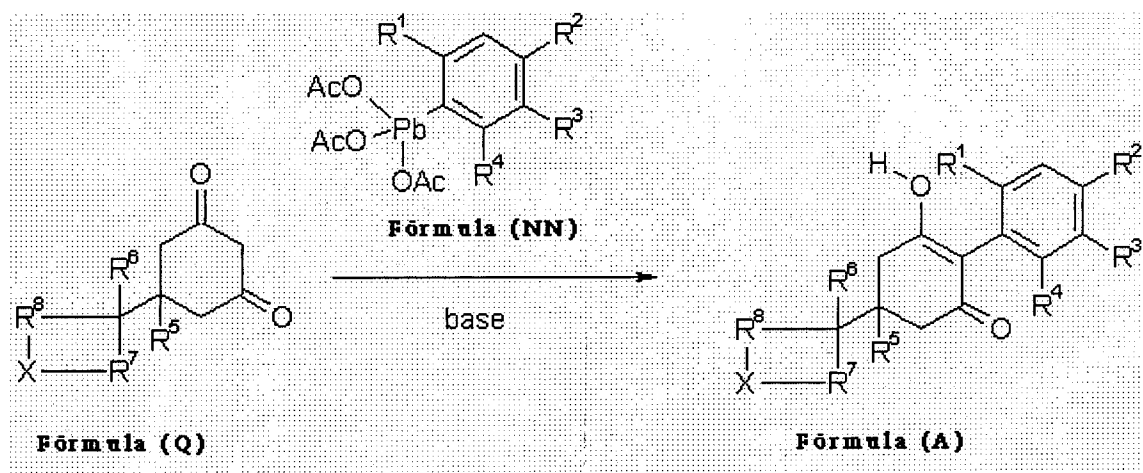


- Un compuesto de la Fórmula (KK) puede ser preparado por medio de la
- 5 halogenación de un compuesto de la Fórmula (Q), seguida de la alquilación del haluro resultante de la Fórmula (LL) con un haluro de alquilo C₁₋₄ o tri-alquilortoformiatoC₁₋₄, en condiciones conocidas, por ejemplo, por los procedimientos de R. Sheferd y A. White: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 (1987), 2153, e Y. L. Lin *et al.*: *Bioorg. Med. Chem.*, 10 (2002), 685. Alternativamente, un
- 10 compuesto de la Fórmula (KK) puede prepararse mediante la alquilación de un compuesto de la Fórmula (Q) con un haluro de alquilo C₁₋₄ o un tri-alquilortoformiatoC₁₋₄, y la halogenación de la enona resultante de la Fórmula (MM) en condiciones conocidas.

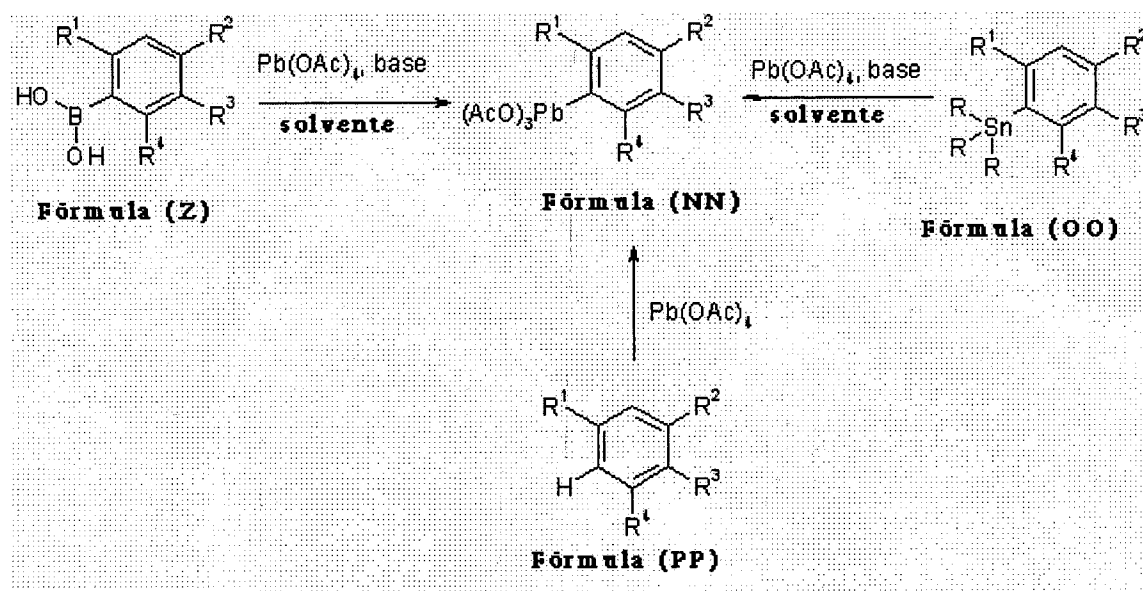


Un compuesto de la Fórmula (I) donde G es H puede prepararse a partir de un compuesto de la Fórmula (I) donde G es alquilo C_{1-4} mediante la hidrólisis, preferentemente, en presencia de un catalizador ácido tal como ácido clorhídrico, y opcionalmente, en presencia de un solvente adecuado, tal como tetrahidrofurano.

Compuestos adicionales de la fórmula (A) pueden prepararse mediante la reacción de un compuesto de la fórmula (Q) con un reactivo de organoplomo de la fórmula (NN), en las condiciones descritas, por ejemplo, por J. Pinhey: *Pure and Appl. Chem.* (1996), Vol. 68 (4), 819, y por M. Moloney *et al.*, *Tetrahedron Lett.* (2002), 43, 3407-3409.



El reactivo de organoplomo de la fórmula (NN) puede prepararse a partir de un ácido borónico de la fórmula (Z), un estanano de la fórmula (OO), donde R es alquilo C₁-C₄, o mediante la plomación directa de un compuesto de la fórmula (PP) con tetraacetato de plomo, de acuerdo con procedimientos conocidos.



Otros compuestos de la fórmula (A) pueden prepararse mediante la reacción de un compuesto de la fórmula (Q) con un compuesto adecuado de triarilbismuto en las condiciones descriptas, por ejemplo, por A. Yu. Fedorov *et al.*:

Russ. Chem. Bull. Int. Ed. (2005), 54 (11), 2602; y por P. Koech y M. Krische: *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126 (17), 5350 y referencias allí citadas.

Los compuestos de la Fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden usarse como herbicidas en forma no modificada, como se obtienen de la síntesis; no obstante, en general, son formulados en forma de composiciones herbicidas de diversas maneras, empleando coadyuvantes de formulación tales como portadores, solventes y agentes tensioactivos. Las formulaciones pueden presentarse en diversas formas físicas, por ejemplo, en forma de polvos para espolvoreo, geles, polvos para mezclar con agua, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, comprimidos efervescentes, concentrados de emulsión, concentrados de microemulsión, emulsiones de aceite en agua, productos fluibles en aceite, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones para cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un solvente orgánico miscible con agua como portador), películas poliméricas impregnadas, o en otras formas conocidas, por ejemplo, del *Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999*. Dichas formulaciones pueden usarse directamente, o pueden diluirse antes del uso. Las formulaciones diluidas pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceites o solventes.

Las formulaciones pueden prepararse, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con los coadyuvantes de formulación, a fin de obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos además pueden formularse con otros coadyuvantes, tales como sólidos finamente divididos, aceites minerales, aceites vegetales, aceites vegetales modificados, solventes orgánicos, agua, agentes tensioactivos o sus combinaciones. Los ingredientes activos

también pueden estar contenidos en microcápsulas muy finas que consisten en un polímero. Las microcápsulas contienen los ingredientes activos en un portador poroso. Esto permite que los ingredientes activos sean liberados en el entorno en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Las microcápsulas

5 habitualmente tienen un diámetro desde 0,1 hasta 500 micrones. Contienen los ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente desde 25 hasta 95% en peso, del peso de la cápsula. Los ingredientes activos pueden presentarse en forma de un sólido monolítico, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida, o en forma de una solución adecuada. Las membranas encapsulantes

10 comprenden, por ejemplo, gomas naturales o sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros químicamente modificados y xantanos de almidón u otros polímeros conocidos por el experto en el arte, en este aspecto. Alternativamente, pueden formarse microcápsulas muy finas en las cuales el ingrediente activo se

15 presenta en forma de partículas finamente divididas, en una matriz sólida de una sustancia base, si bien, en tal caso, las microcápsulas no están encapsuladas.

Los coadyuvantes de formulación adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención son conocidos *per se*. Como portadores líquidos, pueden usarse: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo,

20 aceites vegetales, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, anhídridos ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres de alquilo de ácido acético, diacetona alcohol, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, dietilenglicol abietato, dietilenglicol butil éter, dietilenglicol etil éter,

25 dietilenglicol metil éter, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol metil éter, dipropilenglicol dibenzoato, 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, gamma-butirolactona, glicerol, acetato
 de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol,
 acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno,
 5 isopropilmiristato, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesítilo, metoxipropanol,
 metil isoamil cetona, metil isobutil cetona, metil laurato, metil octanoato, metil
 oleato, cloruro de metileno, m-xileno, *n*-hexano, *n*-octilamina, ácido
 octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, o-xileno, fenol,
 polietilenglicol (PEG 400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de
 10 propileno, propilenglicol, propilenglicol metil éter, p-xileno, tolueno, trietilfosfato,
 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
 peso molecular superior, tales como alcohol de amilo, alcohol de
 15 tetrahidrofurfurilo, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-
 pirrolidona y similares. En general, el portador de elección es agua, para la
 dilución de 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, vainas de
 20 semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de
 madera, cáscaras de nueces molidas, lignina y sustancias similares, como se
 describen, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) & (d).

Convenientemente, pueden emplearse una gran cantidad de agentes
 tensioactivos, tanto en formulaciones sólidas como líquidas, en especial, en
 25 aquellas formulaciones que pueden ser diluidas con un portador antes del uso.
 Los agentes tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o
 poliméricos, y pueden usarse como emulsionantes, agentes humectantes o

agentes de suspensión, o para otros propósitos. Los agentes tensioactivos típicos incluyen, por ejemplo, sales de sulfatos de alquilo, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecilbencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tales como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tales como tridecicalcohol etoxilato; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres de dialquilo de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como polietilenglicol estearato; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y di-alquifosfatos; y además, otras sustancias descritas, por ejemplo, en la referencia titulada *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Otros coadyuvantes que pueden usarse habitualmente en formulaciones pesticidas abarcan inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, colorantes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes de acomplejamiento, agentes neutralizantes o modificadores del pH y reguladores, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesadores, anticongelantes, microbicidas y además, fertilizantes líquidos y sólidos.

Las formulaciones pueden comprender también otros ingredientes activos, por ejemplo, otros herbicidas, agentes protectores de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención adicionalmente pueden contener un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y derivados de aceites. La cantidad de aditivo de aceite en la composición de
5 acuerdo con la invención, en general, es desde 0,01 hasta 10%, sobre la base de la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el aditivo oleoso puede agregarse al tanque de pulverización en la concentración deseada, luego de haber preparado la mezcla de pulverización. Los aditivos de aceite preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo, aceite de semilla de colza,
10 aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), ésteres de alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo, los derivados de metilo; o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de carne de res. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos, esencialmente 80% en peso de ésteres de alquilo de
15 aceites de pescado, y 15% en peso de aceite de semilla de colza metilado, y además, 5% en peso de emulsionantes y modificadores del pH de rutina. Los aditivos de aceite especialmente preferidos comprenden ésteres de alquilo de ácidos grasos C₈-C₂₂, en especial, los derivados de metilo de ácidos grasos C₁₂-C₁₈; por ejemplo, son de importancia los ésteres de metilo de ácido láurico, ácido
20 palmítico y ácido oleico. Dichos ésteres se conocen 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 éster de metilo de ácido graso preferido es Emery® 2230, y también, 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados de aceite también se conocen del *Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois*
25 *University, 2000.*

La aplicación y acción de los aditivos de aceites pueden ser mejoradas adicionalmente mediante la combinación con agentes tensioactivos, tales como

surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos. Ejemplos de surfactantes aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados se citan en las págs. 7 y 8 del documento WO 97/34485. Los agentes tensioactivos preferidos son surfactantes aniónicos del tipo dodecilmencilsulfonato, en especial, sus sales de calcio, y
5 además, surfactantes no iónicos del tipo etoxilato de alcohol graso. Se confiere especial preferencia a los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados, que tienen un grado de etoxilación desde 5 hasta 40. Ejemplos de surfactantes que pueden obtenerse en el mercado son los tipos Genapol (Clariant AG). Además, se prefieren los surfactantes de silicona, en especial, los heptametiltriloxanos
10 modificados con óxido de polialquilo, que pueden obtenerse en el mercado, por ejemplo, como Silwet L-77[®], y también, los surfactantes perfluorados. La concentración de los agentes tensioactivos en relación con el aditivo total es, en general, desde 1 hasta 30% en peso. Ejemplos de aditivos de aceites que consisten en mezclas de aceites o aceites minerales o sus derivados con
15 surfactantes son Edenor ME SU[®], Turbocharge[®] (Syngenta AG, CH) o Actipron[®] (BP Oil UK Limited, GB).

Estos agentes tensioactivos además pueden usarse en las formulaciones por sí solos, es decir, sin aditivos de aceites.

Asimismo, la adición de un solvente orgánico a la mezcla de aditivo de
20 aceite/surfactante puede contribuir a una mejoría adicional en la acción. Los solventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso[®] (ESSO) y Aromatic Solvent[®] (Exxon Corporation). La concentración de dichos solventes puede ser desde 10 hasta 80% en peso, del peso total. Dichos aditivos de aceites, que pueden presentarse en mezcla con solventes, se describen, por ejemplo, en el documento
25 US-A-4.834.908. Un aditivo de aceite comercial revelado en dicho documento se conoce con el nombre MERGE[®] (BASF Corporation). Otro aditivo de aceite

preferido de acuerdo con la invención es SCORE[®] (Syngenta Crop Protection Canada).

Además de los aditivos de aceites citados con anterioridad, con el propósito de mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención, es posible también la adición de formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo, Agrimax[®]), a la mezcla de pulverización. Pueden emplearse, asimismo, formulaciones de látex sintéticas, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, Bond[®], Courier[®] o Emerald[®]). Además, es posible la adición de soluciones que contienen ácido propiónico, por ejemplo, Eurogkem Pen-e-trate[®], a la mezcla de pulverización, como agente mejorador de la actividad.

Las formulaciones herbicidas, en general, comprenden de 0,1 a 99% en peso, en particular, de 0,1 a 95% en peso, de un compuesto de la fórmula I, y de 1 a 99,9% en peso de una formulación coadyuvante que, preferentemente, comprende de 0 a 25% en peso de un agente tensioactivo. Si bien los productos comerciales preferentemente se formularán en forma de concentrados, el usuario final normalmente utilizará formulaciones diluidas.

El índice de aplicación de los compuestos de la fórmula I puede variar dentro de amplios límites, y depende de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (preemergencia o poseemergencia; abono de semillas; aplicación al surco de semillas; aplicación sin labranza, etc.), la planta de cultivo, la gramínea o mala hierba por controlar, las condiciones climáticas predominantes y otros factores gobernados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención, en general, se aplican a un índice de 1 a 4000 g/ha, en especial, de 5 a 1000 g/ha.

Las formulaciones preferidas tienen, especialmente, las siguientes composiciones (% = por ciento en peso).

Concentrados emulsionables.

- Ingrediente activo: 1% a 95%, preferentemente, 60% a 90%
- Agente tensioactivo: 1% a 30%, preferentemente, 5% a 20%
- Portador líquido: 1% a 80%, preferentemente, 1% a 35%

5 **Polvos para espolvoreo.**

- Ingrediente activo: 0,1% a 10%, preferentemente, 0,1% a 5%
- Portador sólido: 99,9% a 90%, preferentemente, 99,9% a 99%

Concentrados de suspensión.

- Ingrediente activo: 5% a 75%, preferentemente, 10% a 50%
- 10 Agua: 94% a 24%, preferentemente, 88% a 30%
- Agente tensioactivo: 1% a 40%, preferentemente, 2% a 30%

Polvos para mezclar con agua.

- Ingrediente activo: 0,5% a 90%, preferentemente, 1% a 80%
- Agente tensioactivo: 0,5% a 20%, preferentemente, 1% a 15%
- 15 Portador sólido: 5% a 95%, preferentemente, 15% a 90%

Gránulos.

- Ingrediente activo: 0,1% a 30%, preferentemente, 0,1% a 15%
- Portador sólido: 99,5% a 70%, preferentemente, 97% a 85%

20 Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la invención, si bien no la limitan.

Ejemplos de formulación para herbicidas de fórmula (I) (% = % en peso).

	<u>F1. Concentrados emulsionables.</u>	a)	b)	c)	d)
	ingrediente activo	5%	10%	25%	50%
	dodecilbencenosulfonato de calcio	6%	8%	6%	8%
25	aceite de ricino poliglicol éter	4%	-	4%	4%
	(36 moles de óxido de etileno)				
	octil fenol poliglicol éter	-	4%	-	2%

(7-8 moles de óxido de etileno)

NMP	-	-	10%	20%
mezcla de hidrocarburos arom.	85%	78%	55%	16%
C ₉ -C ₁₂				

5 Las emulsiones de cualquier concentración deseada se pueden preparar a partir de dichos concentrados por medio de la dilución con agua.

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

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

15	<u>F3. Polvos para mezclar con agua.</u>	a)	b)	c)	d)
	ingrediente activo	5%	25%	50%	80%
	lignosulfonato de sodio	4%	-	3%	-
	laurilsulfato de sodio	2%	3%	-	4%
	diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6%	5%	6%
20	octil fenol poliglicol éter	-	1%	2%	-
	(7-8 moles de óxido de etileno)				
	ácido silícico altamente disperso	1%	3%	5%	10%
	caolín	88%	62%	35%	-

El ingrediente activo se mezcla completamente con los coadyuvantes, y la
25 mezcla se muele en su totalidad en un molino adecuado a fin de lograr polvos para mezclar con agua, que pueden ser diluidos con agua para obtener 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%
5	(diámetro: 0,1-1 mm)			
	p. ej., CaCO ₃ o SiO ₂			

El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, se pulveriza la solución sobre el portador, y el solvente entonces se evapora al vacío.

	<u>F5. Gránulos recubiertos.</u>	a)	b)	c)
10	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)			
15	p. ej., CaCO ₃ o SiO ₂			

El ingrediente activo finamente molido se aplica de manera uniforme, en una mezcladora, al portador humedecido con polietilenglicol. De esta forma, se obtienen gránulos recubiertos no polvorosos.

	<u>F6. Gránulos de extrusión.</u>	a)	b)	c)	d)
20	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 coadyuvantes, y la mezcla se humedece con agua. Se extruye la mezcla y luego se seca en una corriente de aire.

<u>F7. Polvos de espolvoreo.</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1%	1%	5%
talco	39,9%	49%	35%
caolín	60,0%	50%	60%

5 Se obtienen polvos de espolvoreo listos para el uso, mezclando el ingrediente activo con los portadores y moliendo 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	-	1%	2%	-
(15 moles de óxido de etileno)				
lignosulfonato de sodio	3%	3%	4%	5%
carboximetilcelulosa	1%	1%	1%	1%

15	solución de formaldehído acuoso				
	al 37%	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%

20 El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los coadyuvantes, para lograr un concentrado de suspensión a partir del cual se pueden preparar suspensiones de cualquier concentración deseada, por medio de la dilución con agua.

25 La invención, asimismo, se relaciona con un método para el control selectivo de malas hierbas y gramíneas en cultivos de plantas útiles, que comprende el tratamiento de las plantas útiles, o el área de cultivo, o su sitio, con un compuesto de la fórmula I.

Los cultivos de plantas útiles en los cuales puede emplearse la composición de acuerdo con la invención incluyen, especialmente, cereales, algodón, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar, cultivos de plantación, colza, maíz y arroz, donde las composiciones pueden usarse para el control de malas hierbas no selectivo. Debe entenderse que el término "cultivos" también abarca aquellos cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o a clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD), como consecuencia de métodos convencionales de cultivo o de ingeniería genética. Un ejemplo de cultivo que se ha vuelto tolerante, por ejemplo, a las imidazolinonas, tales como imazamox, por métodos convencionales de cultivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas por medio de métodos de la ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, que pueden obtenerse en el mercado con las denominaciones comerciales RoundupReady® y LibertyLink®. Las malas hierbas que deben ser controladas pueden ser malas hierbas tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas, tales como *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* y *Veronica*.

Debe entenderse que los cultivos también abarcan aquellos que se han tornado resistentes a insectos nocivos por medio de métodos de la ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al perforador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y, además, papas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína formada naturalmente por la bacteria de suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y de plantas

transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen en los documentos EP-A-451 878; EP-A-374 753; WO 93/07278; WO 95/34656; WO 03/052073; y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican para resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son

5 KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papa), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas y su material de semillas pueden ser resistentes a herbicidas, y al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos “acumulados”). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína

10 Cry3 insecticidamente activa, mientras que al mismo tiempo, son tolerantes a glifosato. Debe entenderse que el término “cultivos” abarca también aquellos cultivos que se obtienen por métodos convencionales de cultivo o de ingeniería genética, y que contienen los así denominados rasgos de rendimiento (por ejemplo, mejor sabor, estabilidad de almacenamiento y contenido nutricional).

15 Las áreas de cultivo abarcan la tierra donde ya crecen las plantas de cultivo, y la tierra propuesta para el cultivo de dichas plantas de cultivo.

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

20 Preferentemente, el compuesto de la Fórmula (I) es un compuesto citado en las Tablas 1 a 35, más adelante.

compuesto de la Fórmula (I) + acetoclor, compuesto de la Fórmula (I) + acifluorfen, compuesto de la Fórmula (I) + acifluorfen sodico, compuesto de la Fórmula (I) + aclonifen, compuesto de la Fórmula (I) + acroleína, compuesto de

25 la Fórmula (I) + alaclor, compuesto de la Fórmula (I) + aloxidim, compuesto de la Fórmula (I) + alcohol alílico, compuesto de la Fórmula (I) + ametrina, compuesto de la Fórmula (I) + amicarbazona, compuesto de la Fórmula (I) + amidosulfurona,

- compuesto de la Fórmula (I) + aminopirialid, compuesto de la Fórmula (I) + amitrol, compuesto de la Fórmula (I) + sulfamato de amonio, compuesto de la Fórmula (I) + anilofos, compuesto de la Fórmula (I) + asulam, compuesto de la Fórmula (I) + atraton, compuesto de la Fórmula (I) + atrazina, compuesto de la Fórmula (I) +
- 5 azimsulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + BCPC, compuesto de la Fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de la Fórmula (I) + benazolina, compuesto de la Fórmula (I) + benfluralina, compuesto de la Fórmula (I) + benfuresato, compuesto de la Fórmula (I) + bensulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + bensulfurona-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + bensulida, compuesto de la Fórmula (I) +
- 10 bentazona, compuesto de la Fórmula (I) + benzfendizona, compuesto de la Fórmula (I) + benzobiciclona, compuesto de la Fórmula (I) + benzofenap, compuesto de la Fórmula (I) + bifenox, compuesto de la Fórmula (I) + bilanafos, compuesto de la Fórmula (I) + bispiribac, compuesto de la Fórmula (I) + bispiribac sódico, compuesto de la Fórmula (I) + borax, compuesto de la Fórmula (I) +
- 15 bromacil, compuesto de la Fórmula (I) + bromobutida, compuesto de la Fórmula (I) + bromoxinil, compuesto de la Fórmula (I) + butaclor, compuesto de la Fórmula (I) + butafenacil, compuesto de la Fórmula (I) + butamifos, compuesto de la Fórmula (I) + butralina, compuesto de la Fórmula (I) + butroxidim, compuesto de la Fórmula (I) + butilato, compuesto de la Fórmula (I) + ácido cacodílico, compuesto de la
- 20 Fórmula (I) + clorato de calcio, compuesto de la Fórmula (I) + cafenstrol, compuesto de la Fórmula (I) + carbetamida, compuesto de la Fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de la Fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + CDEA, compuesto de la Fórmula (I) + CEPC, compuesto de la Fórmula (I) + clorflurenol, compuesto de la Fórmula (I) + clorflurenol-metilo,
- 25 compuesto de la Fórmula (I) + cloridazona, compuesto de la Fórmula (I) + clorimurona, compuesto de la Fórmula (I) + clorimurona-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + ácido cloroacético, compuesto de la Fórmula (I) + clorotolurona,

- compuesto de la Fórmula (I) + clorprofam, compuesto de la Fórmula (I) + clorsulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + clortal, compuesto de la Fórmula (I) + clortal-dimetilo, compuesto de la Fórmula (I) + cinidona-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + cinmetilina, compuesto de la Fórmula (I) + cinosulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + cisanilida, compuesto de la Fórmula (I) + cletodim, compuesto de la Fórmula (I) + clodinafop, compuesto de la Fórmula (I) + clodinafop-propargilo, compuesto de la Fórmula (I) + clomazona, compuesto de la Fórmula (I) + clomeprop, compuesto de la Fórmula (I) + clopiralid, compuesto de la Fórmula (I) + cloransulam, compuesto de la Fórmula (I) + cloransulam-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + CMA, compuesto de la Fórmula (I) + 4-CPB, compuesto de la Fórmula (I) + CPMF, compuesto de la Fórmula (I) + 4-CPP, compuesto de la Fórmula (I) + CPPC, compuesto de la Fórmula (I) + cresol, compuesto de la Fórmula (I) + cumilurona, compuesto de la Fórmula (I) + cianamida, compuesto de la Fórmula (I) + cianazina, compuesto de la Fórmula (I) + cicloato, compuesto de la Fórmula (I) + ciclosulfamurona, compuesto de la Fórmula (I) + cicloxidim, compuesto de la Fórmula (I) + cihalofop, compuesto de la Fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de la Fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de la Fórmula (I) + 3,4-DA, compuesto de la Fórmula (I) + daimurona, compuesto de la Fórmula (I) + dalapon, compuesto de la Fórmula (I) + dazomet, compuesto de la Fórmula (I) + 2,4-DB, compuesto de la Fórmula (I) + 3,4-DB, compuesto de la Fórmula (I) + 2,4-DEB, compuesto de la Fórmula (I) + desmedifam, compuesto de la Fórmula (I) + dicamba, compuesto de la Fórmula (I) + diclobenil, compuesto de la Fórmula (I) + orto-diclorobenceno, compuesto de la Fórmula (I) + para-diclorobenceno, compuesto de la Fórmula (I) + diclorprop, compuesto de la Fórmula (I) + diclorprop-P, compuesto de la Fórmula (I) + diclofop, compuesto de la Fórmula (I) + diclofop-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + diclosulam, compuesto de la Fórmula (I) + difenzoquat, compuesto de la Fórmula (I) + difenzoquat metilsulfato,

- compuesto de la Fórmula (I) + diflufenican, compuesto de la Fórmula (I) + diflufenzopir, compuesto de la Fórmula (I) + dimefurona, compuesto de la Fórmula (I) + dimepiperato, compuesto de la Fórmula (I) + dimetaclor, compuesto de la Fórmula (I) + dimetametrin, compuesto de la Fórmula (I) + dimetenamid,
- 5 compuesto de la Fórmula (I) + dimetenamid-P, compuesto de la Fórmula (I) + dimetipina, compuesto de la Fórmula (I) + ácido dimetilarsínico, compuesto de la Fórmula (I) + dinitramina, compuesto de la Fórmula (I) + dinoterb, compuesto de la Fórmula (I) + difenamid, compuesto de la Fórmula (I) + diquat, compuesto de la Fórmula (I) + diquat dibromuro, compuesto de la Fórmula (I) + ditiopir, compuesto
- 10 de la Fórmula (I) + diurona, compuesto de la Fórmula (I) + DNOC, compuesto de la Fórmula (I) + 3,4-DP, compuesto de la Fórmula (I) + DSMA, compuesto de la Fórmula (I) + EBEP, compuesto de la Fórmula (I) + endotal, compuesto de la Fórmula (I) + EPTC, compuesto de la Fórmula (I) + esprocarb, compuesto de la Fórmula (I) + etalfluralin, compuesto de la Fórmula (I) + etametsulfurona,
- 15 compuesto de la Fórmula (I) + etametsulfurona-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + etofumesato, compuesto de la Fórmula (I) + etoxifeno, compuesto de la Fórmula (I) + etoxisulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + etobenzanid, compuesto de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de la
- 20 Fórmula (I) + sulfato ferroso, compuesto de la Fórmula (I) + flamprop-M, compuesto de la Fórmula (I) + flazasulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + florasulam, compuesto de la Fórmula (I) + fluazifop, compuesto de la Fórmula (I) + fluazifop-butilo, compuesto de la Fórmula (I) + fluazifop-P, compuesto de la Fórmula (I) + fluazifop-P-butil, compuesto de la Fórmula (I) + flucarbazona,
- 25 compuesto de la Fórmula (I) + flucarbazona sódica, compuesto de la Fórmula (I) + flucetosulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + flucloralin, compuesto de la Fórmula (I) + flufenacet, compuesto de la Fórmula (I) + flufenpir, compuesto de la

- Fórmula (I) + flufenpir-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de la Fórmula (I) + flumiclorac, compuesto de la Fórmula (I) + flumiclorac-pentilo, compuesto de la Fórmula (I) + flumioxazina, compuesto de la Fórmula (I) + fluometurona, compuesto de la Fórmula (I) + fluoroglicofeno, compuesto de la Fórmula (I) + fluorglicofeno-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + flupropanato, compuesto de la Fórmula (I) + flupirsulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + flupirsulfurona-metilo sódico, compuesto de la Fórmula (I) + flurenol, compuesto de la Fórmula (I) + fluridona, compuesto de la Fórmula (I) + flurocloridona, compuesto de la Fórmula (I) + fluroxipir, compuesto de la Fórmula (I) + flurtamona, compuesto de la Fórmula (I) + flutiacet, compuesto de la Fórmula (I) + flutiacet-metil, compuesto de la Fórmula (I) + fomesafeno, compuesto de la Fórmula (I) + foramsulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + fosamina, compuesto de la Fórmula (I) + glufosinato, compuesto de la Fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de la Fórmula (I) + glifosato, compuesto de la Fórmula (I) + halosulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + halosulfurona-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + haloxifop, compuesto de la Fórmula (I) + haloxifop-P, compuesto de la Fórmula (I) + HC-252, compuesto de la Fórmula (I) + hexazinona, compuesto de la Fórmula (I) + imazametabenz, compuesto de la Fórmula (I) + imazametabenz-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + imazamox, compuesto de la Fórmula (I) + imazapic, compuesto de la Fórmula (I) + imazapir, compuesto de la Fórmula (I) + imazaquina, compuesto de la Fórmula (I) + imazetapir, compuesto de la Fórmula (I) + imazosulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + indanofano, compuesto de la Fórmula (I) + iodometano, compuesto de la Fórmula (I) + yodosulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + yodosulfurona-metilo sódico, compuesto de la Fórmula (I) + ioxinil, compuesto de la Fórmula (I) + isoproturona, compuesto de la Fórmula (I) + isourona, compuesto de la Fórmula (I) + isoxabeno, compuesto de la Fórmula (I) + isoxaclortol, compuesto de la Fórmula (I) +

- isoxaflutol, compuesto de la Fórmula (I) + karbutilato, compuesto de la Fórmula (I) + lactofeno, compuesto de la Fórmula (I) + lenacil, compuesto de la Fórmula (I) + linurona, compuesto de la Fórmula (I) + MAA, compuesto de la Fórmula (I) + MAMA, compuesto de la Fórmula (I) + MCPA, compuesto de la Fórmula (I) +
- 5 MCPA-tioetilo, compuesto de la Fórmula (I) + MCPB, compuesto de la Fórmula (I) + mecoprop, compuesto de la Fórmula (I) + mecoprop-P, compuesto de la Fórmula (I) + mefenacet, compuesto de la Fórmula (I) + mefluidida, compuesto de la Fórmula (I) + mesosulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + mesosulfurona-
- 10 metilo, compuesto de la Fórmula (I) + mesotriona, compuesto de la Fórmula (I) + metam, compuesto de la Fórmula (I) + metamifop, compuesto de la Fórmula (I) + metamitron, compuesto de la Fórmula (I) + metazaclor, compuesto de la Fórmula (I) + metabenzthiazurona, compuesto de la Fórmula (I) + ácido metilarsónico, compuesto de la Fórmula (I) + metildimron, compuesto de la Fórmula (I) + metil isotiocianato, compuesto de la Fórmula (I) + metobenzurona, compuesto de la
- 15 Fórmula (I) + metolaclor, compuesto de la Fórmula (I) + S-metolaclor, compuesto de la Fórmula (I) + metosulam, compuesto de la Fórmula (I) + metoxurona, compuesto de la Fórmula (I) + metribuzina, compuesto de la Fórmula (I) + metsulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + metsulfurona-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + MK-616, compuesto de la Fórmula (I) + molinato, compuesto de la
- 20 Fórmula (I) + monolinurona, compuesto de la Fórmula (I) + MSMA, compuesto de la Fórmula (I) + naproanilida, compuesto de la Fórmula (I) + napropamida, compuesto de la Fórmula (I) + naptalam, compuesto de la Fórmula (I) + neburona, compuesto de la Fórmula (I) + nicosulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + ácido nonanoico, compuesto de la Fórmula (I) + norflurazona, compuesto de la Fórmula
- 25 (I) + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de la Fórmula (I) + orbencarb, compuesto de la Fórmula (I) + ortosulfamurona, compuesto de la Fórmula (I) + orizalin, compuesto de la Fórmula (I) + oxadiargil, compuesto de la Fórmula (I) +

- oxadiazona, compuesto de la Fórmula (I) + oxasulfurona, compuesto de la
Fórmula (I) + oxaziclomefona, compuesto de la Fórmula (I) + oxifluorfenol,
compuesto de la Fórmula (I) + paraquat, compuesto de la Fórmula (I) + paraquat
dicloruro, compuesto de la Fórmula (I) + pebulato, compuesto de la Fórmula (I) +
5 pendimetalin, compuesto de la Fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de la
Fórmula (I) + pentaclorofenol, compuesto de la Fórmula (I) + pentanoclor,
compuesto de la Fórmula (I) + pentoxazona, compuesto de la Fórmula (I) +
petoxamid, compuesto de la Fórmula (I) + aceites de hidrocarburos, compuesto de
la Fórmula (I) + fenmedifam, compuesto de la Fórmula (I) + fenmedifam-etilo,
10 compuesto de la Fórmula (I) + picloram, compuesto de la Fórmula (I) +
picolinafeno, compuesto de la Fórmula (I) + pinoxadeno, compuesto de la Fórmula
(I) + piperofos, compuesto de la Fórmula (I) + arsenito potásico, compuesto de la
Fórmula (I) + azida de potasio, compuesto de la Fórmula (I) + pretilaclor,
compuesto de la Fórmula (I) + primisulfurona, compuesto de la Fórmula (I) +
15 primisulfurona-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + prodiamina, compuesto de la
Fórmula (I) + profluazol, compuesto de la Fórmula (I) + profoxidim, compuesto de
la Fórmula (I) + prometon, compuesto de la Fórmula (I) + prometrina, compuesto
de la Fórmula (I) + propaclor, compuesto de la Fórmula (I) + propanil, compuesto
de la Fórmula (I) + propaquizafop, compuesto de la Fórmula (I) + propazina,
20 compuesto de la Fórmula (I) + profam, compuesto de la Fórmula (I) + propisoclor,
compuesto de la Fórmula (I) + propoxicarbazona, compuesto de la Fórmula (I) +
propoxicarbazona sódica, compuesto de la Fórmula (I) + propizamida, compuesto
de la Fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto de la Fórmula (I) + prosulfurona,
compuesto de la Fórmula (I) + piraclonil, compuesto de la Fórmula (I) +
25 piraflufeno, compuesto de la Fórmula (I) + piraflufeno-etilo, compuesto de la
Fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de la Fórmula (I) + pirazosulfurona,
compuesto de la Fórmula (I) + pirazosulfurona-etilo, compuesto de la Fórmula (I) +

- pirazoxifeno, compuesto de la Fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de la
 Fórmula (I) + piributicarb, compuesto de la Fórmula (I) + piridafol, compuesto de la
 Fórmula (I) + piridato, compuesto de la Fórmula (I) + piriftalid, compuesto de la
 Fórmula (I) + piriminobac, compuesto de la Fórmula (I) + piriminobac-metilo,
 5 compuesto de la Fórmula (I) + pirimisulfan, compuesto de la Fórmula (I) +
 piritiobac, compuesto de la Fórmula (I) + piritiobac sódico, compuesto de la
 Fórmula (I) + quinclorac, compuesto de la Fórmula (I) + quinmerac, compuesto de
 la Fórmula (I) + quinoclamina, compuesto de la Fórmula (I) + quizalofop,
 compuesto de la Fórmula (I) + quizalofop-P, compuesto de la Fórmula (I) +
 10 rimsulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + setoxidim, compuesto de la Fórmula
 (I) + sidurona, compuesto de la Fórmula (I) + simazina, compuesto de la Fórmula
 (I) + simetrina, compuesto de la Fórmula (I) + SMA, compuesto de la Fórmula (I) +
 arsenito sódico, compuesto de la Fórmula (I) + azida sódica, compuesto de la
 Fórmula (I) + clorato sódico, compuesto de la Fórmula (I) + sulcotriona,
 15 compuesto de la Fórmula (I) + sulfentrazona, compuesto de la Fórmula (I) +
 sulfometurona, compuesto de la Fórmula (I) + sulfometurona-metilo, compuesto
 de la Fórmula (I) + sulfosato, compuesto de la Fórmula (I) + sulfosulfurona,
 compuesto de la Fórmula (I) + ácido sulfúrico, compuesto de la Fórmula (I) +
 aceites de alquitrán, compuesto de la Fórmula (I) + 2,3,6-TBA, compuesto de la
 20 Fórmula (I) + TCA, compuesto de la Fórmula (I) + TCA sódico, compuesto de la
 Fórmula (I) + tebutiurona, compuesto de la Fórmula (I) + tepraloxidim, compuesto
 de la Fórmula (I) + terbacil, compuesto de la Fórmula (I) + terbumeton, compuesto
 de la Fórmula (I) + terbutilazina, compuesto de la Fórmula (I) + terbutrina,
 compuesto de la Fórmula (I) + tenilclor, compuesto de la Fórmula (I) + tiazopir,
 25 compuesto de la Fórmula (I) + tifensulfurona, compuesto de la Fórmula (I) +
 tifensulfurona-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + tiobencarb, compuesto de la
 Fórmula (I) + tiocarbazil, compuesto de la Fórmula (I) + topramezona, compuesto

de la Fórmula (I) + tralcoxidim, compuesto de la Fórmula (I) + trialato, compuesto de la Fórmula (I) + triasulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + triaziflam, compuesto de la Fórmula (I) + tribenurona, compuesto de la Fórmula (I) + tribenurona-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + tricamba, compuesto de la Fórmula (I) + triclopir, compuesto de la Fórmula (I) + trietazina, compuesto de la Fórmula (I) + trifloxisulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + trifloxisulfurona-sódica, compuesto de la Fórmula (I) + trifluralin, compuesto de la Fórmula (I) + triflusulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + triflusulfurona-metil, compuesto de la Fórmula (I) + trihidroxitriazina, compuesto de la Fórmula (I) + tritosulfurona, compuesto de la Fórmula (I) + éster etílico de ácido [3-[2-cloro-4-fluor-5-(1-metil-6-trifluormetil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético (CAS RN 353292-31-6), compuesto de la Fórmula (I) + ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ilcarbonilsulfamoil]-5-metiltiofen-3-carboxílico (BAY636), compuesto de la Fórmula (I) + BAY747 (CAS RN 335104-84-2), compuesto de la Fórmula (I) + topamezona (CAS RN 210631-68-8), compuesto de la Fórmula (I) + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluormetil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5) y compuesto de la Fórmula (I) + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluormetil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

Los compañeros de mezcla del compuesto de la Fórmula (I) también pueden presentarse en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en la referencia titulada: *The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC), 2000*.

La relación de mezcla del compuesto de la Fórmula (I) al compañero de mezcla es, preferentemente, de 1:100 a 1000:1.

Convenientemente, pueden usarse mezclas en las formulaciones mencionadas con anterioridad (en cuyo caso, el "ingrediente activo" se relaciona

con la respectiva mezcla de compuesto de la Fórmula (I) con el compañero de mezcla).

Los compuestos de la Fórmula (I) de acuerdo con la invención además pueden emplearse en combinación con agentes protectores. Preferentemente, en estas mezclas, el compuesto de la Fórmula (I) es uno de los citados en las Tablas 1 a 35, a continuación. Se consideran, en especial, las siguientes mezclas con agentes protectores:

compuesto de la Fórmula (I) + cloquintocet-mexil, compuesto de la Fórmula (I) + cloquintocet ácido y sus sales, compuesto de la Fórmula (I) + fenclorazol-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + fenclorazol ácido y sus sales, compuesto de la Fórmula (I) + mefenpir-dietilo, compuesto de la Fórmula (I) + mefenpir diácido, compuesto de la Fórmula (I) + isoxadifeno-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + isoxadifeno ácido, compuesto de la Fórmula (I) + furilazol, compuesto de la Fórmula (I) + furilazol isómero R, compuesto de la Fórmula (I) + benoxacor, compuesto de la Fórmula (I) + diclormid, compuesto de la Fórmula (I) + AD-67, compuesto de la Fórmula (I) + oxabetrinil, compuesto de la Fórmula (I) + ciometrinil, compuesto de la Fórmula (I) + ciometrinil isómero Z, compuesto de la Fórmula (I) + fenclorim, compuesto de la Fórmula (I) + ciprosulfamida, compuesto de la Fórmula (I) + anhídrido naftálico, compuesto de la Fórmula (I) + flurazol, compuesto de la Fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de la Fórmula (I) + CL 304,415, compuesto de la Fórmula (I) + diciclonon, compuesto de la Fórmula (I) + fluxofenim, compuesto de la Fórmula (I) + DKA-24, compuesto de la Fórmula (I) + R-29148 y compuesto de la Fórmula (I) + PPG-1292. Asimismo, puede observarse un efecto agente protector para las mezclas de compuesto de la Fórmula (I) + dimron, compuesto de la Fórmula (I) + MCPA, compuesto de la Fórmula (I) + mecoprop y compuesto de la Fórmula (I) + mecoprop-P.

Los agentes protectores y herbicidas mencionados se describen, por ejemplo, en el *Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000*. R-29148 es descrito, por ejemplo, por P. B. Goldsbrough y col.: *Plant Physiology* (2000). Vol. 130; pp. 1497-1505 y referencias allí citadas. PPG-1292 se conoce del documento WO 09211761, y N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se conoce del documento EP365484.

Los compuestos de la Fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden usarse también en combinación con los coherbicidas y agentes protectores mencionados con anterioridad, a fin de formar una mezcla de tres ingredientes activos que contiene un compuesto de la Fórmula (I), un coherbicida y un agente protector.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención, si bien no la limitan.

Ejemplos de preparación.

Ejemplo 1

Preparación de 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona (Compuesto T2 en la Tabla T1).

Etapas 1.

Se suspende cloruro de metoximetiltrifenilfosfonio (81,8 g) en THF seco (200 ml) y se agita en nitrógeno a 0°C. Se transfiere una solución, 1 molar, de bis(trimetilsilil)amida de litio en THF (239 ml) a un embudo de goteo, mediante una cánula en nitrógeno, y se agrega en un período de 20 minutos. La solución resultante de color marrón rojizo se agita a 0-20°C durante 1 hora. A continuación, la mezcla se enfría hasta -25°C, y se agrega tetrahidro-4H-piran-4-ona (20 ml) en un período de 10 minutos. El baño de enfriamiento se elimina, y la mezcla se deja

alcanzar temperatura ambiente, y luego se agita durante 22 horas. La mezcla de reacción se vierte en agua (400 ml) y se extrae en éter (2 x 400 ml). Se combinan los extractos orgánicos, se lavan con agua (2 x 400 ml) y salmuera (400 ml), se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra al vacío. Se trata el residuo con 800 ml de éter:hexano (1:1), se agita durante 15 minutos, luego se enfría en un baño de hielo durante 10 minutos, y se filtra al vacío, a fin de eliminar el óxido de trifenilfosfina precipitado. Se concentra el filtrado, se trata nuevamente con 400 ml de éter:hexano (1:1), se agita un lapso de 15 minutos, luego se enfría en un baño de hielo, y se elimina precipitado adicional por medio de la filtración. Se concentra el filtrado, para proporcionar 25,371 g de un aceite de color marrón. El material bruto se purifica mediante la destilación al vacío, a fin de lograr 4-(metoximetileno)tetrahidropirano (p. eb.: 66°C/20 mmHg).

Etapas 2.

Una mezcla de 4-(metoximetileno)tetrahidropirano (17,18 g, 134 mmol) e hidrato de ácido toluen-4-sulfónico (35,76 g, 188 mmol) en una mezcla de agua (90 ml) y THF (90 ml) se agita a temperatura ambiente durante 4 ½ horas. La mezcla se trata con una solución acuosa saturada de NaHCO₃ (300 ml) y se agita hasta la finalización de la efervescencia. La mezcla se transfiere a un embudo de separación, se agrega salmuera (100 ml), y la reacción se extrae con diclorometano (4 x 150 ml). Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra al vacío, a fin de lograr tetrahidropiran-4-carboxaldehído.

Etapas 3

A una solución de tetrahidropiran-4-carboxaldehído (12,0 g, 105 mmol) en diclorometano (300 ml) se agrega trifenilfosforanilideno-2-propanona (33,43 g, 105 mmol), en una porción. La mezcla de reacción se calienta hasta reflujo durante 16

horas. Se enfría la mezcla de reacción y se concentra al vacío. Se agrega hexano (300 ml) al residuo, y la mezcla se agita y luego se filtra al vacío. Se suspende el sólido en hexano (100 ml), se agita y luego se filtra, y el sólido remanente se desecha. Se combinan los filtrados y se concentran al vacío, para obtener un
5 aceite de color amarillo. El aceite se disuelve en diclorometano (250 ml), se agrega trifenilfosforanilideno-2-propanona (9,55 g, 30 mmol), y la mezcla se calienta a reflujo durante 7 días adicionales.

La mezcla de reacción se concentra al vacío, y se agrega hexano (300 ml). Se agita la mezcla durante algunos minutos, se filtra, y el filtrado se evapora al
10 vacío. La purificación mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y hexano, en gel de sílice, proporciona 4-(tetrahidropiran-4-il)-3-buten-2-ona.

Etapas 4.

Se agrega dietilmalonato (8,86 ml, 58 mmol), por goteo, en un período de 3
15 minutos, a una solución helada (baño de hielo) de sodio (1,48 g, 64 mmol) en etanol (80 ml). Una vez que se completa la adición, se elimina el baño de enfriamiento, y la reacción se agita durante 25 minutos a temperatura ambiente; a continuación, la mezcla de reacción se enfría nuevamente en un baño de hielo. Se agrega una solución de 4-(tetrahidropiran-4-il)-3-buten-2-ona (7,50 g, 49 mmol)
20 en etanol (45 ml) a la mezcla de reacción mediante un embudo de goteo, en un período de 15 minutos. Una vez completa la adición, se elimina el baño de enfriamiento, y la solución de color amarillo se agita a temperatura ambiente durante 19 horas. La mezcla de reacción se acidifica hasta pH 3 mediante la adición, por goteo, de ácido clorhídrico acuoso, 2 M; se agrega agua para disolver
25 el precipitado, y se extrae la mezcla de reacción con diclorometano. Los extractos orgánicos se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra al vacío. El residuo se toma en isopropanol (50 ml), y se agrega una

solución acuosa, 2 M, de hidróxido de sodio (140 ml). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. Se concentra la mezcla de reacción al vacío a fin de eliminar isopropanol, luego se calienta hasta 70°C. Se agrega cuidadosamente una solución, 2 M, de ácido clorhídrico acuoso, hasta que la mezcla de reacción alcanza pH 2. Se calienta la mezcla de reacción durante 2 ½ horas a 75°C, luego se enfría hasta temperatura ambiente, y el producto se extrae con acetato de etilo. Se combinan los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra al vacío, a fin de obtener 5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona.

10 Etapa 5.

Una solución de 5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona (1,50 g, 7,64 mmol) y carbonato de sodio (0,81 g, 7,64 mmol) en agua (20 ml) se agrega, por goteo, a una suspensión de yodobenceno diacetato (2,46 g, 7,64 mmol) y carbonato de sodio (0,81 g, 7,64 mmol) en agua (25 ml), y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 ½ horas. El iluro de yodonio (2,186 g) se recoge mediante la filtración.

Etapa 6.

Una porción del iluro (0,70 g, 1,76 mmol), preparado en la etapa 5, ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico (0,372 g, 1,93 mmol), acetato de paladio (0,02 g, 0,09 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (0,583 g, 1,76 mmol) e hidróxido de litio, monohidrato (0,222 g, 5,28 mmol) se agregan a una mezcla de 1,2-dimetoxietano (20 ml) y agua (5 ml), y la mezcla se calienta a 50°C durante 5 ¾ horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra a través de tierra de diatomeas a fin de eliminar el catalizador, y el filtrado se fracciona entre acetato de etilo y agua. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se purifica adicionalmente mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo

con una mezcla de acetato de etilo y hexano a fin de obtener 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona.

Información de ^1H RMN (CDCl_3 , ppm): δ_{H} 6,98 (s, 2H), 5,54 (br s, 1H), 4,04 (d, 2H), 3,40 (t, 2H), 2,71-2,64 (m, 2H), 2,47-2,23 (m, 9H), 2,11-2,00 (m, 1H),
5 1,72-1,69 (m, 2H), 1,60 (m, 1H), 1,50-1,35 (m, 2H), 1,08 (m, 6H).

Ejemplo 2.

Preparación de 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-5-(tetrahidrofuran-3-il)ciclohexano-1,3-diona (Compuesto T4 en la Tabla T1).

10 Etapas 1.

Se agrega dimetil (2-oxopropil)fosfonato (32,06 g, 193 mmol) a una solución helada (baño de hielo) de hidróxido de potasio (10,83 g, 193 mmol) en agua (30 ml) y etanol (170 ml), y se agita la mezcla. Se agrega, por goteo, tetrahidrofuran-3-carboxaldehído (50% en peso, % solución en agua, 25 ml, 138
15 mmol), y la mezcla de reacción se agita a 5°C durante 10 minutos. Se elimina el baño de enfriamiento, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 7 horas. La mayor parte del solvente se elimina al vacío; se agregan agua (100 ml) y dietil éter (200 ml), la mezcla se vierte en un embudo de separación, y se recoge la fase orgánica. La fase acuosa se extrae tres veces con dietil éter, y los
20 extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se purifica adicionalmente mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y hexano, de manera de obtener 4-(tetrahidrofuran-3-il)-3-buten-2-ona en forma de un líquido de color amarillo pálido.

25 Etapas 2.

Se agrega, por goteo, malonato de dietilo (6,50 ml, 43 mmol) a una solución enfriada (baño de hielo) de sodio (1,07 g, 46 mmol) en etanol anhidro (60

ml); una vez completa la adición, se elimina el baño de enfriamiento, y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 25 minutos. La mezcla se enfría en un baño de hielo, y se agrega, por goteo, una solución de 4-(tetrahydrofuran-3-yl)-3-buten-2-one (5,0 g, 36 mmol) en etanol (30 ml). Una vez
5 completa la adición, se elimina el baño de enfriamiento, y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 19 horas. Se acidifica la mezcla de reacción hasta pH 3 mediante la adición, por goteo, de ácido clorhídrico acuoso, 2 M; se agrega agua a fin de disolver cualquier precipitado formado, y la mezcla de reacción se extrae con diclorometano. Los extractos orgánicos se secan sobre
10 sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra al vacío, a fin de lograr un aceite de color amarillo, que se recoge en isopropanol (35 ml); y se agrega una solución acuosa, 2 M, de hidróxido de sodio (100 ml). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. Se concentra la mezcla de reacción al vacío, a fin de eliminar el isopropanol, y luego se calienta
15 hasta 70°C. Se agrega cuidadosamente una solución de ácido clorhídrico acuoso, 2 M, hasta que la mezcla de reacción alcanza pH 1. Se calienta la mezcla de reacción durante 1 ½ horas a 70°C, luego se enfría hasta temperatura ambiente, se diluye con agua, y el producto se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y
20 el filtrado se concentra al vacío, de modo de obtener 5-(tetrahydrofuran-3-yl)cyclohexane-1,3-dione en forma de un sólido de color amarillo.

Etapas 3.

Una solución de 5-(tetrahydrofuran-3-yl)cyclohexane-1,3-dione (1,82 g, 10 mmol) y carbonato de sodio (1,06 g, 10 mmol) en agua (25 ml) se agrega, por
25 goteo, a una suspensión de diacetato de yodobenceno (3,22 g, 10 mmol) y carbonato de sodio (1,06 g, 10 mmol) en agua (35 ml), y se agita a temperatura ambiente durante 3 ½ horas. La mezcla se fracciona entre salmuera y

diclorometano, y el extracto orgánico se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora a fin de obtener una espuma de color amarillo. Se recoge el residuo en dietil éter, y el éter se evapora, a fin de obtener el iluro de yodonio deseado en forma de un sólido de color amarillo.

5 Etapas 4.

Una porción del iluro (0,85 g, 2,21 mmol), ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico (0,467 g, 2,43 mmol), acetato de paladio (0,025 g, 0,11 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (0,734 g, 2,21 mmol) e hidróxido de litio, monohidrato (0,278 g, 6,63 mmol) se agregan a una mezcla de 1,2-dimetoxietano
10 (24 ml) y agua (6 ml), y la mezcla se calienta a 50°C durante 5 ¾ horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra a través de tierra de diatomeas a fin de eliminar el catalizador, y el filtrado se fracciona entre acetato de etilo y agua. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se purifica
15 adicionalmente mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y hexano a fin de obtener 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-5-(tetrahidrofuran-3-il)ciclohexano-1,3-diona.

Información de ¹H RMN (CDCl₃, ppm): δ_H 6,94 (s, 2H), 3,93-3,89 (t, 1H), 3,87-3,83 (m, 1H), 3,76-3,70 (q, 1H), 3,44-3,39 (t, 1H), 2,64-2,62 (m, 1H), 2,53-
20 2,48 (m, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,34-2,24 (m, 6H), 2,21-2,12 (m, 1H), 2,11-1,99 (m, 2H), 1,65-1,55 (m, 1H), 1,05-1,01 (m, 6H).

Ejemplo 3.

Preparación de 2-(3,5-dimetilbifen-4-il)-5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-
25 1,3-diona. (Compuesto T26 en la Tabla T1).

A una mezcla de 5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona (196 mg; 1 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (610 mg; 5 mmol) se agrega cloroformo seco (4

ml) en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se agita a temperatura ambiente, hasta que se disuelven todos los sólidos. A esta solución, luego se agregan tolueno seco (2 ml) y una solución de triacetato de 3,5-dimetilbifen-4-ilplomo (1,2 mmol) en cloroformo. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 1 hora.

5 Se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se acidifica hasta pH 1 con ácido clorhídrico acuoso, 2 N, se filtra, y el filtrado se extrae con diclorometano (2 x 40 ml). Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío. Se purifica el residuo por medio de la cromatografía de columna en gel de sílice, a fin de

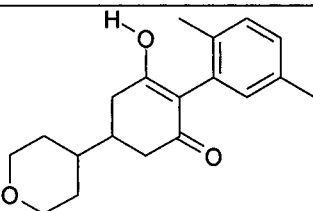
10 obtener 2-(3,5-dimetilbifen-4-il)-5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona.

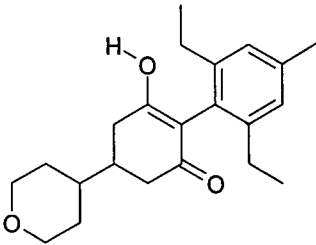
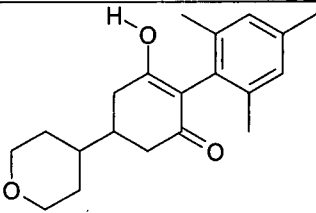
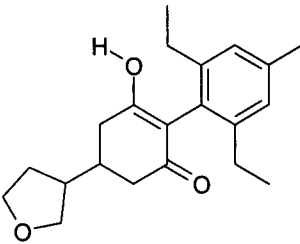
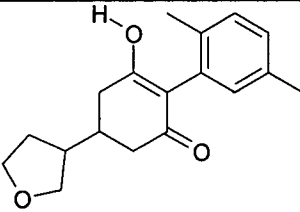
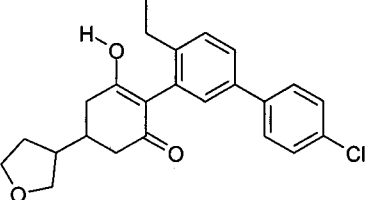
Información de ¹H RMN (CDCl₃, ppm): δ_H 7,58 (d, 2H), 7,43 (dd, 2H); 7,34 (d,1H), 7,33 (s, 2H), 5,92 (br s, 1H), 4,03 (m, 2H), 3,39 (m, 2H), 2,69 (m, 2H), 2,44 (dd,1H), 2,26 (dd, 1H), 2,17 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,09 (m, 1H), 1,70 (m, 2H), 1,56 (m, 1H), 1,43 (m, 2H).

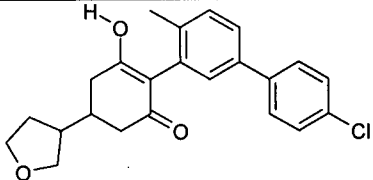
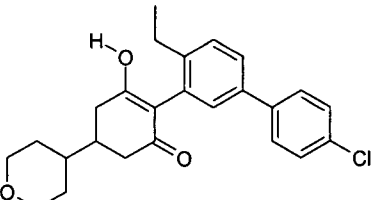
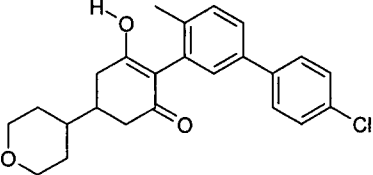
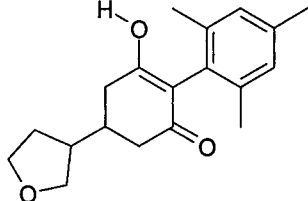
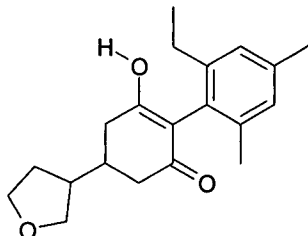
15

Los compuestos enumerados en la Tabla T1 que sigue se preparan mediante métodos similares, usando materiales iniciales apropiados.

Tabla T1.

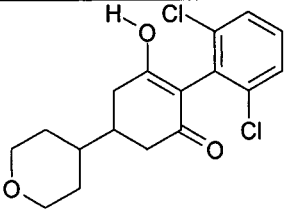
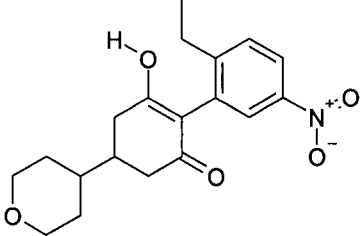
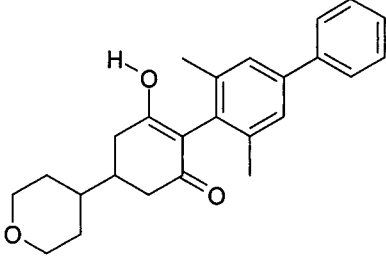
Compuesto Nro.	Estructura	¹ H RMN - CDCl ₃ salvo que esté establecido
T1		δ 7,17 (dd, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,86 (s, 1H), 5,30 (br s, 1H), 4,03 (dd, 2H), 3,39 (t, 2H), 2,68 - 2,62 (m, 2H), 2,35 - 2,26 (m, 5H), 2,08 - 1,99 (m, 4H), 1,68 (d, 2H), 1,59 - 1,51 (m, 1H), 1,45 - 1,34 (m, 2H)

Compuesto Nro.	Estructura	¹ H RMN - CDCl ₃ salvo que esté establecido
T2		δ 6,98 (s, 2H), 5,54 (br s, 1H), 4,04 (d, 2H), 3,40 (t, 2H), 2,71 - 2,64 (m, 2H), 2,47 - 2,23 (m, 9H), 2,11 - 2,00 (m, 1H), 1,72 - 1,69 (m, 2H), 1,60 (m, 1H), 1,50 - 1,35 (m, 2H), 1,08 (m, 6H)
T3		δ 6,94 (s, 2H), 5,55 (s, 1H), 4,04 (d, 2H), 3,40 (t, 2H), 2,70 - 2,63 (m, 2H), 2,46 - 2,39 (m, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,25 - 2,21 (m, 1H), 2,07 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 2,11 - 2,01 (m, 1H), 1,70 (d, 2H), 1,62 - 1,56 (m, 1H), 1,48 - 1,34 (m, 2H)
T4		δ 6,94 (s, 2H), 3,93-3,89 (t, 1H), 3,87-3,83 (m, 1H), 3,76-3,70 (q, 1H), 3,44-3,39 (t, 1H), 2,64-2,62 (m, 1H), 2,53-2,48 (m, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,34-2,24 (m, 6H), 2,21-2,12 (m, 1H), 2,11-1,99 (m, 2H), 1,65-1,55 (m, 1H), 1,05-1,01 (m, 6H)
T5		δ 7,18 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 6,86 (s, 1H), 5,79 (br d, 1H), 4,01-3,96 (m, 1H), 3,95-3,89 (m, 1H), 3,82-3,76 (m, 1H), 3,52-3,43 (m, 1H), 2,73-2,62 (m, 1H), 2,59-2,39 (m, 3H), 2,29 (s, 3H), 2,34-2,04 (m, 6H), 1,70-1,58 (m, 1H)
T6		δ 7,55-7,37 (m, 6H), 7,22 (m, 1H), 5,75 (br d, 1H), 4,02-3,97 (m, 1H), 3,95-3,90 (m, 1H), 3,83-3,77 (m, 1H), 3,55-3,45 (m, 1H), 2,74-2,68 (m, 1H), 2,62-2,09 (m, 7H), 1,72-1,58 (m, 2H), 1,16-1,11 (m, 3H)

Compuesto Nro.	Estructura	¹ H RMN - CDCl ₃ salvo que esté establecido
T7		δ 7,48 (d, 3H), 7,37 (d, 3H), 7,24 (m, 1H), 5,89 (br s, 1H), 3,99 (m, 1H), 3,92 (t, 1H), 3,79 (q, 1H), 3,49 (m, 1H), 2,73 - 2,66 (m, 1H), 2,61 - 2,43 (m, 2H), 2,36 - 2,11 (m, 7H), 1,71 - 1,58 (m, 1H)
T8		δ 7,51 - 7,46 (m, 3H), 7,38 - 7,35 (m, 3H), 7,20 - 7,19 (m, 1H), 6,36 (br s, 1H), 3,98 (dd, 2H), 3,35 (m, 2H), 2,63 (m, 2H), 2,44 - 2,13 (br m, 4H), 2,08 - 2,00 (m, 1H), 1,65 - 1,62 (m, 2H), 1,56 - 1,47 (m, 1H), 1,40 - 1,31 (m, 2H), 1,11 (q, 3H)
T9		δ 7,48 - 7,45 (m, 3H), 7,38 - 7,33 (m, 3H), 7,24 - 7,23 (m, 1H), 6,14 (br s, 1H), 4,01 (dd, 2H), 3,37 (t, 2H), 2,64 (m, 2H), 2,41 (m, 1H), 2,13 (m, 1H), 2,12 (d, 3H), 2,08 - 2,04 (m, 1H), 1,67 - 1,64 (m, 2H), 1,56 - 1,49 (m, 1H), 1,39 (m, 2H)
T10		δ 6,94 (s, 2H), 5,55 (dd, 1H), 4,01 - 3,96 (m, 1H), 3,95 - 3,89 (m, 1H), 3,83 - 3,76 (m, 1H), 3,49 (m, 1H), 2,73 - 2,67 (m, 1H), 2,61 - 2,41 (m, 2H), 2,27 (s, 3H), 2,34 - 2,08 (m, 4H), 2,05 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,71 - 1,61 (m, 1H)
T11		δ 6,97 (m, 2H), 5,59 (d, 1H), 4,02 - 3,98 (1H, m), 3,84 - 3,77 (1H, m), 3,55 - 3,46 (m, 1H), 2,73 - 2,68 (m, 1H), 2,61 - 2,44 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,41 - 2,10 (m, 5H), 2,05 - 2,02 (m, 4H), 1,74 - 1,62 (m, 1H), 1,10 - 1,05 (m, 3H)

Compuesto Nro.	Estructura	^1H RMN - CDCl_3 salvo que esté establecido
T12		δ 6,97 (s, 2H), 5,57 (s, 1H), 4,04 (d, 2H), 3,40 (t, 2H), 2,69 - 2,64 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,49 - 2,20 (m, 4H), 2,11 - 2,02 (m, 4H), 1,72 - 1,68 (m, 2H), 1,60 (m, 1H), 1,48 - 1,36 (m, 2H), 1,10 - 1,05 (m, 3H)
T13		δ 7,00 (2s, 2H), 2,67 (m, 4H), 2,55 (m, 2H), 2,45 (m, 2H), 2,35 (m, 7H), 2,17 (m, 2H), 1,95 (m, 1H), 1,75 (m, 2H), 1,55 (m, 1H), 1,05 (2t, 6H)
T14		δ 6,94 (s, 2H), 5,55 (bs, 1H), 2,65 (m, 2H), 2,58 (m, 3H), 2,47 (m, 2H), 2,28 (s, 3H), 2,20 (m, 2H), 2,1 (m, 1H), 2,06 (2t, 6H), 1,92 (m, 1H), 1,76 (m, 2H), 1,25 (m, 1H)
T15		δ 6,94 (s, 2H), 5,50 (s, 1H), 2,69 (m, 4H), 2,58 (m, 2H), 2,48 (m, 1H), 2,29 (m, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,10 (m, 3H), 2,06 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,43 (m, 1H)
T16		δ 6,96 (2s, 2H), 5,60 (br s, 1H), 2,64 (m, 5H), 2,58 (m, 2H), 2,48 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,20 (m, 4H), 2,06 (s, 2H), 1,94 (m, 1H), 1,74 (m, 2H), 1,24 (m, 1H), 1,08 (2t, 3H)
T17		δ 6,90 (s, 2H), 5,60 (s, 1H), 3,15 (m, 2H), 3,00 (m, 2H), 2,70 (m, 2H), 2,50 (m, 1H), 2,30 (m, 1H), 2,25 (s, 3H), 2,20 (m, 3H), 2,00 (m, 8H), 1,6 (m, 1H)

Compuesto Nro.	Estructura	^1H RMN - CDCl_3 salvo que esté establecido
T18		δ 6,98 (s, 2H), 5,48 (br s, 1H), 2,69 (m, 4H), 2,59 (m, 2H), 2,47(m, 2H), 2,33 (m, 7H), 2,12 (m, 3H), 1,53 (m, 2H), 1,43 (m, 1H), 1,08 (t, 6H)
T19		δ 6,99 (s, 2H), 5,67 (s, 1H), 3,12 (m, 2H), 2,92-2,76 (m, 2H), 2,62 (m, 3H), 2,37 (m, 2H), 2,33 (s, 3H), 2,27 (m, 8H), 2,08 (m, 1H), 1,08 (2t, 6H)
T20		δ 6,99 (s, 2H), 5,57 (s, 1H), 3,12 (m, 4H), 2,64 (m, 2H), 2,50 (m, 1H), 2,33 (m, 7H), 2,21 (m, 4H), 2,05 (m, 2H), 1,62 (m, 1H), 1,07 (2t, 6H)
T21		δ 6,96 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 5,53 (s, 1H), 2,61 (m, 4H), 2,59 (m, 2H), 2,50-2,25 (m, 5H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (m, 3H), 2,04 (m, 2H), 1,53 (m, 2H), 1,42 (m, 1H), 1,08 (2t, 3H)
T22		δ 6,99 (s, 2H) 5,95 (2 x s, 1H), 3,39 (m, 1H), 3,08 (m, 1H), 2,66 (m, 3H), 2,38 (m, 2H), 2,35-2,13 (m, 12H), 1,84 (m, 1H), 1,58 (m, 1H), 1,08 (m, 6H)
T23		δ 6,99 (s, 2H) 5,74 (3s, 1H) 3,47 (2 x s, 1H) 3,13-2,99 (m, 1H) 2,72-2,57 (m, 3H) 2,57-2,39 (m, 3H) 2,39-2,29 (m, 9H) 2,29-2,17 (m, 1H) 2,02-1,87 (m, 1H) 1,86-1,74 (m, 1H) 1,40-1,17 (m, 1H) 1,10 (m, 6H)

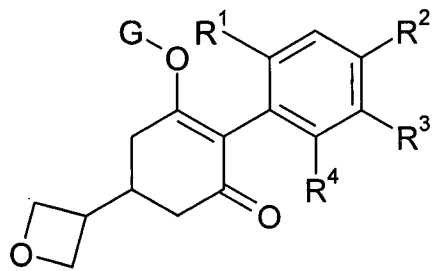
Compuesto Nro.	Estructura	¹ H RMN - CDCl ₃ salvo que esté establecido
T24		δ 9,52 (br s, 1H), 7,34 (m, 2H), 7,18 (m, 1H), 4,05 (m, 2H), 3,40 (m, 2H), 2,67 (br s, 2H), 2,35 (m, 1H), 2,06 (m, 1H), 1,70 (m, 2H), 1,60 (m, 1H), 1,41 (m, 2H)
T25		δ 8,13 (dd, 1H), 7,88 (dd, 1H), 7,44 (dd, 1H), 6,89 (br d, 1H), 4,02 (dd, 2H), 3,39 (dt, 2H), 2,64 (dt, 2H), 2,48 (dq, 2H), 2,32 (m, 2H), 2,05 (m, 1H), 1,66 (d, 2H), 1,56 (m, 1H), 1,40 (m, 2H), 1,12 (q, 3H)
T26		δ 7,58 (d, 2H), 7,43 (dd, 2H), 7,34 (d, 1H), 7,33 (s, 2H), 5,92 (br s, 1H), 4,03 (m, 2H), 3,39 (m, 2H), 2,69 (m, 2H), 2,44 (dd, 1H); 2,26 (dd, 1H), 2,17 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,09 (m, 1H), 1,70 (m, 2H), 1,56 (m, 1H), 1,43 (m, 2H)

Los compuestos de las siguientes Tablas 1 a 35 pueden obtenerse de manera análoga.

El deletreado C.C utilizado en las siguientes tablas indica la presencia de un triple enlace entre estos 2 átomos de carbono. Por ejemplo, C.CH denota un grupo acetileno.

Tabla 1.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



5

donde G es hidrógeno, y R¹, R², R³ y R⁴ se definen en la Tabla 1.

Comp. Nro.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.001	CH ₃	H	H	H
1.002	CH ₃	CH ₃	H	H
1.003	CH ₃	H	CH ₃	H
1.004	CH ₃	H	H	CH ₃
1.005	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
1.006	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
1.007	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1.007	CH ₃	Cl	H	H
1.008	CH ₃	Cl	H	CH ₃
1.009	CH ₃	Cl	H	OCH ₃
1.010	CH ₃	H	Cl	H
1.011	CH ₃	H	H	Cl
1.012	CH ₃	CH ₃	Cl	H
1.013	CH ₃	CH ₃	H	Cl
1.014	CH ₃	H	Cl	CH ₃
1.015	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃
1.016	CH ₃	Br	H	H
1.017	CH ₃	Br	H	CH ₃
1.018	CH ₃	Br	H	OCH ₃
1.019	CH ₃	H	Br	H
1.020	CH ₃	H	H	Br
1.021	CH ₃	CH ₃	Br	H
1.022	CH ₃	CH ₃	H	Br
1.023	CH ₃	H	Br	CH ₃
1.024	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃
1.025	CH ₃	CH ₃ O	H	H
1.026	CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₃
1.027	CH ₃	CH ₃ O	H	Cl
1.028	CH ₃	CH ₃ O	H	Br
1.029	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	H
1.030	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	CH ₃

Comp. Nro.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.031	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Cl
1.032	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Br
1.033	CH ₃	H	CH ₃ O	H
1.034	CH ₃	H	H	CH ₃ O
1.035	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	H
1.036	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O
1.037	CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃
1.038	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃
1.039	CH ₃	-CH=CH ₂	H	CH ₃
1.040	CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH ₂
1.041	CH ₃	-C.CH	H	CH ₃
1.042	CH ₃	CH ₃	H	-C.CH
1.043	CH ₃	-CH=CH ₂	H	-CH=CH ₂
1.044	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
1.045	CH ₃	fenilo	H	CH ₃
1.046	CH ₃	2-fluorfenilo	H	CH ₃
1.047	CH ₃	2-clorofenilo	H	CH ₃
1.048	CH ₃	2-trifluormetilfenilo	H	CH ₃
1.049	CH ₃	2-nitrofenilo	H	CH ₃
1.050	CH ₃	2-metilfenilo	H	CH ₃
1051	CH ₃	2-metanosulfonilfenilo	H	CH ₃
1.052	CH ₃	2-cianofenilo	H	CH ₃
1.053	CH ₃	3-fluorfenilo	H	CH ₃
1.054	CH ₃	3-clorofenilo	H	CH ₃
1.055	CH ₃	3-trifluormetilfenilo	H	CH ₃
1.056	CH ₃	3-nitrofenilo	H	CH ₃
1.057	CH ₃	3-metilfenilo	H	CH ₃
1.058	CH ₃	3-metanosulfonilfenilo	H	CH ₃
1.059	CH ₃	3-cianofenilo	H	CH ₃
1.060	CH ₃	4-fluorfenilo	H	CH ₃
1.061	CH ₃	4-clorofenilo	H	CH ₃
1.062	CH ₃	4-trifluormetilfenilo	H	CH ₃
1.063	CH ₃	4-nitrofenilo	H	CH ₃
1.064	CH ₃	4-metilfenilo	H	CH ₃
1.065	CH ₃	4-metanosulfonilfenilo	H	CH ₃
1.066	CH ₃	4-cianofenilo	H	CH ₃
1.067	CH ₃	H	fenilo	H
1.068	CH ₃	H	2-fluorfenilo	H
1.069	CH ₃	H	2-clorofenilo	H
1.070	CH ₃	H	2-trifluormetilfenilo	H
1.071	CH ₃	H	2-nitrofenilo	H
1.072	CH ₃	H	2-metilfenilo	H
1.073	CH ₃	H	2-metilsulfonilfenilo	H
1.074	CH ₃	H	2-cianofenilo	H

Comp. Nro.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.075	CH ₃	H	3-fluorfenilo	H
1.076	CH ₃	H	3-clorofenilo	H
1.077	CH ₃	H	3-trifluormetilfenilo	H
1.078	CH ₃	H	3-nitrofenilo	H
1.080	CH ₃	H	3-metilfenilo	H
1.081	CH ₃	H	3-metilsulfonilfenilo	H
1.082	CH ₃	H	3-cianofenilo	H
1.083	CH ₃	H	4-fluorfenilo	H
1.084	CH ₃	H	4-clorofenilo	H
1.085	CH ₃	H	4-trifluormetilfenilo	H
1.086	CH ₃	H	4-nitrofenilo	H
1.087	CH ₃	H	4-metilfenilo	H
1.088	CH ₃	H	4-metilsulfonilfenilo	H
1.089	CH ₃	H	4-cianofenilo	H
1.090	CH ₃	H	4-difluormetilo	H
1.091	CH ₃	H	2-fluor-4-clorofenilo	H
1.092	CH ₃	H	2,4-diclorofenilo	H
1.093	CH ₃	H	2-metil-4-clorofenilo	H
1.094	CH ₃	H	2-metoxi-4-clorofenilo	H
1.095	CH ₃	H	2-ciano-4-clorofenilo	H
1.096	CH ₃	H	3-fluor-4-clorofenilo	H
1.097	CH ₃	H	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.098	CH ₃	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H
1.099	CH ₂ CH ₃	H	H	H
1.100	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H
1.101	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	H
1.102	CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
1.103	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
1.104	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
1.105	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1.106	CH ₂ CH ₃	Cl	H	H
1.107	CH ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃
1.108	CH ₂ CH ₃	Cl	H	OCH ₃
1.109	CH ₂ CH ₃	H	Cl	H
1.110	CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
1.111	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Cl	H
1.112	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	Cl
1.113	CH ₂ CH ₃	H	Cl	CH ₃
1.114	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃
1.115	CH ₂ CH ₃	Br	H	H
1.116	CH ₂ CH ₃	Br	H	CH ₃
1.117	CH ₂ CH ₃	Br	H	OCH ₃
1.118	CH ₂ CH ₃	H	Br	H
1.119	CH ₂ CH ₃	H	H	Br

Comp. Nro.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.120	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Br	H
1.121	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	Br
1.122	CH ₂ CH ₃	H	Br	CH ₃
1.123	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃
1.124	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	H
1.125	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₃
1.126	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	Cl
1.127	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	Br
1.128	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	H
1.129	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	CH ₃
1.130	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Cl
1.131	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Br
1.132	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃ O	H
1.133	CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃ O
1.134	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	H
1.135	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O
1.136	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃
1.137	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃
1.138	CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂	H	CH ₃
1.139	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH ₂
1.140	CH ₂ CH ₃	-C.CH	H	CH ₃
1.141	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	-C.CH
1.142	CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂	H	-CH=CH ₂
1.143	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
1.144	CH ₂ CH ₃	fenilo	H	CH ₃
1.145	CH ₂ CH ₃	2-fluorfenilo	H	CH ₃
1.146	CH ₂ CH ₃	2-clorofenilo	H	CH ₃
1.147	CH ₂ CH ₃	2-trifluormetilfenilo	H	CH ₃
1.148	CH ₂ CH ₃	2-nitrofenilo	H	CH ₃
1.149	CH ₂ CH ₃	2-metilfenilo	H	CH ₃
1.150	CH ₂ CH ₃	2-metilsulfonilfenilo	H	CH ₃
1.151	CH ₂ CH ₃	2-cianofenilo	H	CH ₃
1.152	CH ₂ CH ₃	3-fluorfenilo	H	CH ₃
1.153	CH ₂ CH ₃	3-clorofenilo	H	CH ₃
1.154	CH ₂ CH ₃	3-trifluormetilfenilo	H	CH ₃
1.155	CH ₂ CH ₃	3-nitrofenilo	H	CH ₃
1.156	CH ₂ CH ₃	3-metilfenilo	H	CH ₃
1.157	CH ₂ CH ₃	3-metilsulfonilfenilo	H	CH ₃
1.158	CH ₂ CH ₃	3-cianofenilo	H	CH ₃
1.159	CH ₂ CH ₃	4-fluorfenilo	H	CH ₃
1.160	CH ₂ CH ₃	4-clorofenilo	H	CH ₃
1.161	CH ₂ CH ₃	4-trifluormetilfenilo	H	CH ₃
1.162	CH ₂ CH ₃	4-nitrofenilo	H	CH ₃
1.163	CH ₂ CH ₃	4-metilfenilo	H	CH ₃

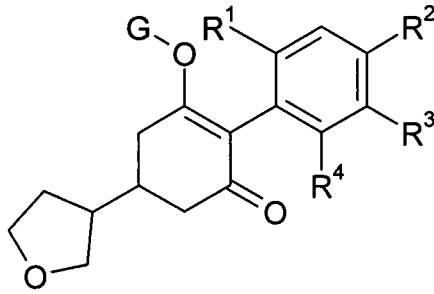
Comp. Nro.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.164	CH ₂ CH ₃	4-metilsulfonilfenilo	H	CH ₃
1.165	CH ₂ CH ₃	4-cianofenilo	H	CH ₃
1.166	CH ₂ CH ₃	H	fenilo	H
1.167	CH ₂ CH ₃	H	2-fluorfenilo	H
1.168	CH ₂ CH ₃	H	2-clorofenilo	H
1.169	CH ₂ CH ₃	H	2-trifluormetilfenilo	H
1.170	CH ₂ CH ₃	H	2-nitrofenilo	H
1.171	CH ₂ CH ₃	H	2-metilfenilo	H
1.172	CH ₂ CH ₃	H	2-metilsulfonilfenilo	H
1.173	CH ₂ CH ₃	H	2-cianofenilo	H
1.174	CH ₂ CH ₃	H	3-fluorfenilo	H
1.175	CH ₂ CH ₃	H	3-clorofenilo	H
1.176	CH ₂ CH ₃	H	3-trifluormetilfenilo	H
1.177	CH ₂ CH ₃	H	3-nitrofenilo	H
1.178	CH ₂ CH ₃	H	3-metilfenilo	H
1.179	CH ₂ CH ₃	H	3-metilsulfonilfenilo	H
1.180	CH ₂ CH ₃	H	3-cianofenilo	H
1.181	CH ₂ CH ₃	H	4-fluorfenilo	H
1.182	CH ₂ CH ₃	H	4-clorofenilo	H
1.183	CH ₂ CH ₃	H	4-trifluormetilfenilo	H
1.184	CH ₂ CH ₃	H	4-nitrofenilo	H
1.185	CH ₂ CH ₃	H	4-metilfenilo	H
1.186	CH ₂ CH ₃	H	4-metilsulfonilfenilo	H
1.187	CH ₂ CH ₃	H	4-cianofenilo	H
1.188	CH ₂ CH ₃	H	4-difluormetilo	H
1.189	CH ₂ CH ₃	H	2-fluor-4-clorofenilo	H
1.190	CH ₂ CH ₃	H	2,4-diclorofenilo	H
1.191	CH ₂ CH ₃	H	2-metil-4-clorofenilo	H
1.192	CH ₂ CH ₃	H	2-metoxi-4-clorofenilo	H
1.193	CH ₂ CH ₃	H	2-ciano-4-clorofenilo	H
1.194	CH ₂ CH ₃	H	3-fluor-4-clorofenilo	H
1.195	CH ₂ CH ₃	H	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.196	CH ₂ CH ₃	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H
1.197	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
1.198	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
1.199	CH ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₂ CH ₃
1.200	CH ₂ CH ₃	Br	H	CH ₂ CH ₃
1.201	CH ₂ CH ₃	NO ₂	H	CH ₂ CH ₃
1.202	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₂ CH ₃
1.203	CH ₂ CH ₃	CH ₃ S	H	CH ₂ CH ₃
1.204	CH ₂ CH ₃	CH ₃ SO ₂	H	CH ₂ CH ₃
1.205	CH ₂ CH ₃	CH ₂ =CH	H	CH ₂ CH ₃
1.206	CH ₂ CH ₃	-C.CH	H	CH ₂ CH ₃
1.207	CH ₂ CH ₃	fenilo	H	CH ₂ CH ₃

Comp. Nro.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.208	CH ₂ CH ₃	2-fluorfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.209	CH ₂ CH ₃	2-clorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.210	CH ₂ CH ₃	2-trifluormetilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.211	CH ₂ CH ₃	2-nitrofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.212	CH ₂ CH ₃	2-metilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.213	CH ₂ CH ₃	2-metilsulfonilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.214	CH ₂ CH ₃	2-cianofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.215	CH ₂ CH ₃	3-fluorfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.216	CH ₂ CH ₃	3-clorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.217	CH ₂ CH ₃	3-trifluormetilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.218	CH ₂ CH ₃	3-nitrofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.219	CH ₂ CH ₃	3-metilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.220	CH ₂ CH ₃	3-metilsulfonilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.221	CH ₂ CH ₃	3-cianofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.222	CH ₂ CH ₃	4-fluorfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.223	CH ₂ CH ₃	4-clorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.224	CH ₂ CH ₃	4-trifluormetilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.225	CH ₂ CH ₃	4-nitrofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.226	CH ₂ CH ₃	4-metilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.227	CH ₂ CH ₃	4-metilsulfonilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.228	CH ₂ CH ₃	4-cianofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.229	OCH ₃	H	fenilo	H
1.230	OCH ₃	H	2-fluorfenilo	H
1.231	OCH ₃	H	2-clorofenilo	H
1.232	OCH ₃	H	2-trifluormetilfenilo	H
1.233	OCH ₃	H	2-nitrofenilo	H
1.234	OCH ₃	H	2-metilfenilo	H
1.235	OCH ₃	H	2-metilsulfonilfenilo	H
1.236	OCH ₃	H	2-cianofenilo	H
1.237	OCH ₃	H	3-fluorfenilo	H
1.238	OCH ₃	H	3-clorofenilo	H
1.239	OCH ₃	H	3-trifluormetilfenilo	H
1.240	OCH ₃	H	3-nitrofenilo	H
1.241	OCH ₃	H	3-metilfenilo	H
1.242	OCH ₃	H	3-metilsulfonilfenilo	H
1.243	OCH ₃	H	3-cianofenilo	H
1.244	OCH ₃	H	4-fluorfenilo	H
1.245	OCH ₃	H	4-clorofenilo	H
1.246	OCH ₃	H	4-trifluormetilfenilo	H
1.247	OCH ₃	H	4-nitrofenilo	H
1.248	OCH ₃	H	4-metilfenilo	H
1.249	OCH ₃	H	4-metilsulfonilfenilo	H
1.250	OCH ₃	H	4-cianofenilo	H
1.251	OCH ₃	H	4-difluormetilo	H

Comp. Nro.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.252	OCH ₃	H	2-fluor-4-clorofenilo	H
1.253	OCH ₃	H	2,4-diclorofenilo	H
1.254	OCH ₃	H	2-metil-4-clorofenilo	H
1.255	OCH ₃	H	2-metoxi-4-clorofenilo	H
1.256	OCH ₃	H	2-ciano-4-clorofenilo	H
1.257	OCH ₃	H	3-fluor-4-clorofenilo	H
1.258	OCH ₃	H	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.259	OCH ₃	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H
1.260	Cl	H	fenilo	H
1.261	Cl	H	2-fluorfenilo	H
1.262	Cl	H	2-clorofenilo	H
1.263	Cl	H	2-trifluormetilfenilo	H
1.264	Cl	H	2-nitrofenilo	H
1.265	Cl	H	2-metilfenilo	H
1.266	Cl	H	2-metilsulfonilfenilo	H
1.267	Cl	H	2-cianofenilo	H
1.268	Cl	H	3-fluorfenilo	H
1.269	Cl	H	3-clorofenilo	H
1.270	Cl	H	3-trifluormetilfenilo	H
1.271	Cl	H	3-nitrofenilo	H
1.272	Cl	H	3-metilfenilo	H
1.273	Cl	H	3-metilsulfonilfenilo	H
1.274	Cl	H	3-cianofenilo	H
1.275	Cl	H	4-fluorfenilo	H
1.276	Cl	H	4-clorofenilo	H
1.277	Cl	H	4-trifluormetilfenilo	H
1.278	Cl	H	4-nitrofenilo	H
1.279	Cl	H	4-metilfenilo	H
1.280	Cl	H	4-metilsulfonilfenilo	H
1.281	Cl	H	4-cianofenilo	H
1.282	Cl	H	4-difluormetilo	H
1.283	Cl	H	2-fluor-4-clorofenilo	H
1.284	Cl	H	2,4-diclorofenilo	H
1.285	Cl	H	2-metil-4-clorofenilo	H
1.286	Cl	H	2-metoxi-4-clorofenilo	H
1.287	Cl	H	2-ciano-4-clorofenilo	H
1.288	Cl	H	3-fluor-4-clorofenilo	H
1.289	Cl	H	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.290	Cl	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H

Tabla 2.

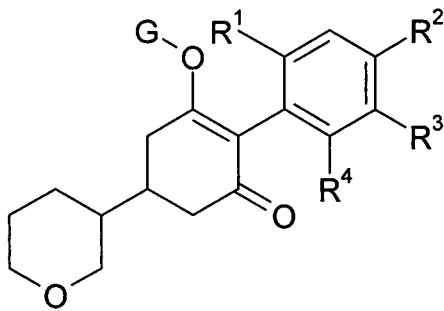
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



5 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 3.

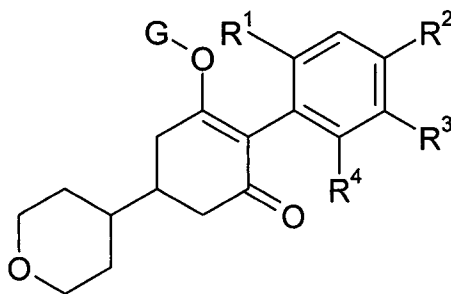
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



10 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 4.

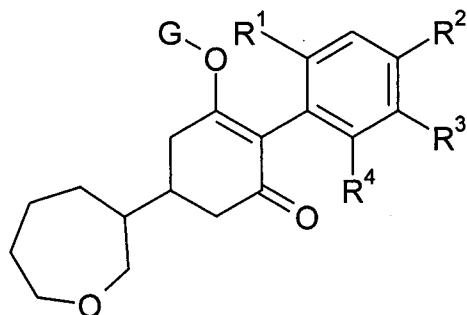
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



15 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 5.

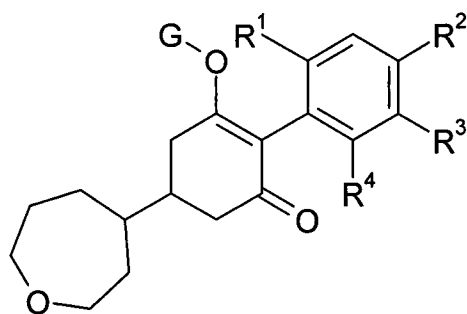
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



5 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 6.

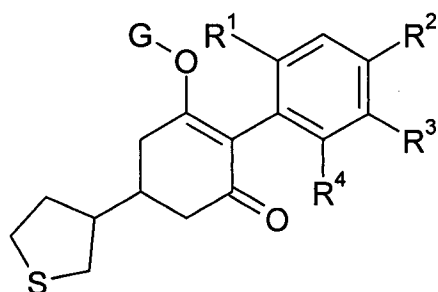
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



10 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 7.

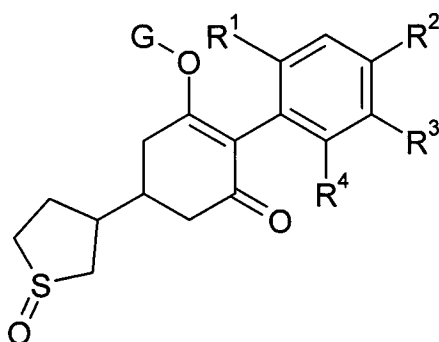
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



15 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 8.

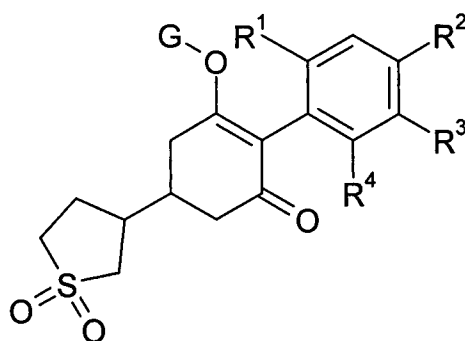
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



5 donde G es hidrógeno, y R¹, R², R³ y R⁴ se definen en la Tabla 1.

Tabla 9.

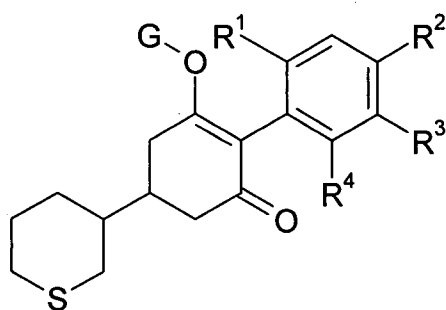
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



10 donde G es hidrógeno, y R¹, R², R³ y R⁴ se definen en la Tabla 1.

Tabla 10.

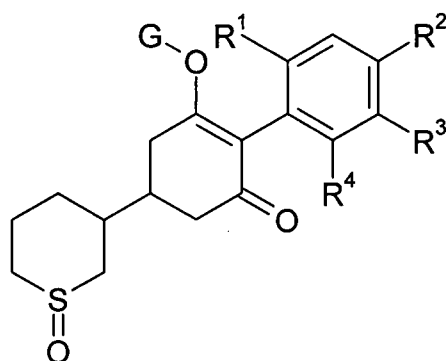
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 11.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

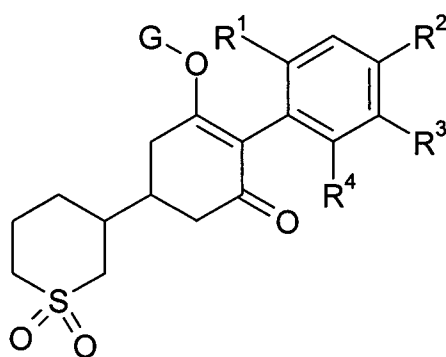


5

donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 12.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

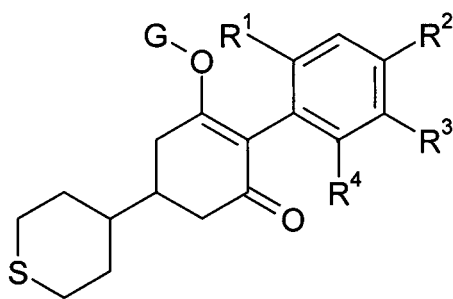


10

donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 13.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

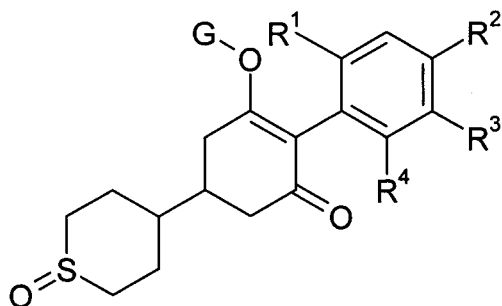


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 14.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

5

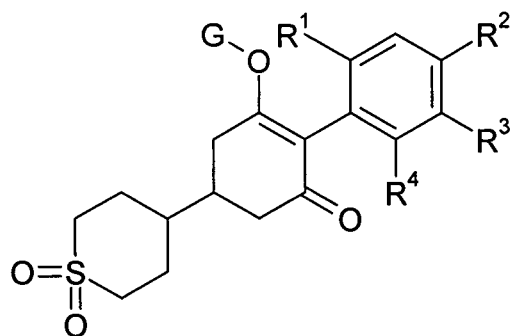


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 15.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

10

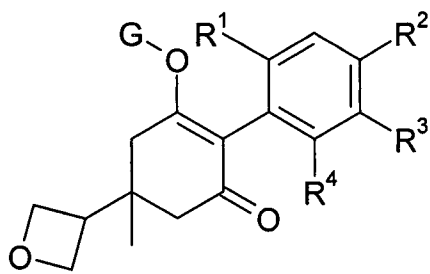


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 16.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

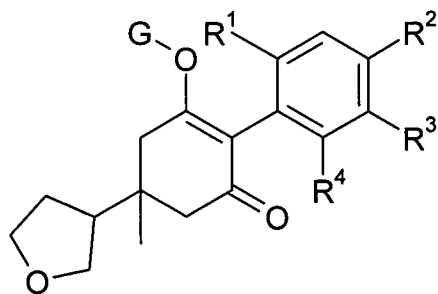
15



donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.
Tabla 17.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

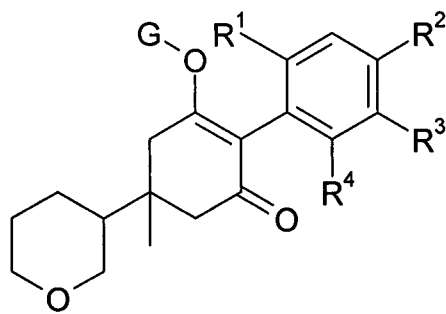
5



donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.
Tabla 18.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

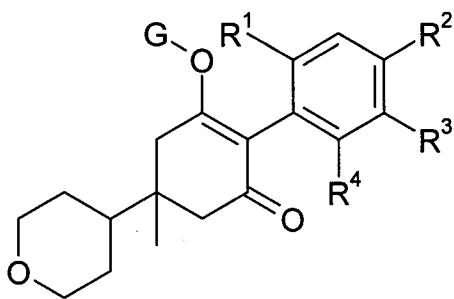
10



donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.
Tabla 19.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

15

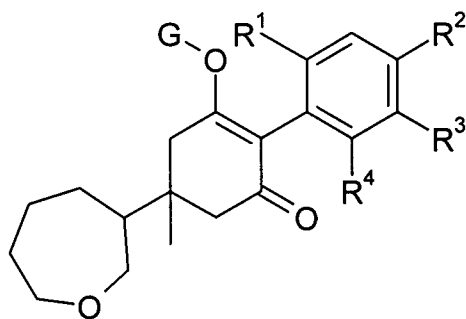


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 20.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

5

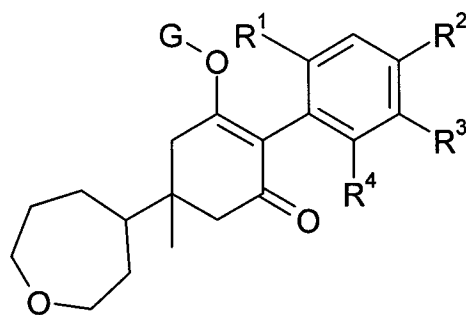


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 21.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

10

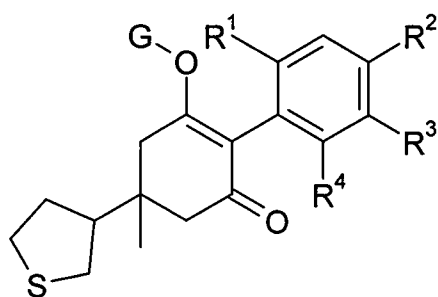


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 22.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

15

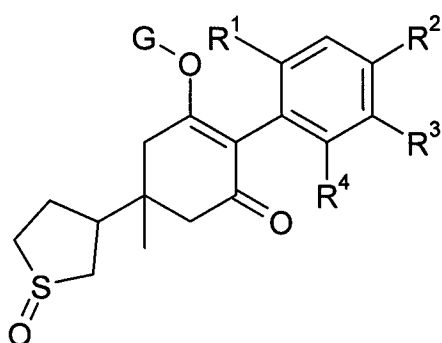


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 23.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

5

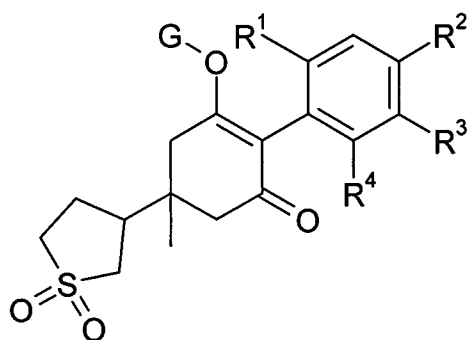


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 24.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

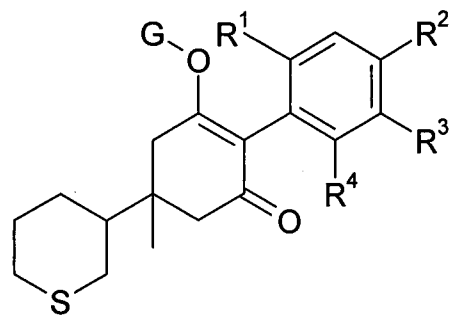
10



donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 25.

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

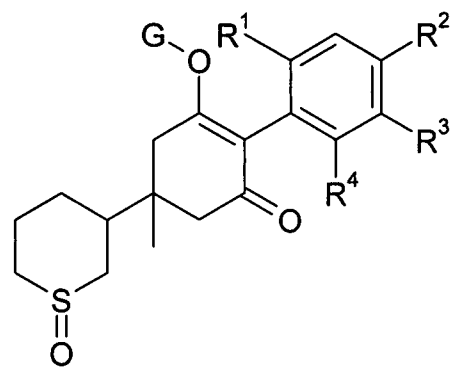


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 26.

5

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:

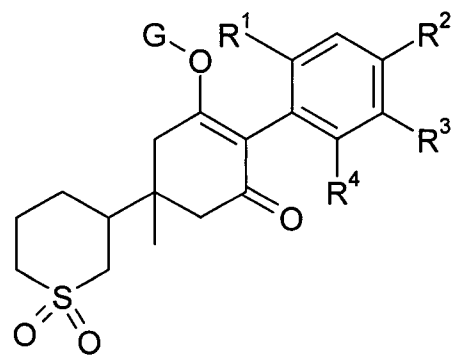


donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 27.

10

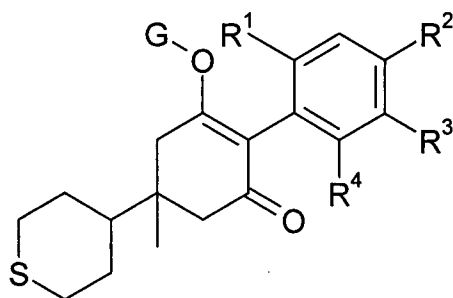
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 28.

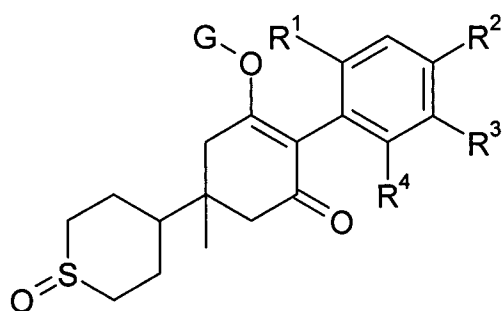
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



5 donde G es hidrógeno, y R¹, R², R³ y R⁴ se definen en la Tabla 1.

Tabla 29.

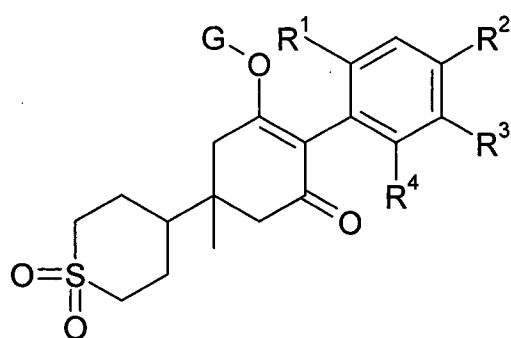
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



10 donde G es hidrógeno, y R¹, R², R³ y R⁴ se definen en la Tabla 1.

Tabla 30.

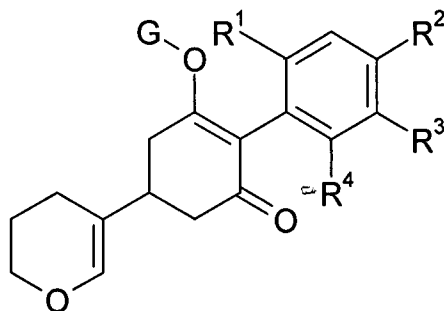
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



15 donde G es hidrógeno, y R¹, R², R³ y R⁴ se definen en la Tabla 1.

Tabla 31.

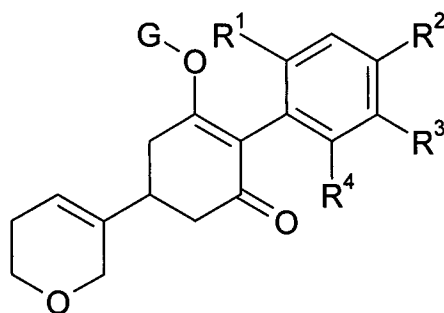
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



5 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 32.

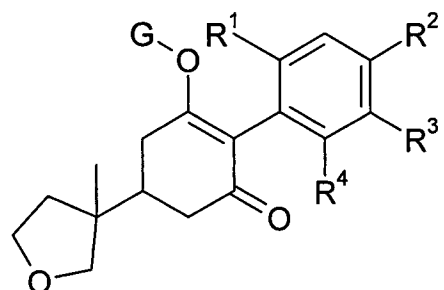
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



10 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 33.

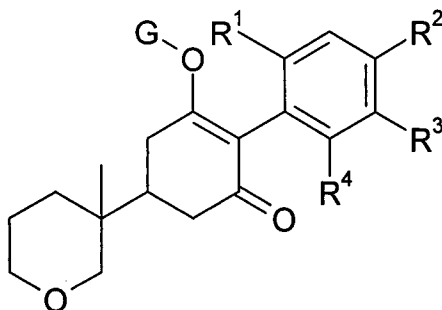
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



15 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 34.

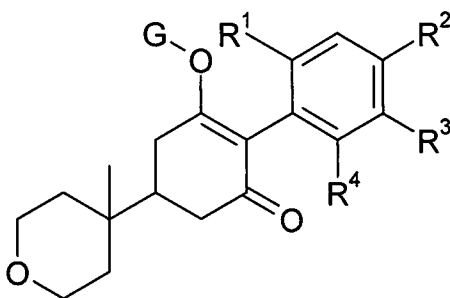
Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



5 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Tabla 35

Esta tabla cubre 290 compuestos del siguiente tipo:



10 donde G es hidrógeno, y R1, R2, R3 y R4 se definen en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Preparación de 3-oxo-5-(tetrahidrofuran-3-il)-2-(2,4,6-trimetilfenil)ciclohex-1-enil acetato. (Compuesto P1 en la Tabla T2).

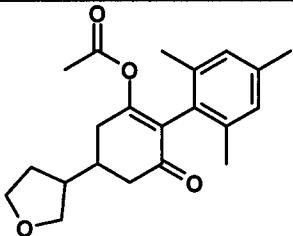
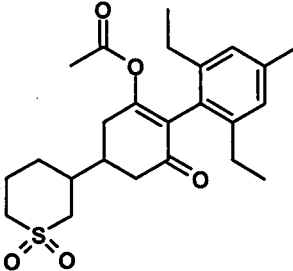
15 Una solución de trietilamina (0,11 ml, 0,79 mmol) en diclorometano (2 ml) se agrega, por goteo, a una solución helada (baño de hielo) de 2-(2,4,6-trimetilfenil)-5-(tetrahidrofuran-3-il)ciclohexano-1,3-diona (preparada por medio de un método análogo al descrito en el Ejemplo 2) y cloruro de acetilo (0,056 ml, 0,79 mmol) en diclorometano (4,5 ml). Una vez completada la adición, se elimina

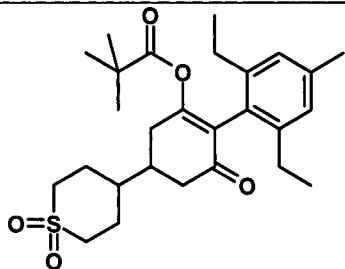
el baño de enfriamiento, y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se diluye con diclorometano (35 ml) y se lava con solución de bicarbonato de sodio acuoso saturado (20 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se purifica mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y hexano, para lograr 3-oxo-5-(tetrahidrofuran-3-il)-2-(2,4,6-trimetilfenil)ciclohex-1-enil acetato.

Información de 1H RMN (CDCl3, ppm): δH 6,83 (s, 2H), 4,00-3,89 (m, 2H), 3,79 (m, 1H), 3,49 (m, 1H), 2,78-2,54 (m, 3H), 1,65 (m, 1H), 2,40 (m, 1H), 2,32-2,21 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 2,10 (m, 1H), 2,02 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,86 (d, 3H).

Los compuestos enumerados en la Tabla 2 se preparan por métodos similares, usando materiales iniciales apropiados.

15 Tabla T2.

Comp. Nro.	Estructura	¹ H RMN - CDCl ₃ salvo que esté establecido
P1		δ 6,83 (s, 2H), 4,00-3,89 (m, 2H), 3,79 (m, 1H), 3,49 (m, 1H), 2,78-2,54 (m, 3H), 1,65 (m, 1H), 2,40 (m, 1H), 2,32-2,21 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 2,10 (m, 1H), 2,02 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,86 (d, 3H)
P2		δ 6,90 (s, 2H), 3,14 (m, 2H), 3,03 (m, 2H), 2,77 (m, 1H), 2,66 (m, 2H), 2,44 (m, 2H), 2,34-2,25 (m, 8H), 2,18 (m, 1H), 2,05 (m, 2H), 1,89 (s, 3H), 1,64 (m, 1H), 1,10 (2 x t, 6H)

Comp. Nro.	Estructura	¹ H RMN - CDCl ₃ salvo que esté establecido
P3		δ 6,88 (s, 2H), 3,15 (m, 2H), 3,04-2,96 (m, 2H), 2,81-2,61 (m, 3H), 2,49-2,39 (m, 1H), 2,35-2,26 (m, 8H), 2,23 (m, 2H), 2,05 (m, 2H), 1,69 (m, 1H), 1,10 (2 x t, 6H), 0,88 (s, 9H)

Procedimientos experimentales para intermediarios claves.

Ejemplo 1A.

Preparación de ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico.

5 A una solución a -78°C de 25 g (110 mmol) de 2,6-dietil-4-metilbromobenceno (preparación descrita en el documento WO 2000078712) en 240 ml de tetrahidrofurano, se agrega una solución, ~1,6 M, de butil litio en hexanos (75 ml, 120 mmol), por goteo, en un lapso de 10 minutos. La mezcla se agita durante 10 minutos a -78°C, luego, se agrega trimetilborato (24,6 ml, 22,9 g;

10 220 mmol) de una sola vez, y se continúa la agitación a -78°C durante 30 minutos. Se elimina el baño de enfriamiento, y la solución se deja entibiar hasta temperatura ambiente durante 1 hora, y se apaga con ácido clorhídrico acuoso, 2 N (140 ml).

Se separa la capa orgánica, y la fase acuosa se extrae tres veces con dietil

15 éter:hexano, 1:1. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra al vacío. El residuo oleoso resultante se recoge en hexano con agitación, y se recoge el sólido blanco mediante la filtración, para obtener ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico. El filtrado se concentra y se purifica mediante la cromatografía de columna en gel de sílice,

20 para obtener una cantidad adicional de producto deseado. Se obtiene un rendimiento combinado de 16,6 g (78%) de ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico.

Ejemplo 1B.Preparación de ácido 5-(4-clorofenil)-2-metilfenilborónico.Etapas 1.

Se agregan ácido 4-clorofenilborónico (20,2 g, 0,13 mol) y
5 tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (3,7 g, 0,003 mol) a una solución de 5-bromo-2-
metilanilina (20 g, 0,1 mol) en 1,2-dimetoxietano (200 ml). Después de agitar la
mezcla de reacción durante 15 minutos a 20°C, se agrega a la mezcla una
solución de 20% de carbonato de sodio acuoso (300 ml), y la mezcla resultante se
somete a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta
10 temperatura ambiente, se diluye con agua (600 ml) y se extrae usando acetato de
etilo. Los extractos orgánicos combinados se secan sobre sulfato de sodio
anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se purifica
adicionalmente mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo
con 7% de acetato de etilo en hexano, a fin de obtener 5-(4-clorofenil)-2-
15 metilanilina (21,0 g).

Etapas 2.

Se agrega ácido bromhídrico (48% en peso, en agua, 120 ml), por goteo, a
una suspensión de 5-(4-clorofenil)-2-metilanilina (21 g, 0,09 mol) en agua (80 ml),
y la mezcla se agita hasta la disolución del sólido. La mezcla se enfría hasta -5°C,
20 y se agrega una solución de nitrito de sodio (10,12 g, 0,14 mol) en agua (50 ml),
por goteo, manteniendo la temperatura a 0-5°C. La mezcla de reacción se agita
durante 1 hora, luego se agrega a una solución previamente enfriada de bromuro
cuproso (17,9 g, 0,12 mol) en ácido bromhídrico (48% en peso, en agua, 120 ml)
a 0°C. Se agita la mezcla de reacción, y se deja entibiar hasta temperatura
25 ambiente durante la noche. Se extrae la mezcla con acetato de etilo, y los
extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se
filtran, y el filtrado se concentra al vacío. El residuo se purifica adicionalmente

mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo con 2% de acetato de etilo en hexano, a fin de obtener 5-(4-clorofenil)-2-metil-1-bromobenceno (15,0 g).

Etapas 3.

5 Se disuelve 5-(4-clorofenil)-2-metil-1-bromobenceno (5,0 g, 0,02 mol) en THF (125 ml), y se lleva la temperatura hasta -78°C . Se agrega n-butil litio (solución 1,33 molar en hexanos, 17,3 ml), por goteo, en un lapso de 30 minutos, manteniendo la temperatura a alrededor de -78°C . La mezcla de reacción se agita durante una hora y media a -78°C ; luego, se agrega trimetilborato (2,58 g, 0,024

10 mol), por goteo, y la mezcla de reacción se agita durante tres horas y media, para permitir el entibiado hasta 0°C . Entonces se agrega, por goteo, una solución de ácido clorhídrico acuoso, 2 N (50 ml), y una vez completa la adición, la mezcla se agita durante 2 horas. Se concentra la mezcla al vacío, a fin de eliminar la mayor parte del tetrahidrofurano, y luego se diluye con agua (~ 80 ml) y se extrae con

15 dietil éter. Se combinan los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se purifica adicionalmente por medio de la cromatografía de columna instantánea en gel de sílice, eluyendo con 7% de acetato de etilo en hexano a fin de obtener ácido 5-(4-clorofenil)-2-metilfenilborónico (2,5 g).

20

Ejemplo 1C.

Preparación de ácido 5-(4-clorofenil)-2-etilfenilborónico.

Etapas 1.

25 Se agrega nitrato de amonio (39,6 g, 0,49 mol), en porciones, a una solución helada (baño de hielo) de 4-etilanilina (20 g, 0,16 mol) en ácido sulfúrico concentrado (100 ml), manteniendo la temperatura a -10° a 0°C mediante enfriamiento externo. La mezcla de reacción se agita durante dos horas, luego se

vierte en hielo triturado, y el precipitado se recoge mediante la filtración. Se recoge el sólido en agua, y la solución se neutraliza por medio de la adición de solución de hidróxido de sodio acuoso diluido, y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío, a fin de obtener 4-etil-3-nitroanilina (20 g).

Etapas 2.

Se agrega ácido bromhídrico (48% en peso, en agua, 240 ml), por goteo, a una suspensión de 4-etil-3-nitroanilina (20 g, 0,12 mol) en agua (80 ml), y la mezcla se agita hasta la disolución del sólido. La mezcla se enfría hasta -5°C, y se agrega, por goteo, una solución de nitrito de sodio (19,8 g, 0,28 mol) en agua (100 ml), manteniendo la temperatura a 0-5°C. Una vez que se completa la adición, se elimina el baño de enfriamiento, y la mezcla de reacción se agita durante una hora a temperatura ambiente. La mezcla se agrega por goteo a una solución previamente enfriada de bromuro cuproso (22,4 g, 0,16 mol) en ácido bromhídrico (48% en peso, en agua) a 0°C. La mezcla de reacción se agita, y se deja entibiar hasta temperatura ambiente durante tres horas. Se extrae la mezcla con dietil éter, y los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra al vacío. El residuo se purifica adicionalmente mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo con hexano a fin de obtener 4-bromo-1-etil-2-nitrobenceno (18 g).

Etapas 3.

Una solución de cloruro de amonio (12,5 g, 0,2 mol) en agua (30 ml) se agrega a una mezcla de polvo de zinc (35, 7 g, 0,5 mol) y 4-bromo-1-etil-2-nitrobenceno (18 g, 0,07 mol) en metanol (720 ml) y agua (180 ml). La mezcla de reacción se somete a reflujo durante una hora, luego se enfría hasta temperatura ambiente, y se filtra a través de un tapón de tierra de diatomeas. El filtrado se concentra al vacío, luego se diluye con agua y se extrae con acetato de etilo. Los

extractos orgánicos combinados se lavan con agua y salmuera, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra al vacío, a fin de lograr 5-bromo-2-etilanilina (14 g), que se usa sin otra purificación en la siguiente etapa.

5 Etapas 4.

Se agregan ácido 4-clorofenilborónico (13,2 g, 0,08 mol) y tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0) (2,4 g, 0,002 mol) a una solución de 5-bromo-2-etilanilina (14,1 g, 0,07 mol) en 1,2-dimetoxietano (140 ml). Después de agitar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 20°C, se agrega una solución de carbonato de sodio acuoso al 20% (300 ml) a la mezcla, y la mezcla resultante se somete a reflujo durante 24 horas. Se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se diluye con agua y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se purifica mediante la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo con 5% de acetato de etilo en hexano, a fin de obtener 5-(4-clorofenil)-2-etilanilina (14,3 g).

Etapas 5.

Se agrega ácido bromhídrico (48% en peso, en agua, 85 ml), por goteo, a una suspensión de 5-(4-clorofenil)-2-etilanilina (14,3 g, 0,062 mol) en agua (57 ml), y se agita la mezcla. Se enfría la mezcla hasta -5°C, y se agrega, por goteo, una solución de nitrito de sodio (5,07 g, 0,072 mol) en agua (25 ml), manteniendo la temperatura a 0-5°C. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora, luego se agrega a una solución previamente enfriada de bromuro cuproso (9 g, 0,062 mol) en ácido bromhídrico (48% en peso, en agua, 64 ml) a 0°C. La mezcla de reacción se agita, y se deja entibiar hasta temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se diluye con agua, se extrae con dietil éter, y los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se

concentra al vacío. El residuo se purifica adicionalmente por medio de la cromatografía de columna en gel de sílice, eluyendo con 2% de acetato de etilo en hexano a fin de obtener 5-(4-clorofenil)-2-etil-1-bromobenceno (10 g).

Etapas 6.

- 5 Se disuelve 5-(4-clorofenil)-2-etil-1-bromobenceno (10 g, 0,03 mol) en THF (250 ml), y la temperatura se lleva hasta -78°C. Se agrega n-butil litio (solución 1,33 molar en hexanos, 34,6 ml), por goteo, en un período de 30 minutos, manteniendo la temperatura a alrededor de -78°C. La mezcla de reacción se agita durante una hora y media; luego se agrega trimetilborato (4,9 g, 0,05 mol), por
- 10 goteo, y la mezcla de reacción se agita durante 2 horas. Se agrega por goteo una solución de ácido clorhídrico acuoso, 2 N (100 ml), y una vez completa la adición, la mezcla se agita durante dos horas. La mezcla se concentra a fin de eliminar la mayor parte del tetrahidrofurano, luego se diluye con agua y se extrae con dietil éter. Los extractos orgánicos se lavan con agua y salmuera, se combinan, se
- 15 secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se purifica adicionalmente mediante la cromatografía de columna instantánea en gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo al 7% en hexano, a fin de obtener ácido 5-(4-cloro-fenil)-2-metilfenilborónico (5,4 g).

20 Ejemplo 1D.

Preparación de ácido 3,5-dimetilbifenilborónico.

- Se agrega *ter*-butil litio (solución 1,7 M en hexanos, 36,2 ml, 62,6 mmol), por goteo, a una solución de 3,5-dimetilbifenilo (7,27 g; 28 mmol) en tetrahidrofurano seco (150 ml) a -78°C, y se agita en una atmósfera de nitrógeno
- 25 durante 30 minutos. Se agrega trimetilborato (9,54 ml; 84 mmol), y la mezcla resultante se agita a -78°C durante 30 min, y luego se deja entibiar hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se acidifica con ácido clorhídrico

acuoso y se extrae con éter (2 x 150 ml). Las capas orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora al vacío, a fin de obtener un sólido de color amarillo. El producto bruto se tritura con isohexano y se filtra, de manera de obtener ácido 3,5-dimetilbifenilborónico (5,89 g) en forma de un polvo de color blanco.

Ejemplo 1E.

Preparación de 3,5-dimetilbifen-4-ilplomo triacetato.

A una solución de tetraacetato de plomo (4,3 g, 9,7 mmol) en cloroformo seco (15 ml) a 40°C, se agrega ácido 3,5-dimetilbifen-4-ilborónico (2,0 g; 8,8 mmol) en una porción, en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agita a 40°C durante 4 horas, y luego se enfría hasta temperatura ambiente. El precipitado se elimina por medio de la filtración, y el filtrado luego se pasa a través de un tapón de carbonato de potasio soportado sobre tierra de diatomeas, a fin de eliminar ácido acético. Se evapora el filtrado al vacío, a fin de lograr 3,5-dimetilbifen-4-ilplomo triacetato (3,37 g) en forma de un aceite de color marrón.

Ejemplos biológicos.

Se sembraron plantas de ensayo monocotiledóneas y dicotiledóneas en suelo estándar en macetas. Después del cultivo durante un día (preemergencia) o luego de diez días de cultivo (poseemergencia) en condiciones controladas en un invernadero, las plantas se rociaron con una solución de pulverización acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en 0,6 ml de acetona y 45 ml de solución de formulación que contenía 10,6% de Emulsogen EL (Registro Nro. 61791-12-6), 42,2% de N-metil pirrolidona, 42,2% de dipropilenglicol monometil éter (Registro Nro. 34590-94-8) y 0,2% de X-77 (Registro Nro. 11097-66-8). Las plantas de ensayo luego se cultivaron en un invernadero en

condiciones óptimas hasta la evaluación del ensayo, 14 ó 15 días después, para la posemergencia, y 19; 20 ó 21 días para la preemergencia (100 = daño total a la planta; 0 = sin daños a la planta).

Plantas evaluadas:

- 5 *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE), *Setaria faberi* (SETFA), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG).

Actividad de preemergencia.

Comp. Nro.	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	500	100	100	100	100	100	90
T3	500	90	90	100	60	100	100
T4	500	100	70	100	100	90	100
T6	500	90	20	100	100	100	100
T7	500	70	30	100	100	100	100
T8	500	100	60	80	100	100	100
T9	500	60	60	100	100	80	100
T10	500	90	50	-	70	80	80
T11	500	80	70	80	100	100	100
T12	500	90	90	100	100	100	100
T13	500	90	80	100	100	100	100
T14	500	60	20	70	90	90	70
T15	500	60	60	80	90	70	20

Comp. Nro.	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T16	500	0	100	100	100	100	100
T17	500	20	70	0	50	60	60
T18	500	100	100	100	100	100	100
T19	500	100	90	100	100	100	100
T20	500	100	100	100	100	100	100
T21	500	40	70	40	100	100	100
T22	500	90	90	90	-	-	70
T23	500	100	100	100	70	100	50
P1	500	60	20	70	0	60	30
P2	500	90	100	80	100	100	100
P3	500	90	80	90	90	100	100

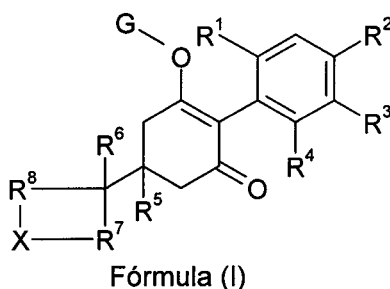
Actividad de posemergencia.

Comp. Nro.	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	500	90	100	90	90	100	100
T3	500	100	90	100	90	80	100
T4	500	100	100	100	100	100	80
T6	500	100	90	100	100	100	100
T7	500	90	90	80	100	100	100
T8	500	80	70	100	90	90	90

Comp. Nro.	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T9	500	80	70	100	80	90	100
T10	500	80	60	80	80	90	90
T11	500	90	90	90	100	100	100
T12	500	90	90	90	100	100	100
T13	500	100	100	100	100	90	90
T14	500	70	30	60	90	90	80
T15	500	60	20	60	90	80	70
T16	500	100	80	90	100	100	90
T17	500	20	20	0	90	90	90
T18	500	90	100	70	100	100	70
T19	500	80	90	80	100	100	100
T20	500	80	70	60	90	100	100
T21	500	80	70	70	90	80	100
T22	500	90	90	80	100	100	80
T23	125	90	90	90	50	70	80
P1	500	80	20	80	70	80	70
P2	125	10	20	0	20	90	20
P3	125	70	30	0	60	70	60

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la Fórmula (I):



donde:

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

10 R^2 y R^3 son, de manera independiente, hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , alqueniloxi C_3-C_6 , haloalqueniloxi C_3-C_6 , alquiniloxi C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , alquilsulfinilo C_1-C_6 , alquilsulfonilo C_1-C_6 , alquilsulfoniloxi C_1-C_6 , haloalquilsulfoniloxi C_1-C_6 , ciano, nitro, fenilo, fenilo
15 sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro, halógeno, alquiltio C_1-C_3 , alquilsulfinilo C_1-C_3 o alquilsulfonilo C_1-C_3 ; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro, halógeno, alquiltio C_1-C_3 , alquilsulfinilo C_1-C_3 o alquilsulfonilo C_1-C_3 ;

20 R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi;

X es O, S, S(O) o S(O)₂;

R^5 es hidrógeno o metilo;

25 R^6 es hidrógeno, metilo o etilo, o forma un doble enlace, que une el átomo de carbono al cual está unido R^6 , con el átomo de carbono adyacente de R^7 o R^8 ;

R^7 y R^8 son, de manera independiente entre sí, alquileo $C_1.C_5$, que está no sustituido o sustituido con metilo o etilo; o alquenileno $C_2.C_5$, que está no sustituido o sustituido con metilo o etilo; y

G es hidrógeno, un metal alcalino, metal alcalinotérreo, sulfonio, amonio o
5 un grupo de latencia.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^1 es metilo, etilo, metoxi o halógeno.

3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo o etilo.

10 4. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^2 es hidrógeno, halógeno, metilo, etilo, fenilo o fenilo sustituido con alquilo $C_1.C_3$, haloalquilo $C_1.C_3$, alcoxi $C_1.C_3$, haloalcoxi $C_1.C_3$, ciano, nitro, halógeno, alquiltio $C_1.C_3$, alquilsulfinilo $C_1.C_3$ o alquilsulfonilo $C_1.C_3$.

15 5. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 4, donde R^2 es hidrógeno o metilo.

6. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^3 es hidrógeno, halógeno, metilo, etilo, fenilo o fenilo sustituido con alquilo $C_1.C_3$, haloalquilo $C_1.C_3$, alcoxi $C_1.C_3$, haloalcoxi $C_1.C_3$, ciano, nitro, halógeno, alquiltio $C_1.C_3$, alquilsulfinilo $C_1.C_3$ o alquilsulfonilo $C_1.C_3$.

20 7. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 6, donde R^3 es hidrógeno o fenilo sustituido con halógeno.

8. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^4 es hidrógeno, metilo o etilo.

25 9. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^1 , R^2 y R^4 son, de manera independiente entre sí, metilo o etilo, y R^3 es hidrógeno.

10. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^1 es metilo o etilo; R^2 es hidrógeno; R^3 es fenilo o fenilo sustituido con alquilo $C_1.C_4$,

haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro o halógeno; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro o halógeno.

11. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R¹ es metilo o etilo; R² es fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro o halógeno; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro o halógeno; R³ es hidrógeno; y R⁴ es hidrógeno, metilo o etilo.

12. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R⁵ es hidrógeno.

13. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R⁶ es hidrógeno.

14. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R⁷ y R⁸ son, de manera independiente entre sí, metileno, etileno, propileno, etenileno o propenileno.

15. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 14, donde R⁷ y R⁸ son etileno.

16. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde el grupo de latencia G es C(X^a)-R^a o C(X^b)-X^c-R^b.

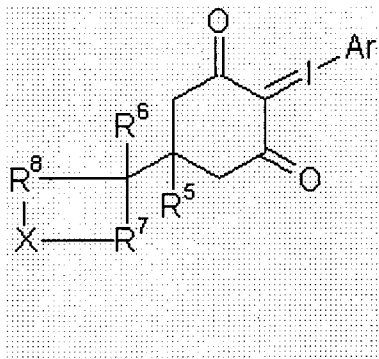
17. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde G es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

18. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 15, donde G es hidrógeno.

19. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde X es O o S.

20. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde X es S(O) o S(O)₂.

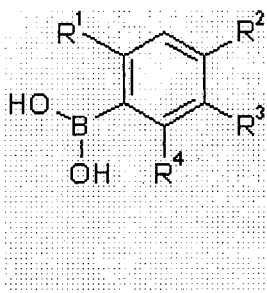
21. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 donde G es hidrógeno, que comprende la reacción de un compuesto de la Fórmula (Z):



5

Fórmula (Z),

donde R^6 , R^7 , R^8 y X tienen los significados asignados en la reivindicación 1, y Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido, con un ácido arilborónico de la Fórmula (AA):



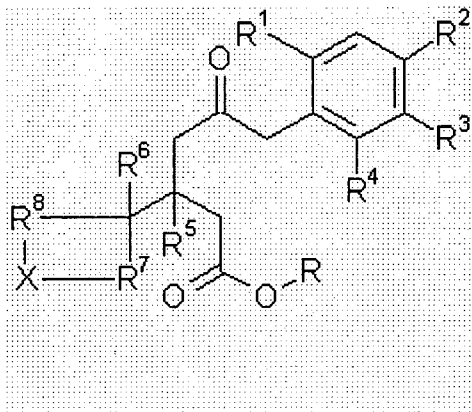
10

Fórmula (AA)

donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen los significados asignados en la reivindicación 1, en presencia de un catalizador de paladio y una base.

22. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 donde G es hidrógeno, que comprende el ciclado del compuesto de la Fórmula (B):

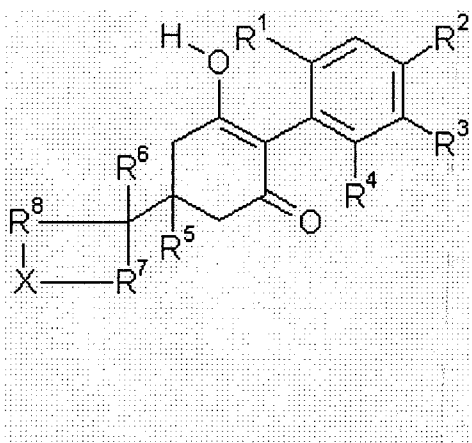
15



Fórmula (B)

donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y X tienen los significados asignados en la reivindicación 1, y R es alquilo, en condiciones ácidas o alcalinas.

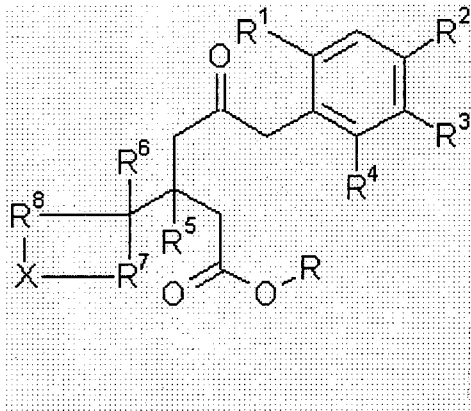
- 5 23. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 donde G es un grupo alquilo, acilo, fosforilo o sulfonilo, que comprende el tratamiento del compuesto de la Fórmula (A):



Fórmula (A)

donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y X tienen los significados asignados en la reivindicación 1, con un compuesto de la fórmula G – Y, donde G representa el grupo alquilo, acilo, fosforilo o sulfonilo por ser incorporado, e Y es un nucleófilo adecuado, en presencia de por lo menos un equivalente de una base.

24. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 donde G es hidrógeno, que comprende el ciclado del compuesto de la Fórmula (B):

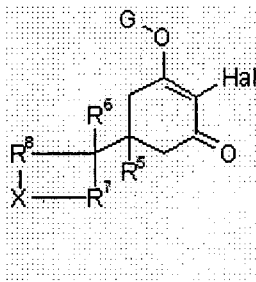


5

Fórmula (B)

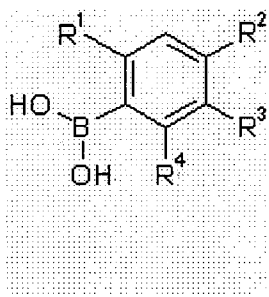
donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y X tienen los significados asignados en la reivindicación 1, y R es hidrógeno, en condiciones ácidas.

25. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, donde G es alquilo C_1 - C_4 , y R^5 , R^6 , R^7 y R^8 tienen los significados asignados en la reivindicación 1, que comprende el tratamiento de un compuesto de la Fórmula (KK):



Fórmula (KK)

15 donde G es alquilo C_1 - C_4 , Hal es cloro, bromo o yodo, con un ácido arilborónico de la Fórmula (AA):

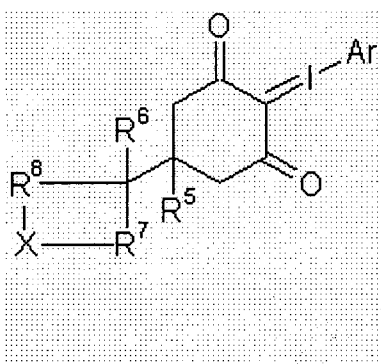


Fórmula (AA),

donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen los significados asignados en la reivindicación 1, en presencia de una base, un solvente y un catalizador de paladio.

- 5 26. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula (I) donde G es H, que comprende la hidrólisis de un compuesto de la Fórmula (I) donde G es alquilo C_1 - C_4 en condiciones ácidas.

27. Compuestos de la Fórmula (Z):



Fórmula (Z)

donde R^6 , R^7 , R^8 y X tienen los significados asignados en la reivindicación 1, y Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido.

28. Un método para el control de hierbas y malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende la aplicación de una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de la Fórmula (I), o de una composición que comprende dicho compuesto, a las plantas o a su sitio.

29. Una composición herbicida que, además de comprender coadyuvantes de formulación, comprende una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de la Fórmula (I).

5 30. Una composición de acuerdo con la reivindicación 29, que, además de comprender el compuesto de la Fórmula (I), comprende otro herbicida como compañero de mezcla.

31. Una composición de acuerdo con la reivindicación 29, que, además de comprender el compuesto de la Fórmula (I), comprende un agente protector.

10 32. Una composición de acuerdo con la reivindicación 29, que, además de comprender el compuesto de la Fórmula (I), comprende otro herbicida como compañero de mezcla y un agente protector.

RESUMEN

Los compuestos de ciclohexanodiona y sus derivados, sustituidos en la posición 5, son adecuados para el uso como herbicidas.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION ☐ **PCT** ☒ **MODELO DE UTILIDAD** ☐ **DISEÑO INDUSTRIAL** ☐

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s) **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG, SYNGENTA LIMITED**

(72) Inventor(es) **MICHEL MUEHLEBACH, JEAN WENGER, JOHN FINNEY, CHRISTOPHER JOHN MATHEWS, LOUISA ROBINSON, MELLONEY TYTE**

(74) Apoderado: **DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

(30) Prioridad

(31) No. Prioridad

32)

Fecha

(33) País

0704653.5

09/03/2007

GB

(85) Fecha inicio fase nacional:

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: **18/09/2008**

Fecha de presentación de la solicitud: **07/03/2008**

N° publicación: **WO 2008/110307 A1**

No. de solicitud **PCT/EP2008/001840**

(4) Título: **COMPUESTOS 2-ARIL-5-HETEROCICLIL-CICLOHEXAN-1,3-DIONA Y SU USO COMO HERBICIDAS**

From the INTERNATIONAL BUREAU

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

To:

SYNGENTA CROP PROTECTION MÜNCHWILEN
AG
Intellectual Property
Schaffhauserstrasse
CH-4332 Stein
SUISSE

Date of mailing (day/month/year)

26 June 2009 (26.06.2009)

Applicant's or agent's file reference

71458/WO/PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2008/001840

International filing date (day/month/year)

07 March 2008 (07.03.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

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

State of Nationality

State of Residence

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

GB

GB

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

The applicant identified in Box 2 should be added to the records as applicant for all designated States except the United States of America.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Aumaitre Chantal

e-mail pt05.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 05

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Form PCT/IB/306 (January 2009)

1/D3SZS4P50



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

**REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION
DEL TRÁMITE**

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION (X) MODELO DE UTILIDAD ()	(X)	(✓)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	(X)	(✓)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	(X)	(✓)
- Descripción de la invención	(X)	(✓)
- Dibujos de ser estos pertinentes	()	(✓)
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	(X)	(✓)

COMPLETA (X) INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

EZQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica del Esquema de Trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma responsable:

Fecha: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 09-095057- -00000-0000

Fecha: 2009-09-07 14:12:47 Dep. 2020 NUECREACIONE

Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION Folios: 210

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
Apoderado(a) y/o Representante de
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG
SYNGENTA LIMITED

REFERENCIA	Radicación No.	9 95057
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/001840
	Fecha inicio fase nacional	09/10/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	11947

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

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

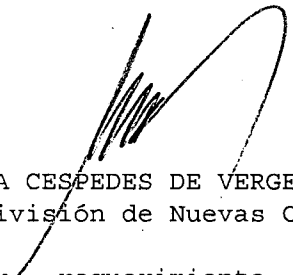
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud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

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

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 9 95057



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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 23 OCT. 2009
adpall