

PIRROLIDINONAS SUSTITUIDAS CON PIRAZOL COMO HERBICIDAS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a determinadas pirrolidinonas sustituidas con pirazol, sus *N*-óxidos, sales y composiciones, y métodos de su uso para controlar vegetación no deseable.

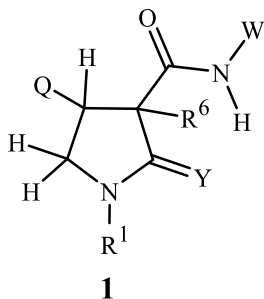
ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El control de la vegetación no deseada es extremadamente importante para conseguir una eficiencia elevada de los cultivos. Es muy deseable conseguir un control selectivo del crecimiento de las malezas, especialmente en cultivos útiles como el arroz, la soja, la remolacha azucarera, el maíz, la patata, el trigo, la cebada, el tomate y los cultivos de plantación, entre otros. El crecimiento incontrolado de las malezas en dichos cultivos útiles puede provocar una reducción significativa de la productividad y, por lo tanto, dar como resultado un aumento de los costes para el consumidor. También es importante el control de la vegetación no deseada en las áreas no cultivadas. Existen muchos productos disponibles en el mercado para estos fines, pero sigue existiendo la necesidad de nuevos compuestos que sean más eficaces, menos costosos, menos tóxicos, más seguros para el medio ambiente o que tengan sitios de acción diferentes.

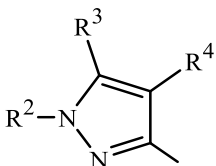
Los documentos WO 2015/084796 y WO 2016/196593 divulgan determinadas amidas cíclicas sustituidas y su uso como herbicidas. Las pirrolidinonas sustituidas con pirazol de la presente invención no se divulgan en estas publicaciones.

SUMARIO DE LA INVENCION

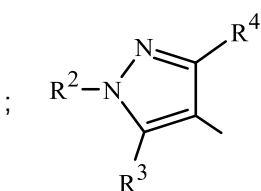
La presente invención se refiere a un compuesto de Fórmula 1 que incluye todos los estereoisómeros, *N*-óxidos y sales del mismo, a composiciones agrícolas que los contienen y a su uso como herbicidas:



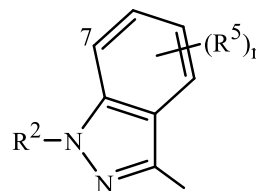
en donde Q se selecciona del grupo que consiste en



Q-1



Q-2



Q-3

R¹ es H, alquilo C₁–C₆, haloalquilo C₁–C₆, cicloalquilo C₃–C₇ o cicloalquilalquilo C₄–C₈;

R² es alquilo C₁–C₆ o haloalquilo C₁–C₆;

R³ es halógeno, alquilo C₁–C₆, haloalquilo C₁–C₆, alcoxi C₁–C₆ o haloalcoxi C₁–C₆;

Y es O o S;

R⁴ es H, halógeno, alquilo C₁–C₄ o haloalquilo C₁–C₄;

5 R⁵ es halógeno, alquilo C₁–C₄ o haloalquilo C₁–C₄;

n es 1, 2, 3 o 4;

R⁶ es H, halógeno, hidroxilo, alcoxi C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄ o alquilo C₁–C₄;

W es fenilo o piridilo, cada fenilo o piridilo opcionalmente sustituido con hasta 5 R⁹; y

cada R⁹ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alqueno

10 C₂–C₄, haloalqueno C₂–C₄, alquino C₂–C₄, haloalquino C₂–C₄, nitroalquilo C₁–C₄, nitroalqueno C₂–C₄,
alcoxialquilo C₂–C₄, haloalcoxialquilo C₂–C₄, cicloalquilo C₃–C₄, halocicloalquilo C₃–C₄, ciclopropilmetilo,
metilciclopropilo, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, alquenoilo C₂–C₄, haloalquenoilo C₂–C₄, alquinoilo C₃–
C₄, haloalquinoilo C₃–C₄, cicloalcoxi C₃–C₄, alquiltio C₁–C₄, haloalquiltio C₁–C₄, alquilsulfino C₁–C₄,
haloalquilsulfino C₁–C₄, alquilsulfono C₁–C₄, haloalquilsulfono C₁–C₄, hidroxilo, formilo, alquilcarbonilo C₂–
15 C₄, alquilcarbonilo C₂–C₄, alquilsulfonilo C₁–C₄, haloalquilsulfonilo C₁–C₄, amino, alquilamino C₁–C₄,
dialquilamino C₂–C₄, formilamino, alquilcarbonilamino C₂–C₄, -SF₅, -SCN, trialkilsililo C₃–C₄,
trimetilsililmetilo o trimetilsililmetoxi;

a condición de que el compuesto sea distinto de un compuesto de Fórmula 1 en donde Q es Q-1;

20 R¹ es H; R² es CH₃; R³ es C(CH₃)₃; R⁴ es H; R⁶ es H; Y es O, W es fenilo sustituido con R⁹ en la posición
2; y R⁹ es F.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un compuesto de Fórmula 1 (incluyendo
todos los estereoisómeros), un *N*-óxido o una sal del mismo. La presente invención también se refiere a
una composición herbicida que comprende un compuesto de la invención (es decir, en una cantidad eficaz
como herbicida) y al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos,
25 diluyentes sólidos y diluyentes líquidos. La presente invención se refiere además a un método para
controlar el crecimiento de vegetación no deseada que comprende poner en contacto la vegetación o su
entorno con una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de la invención (por ejemplo, como una
composición descrita en el presente documento).

La presente invención también incluye una mezcla herbicida que comprende (a) un compuesto
30 seleccionado entre la Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de la misma, y (b) al menos un principio activo adicional
seleccionado de entre (b1) a (b16); y sales de compuestos de (b1) a (b16), como se describe a
continuación.

DETALLES DE LA INVENCION

Como se usan en el presente documento, las expresiones "comprende", "que comprende",
35 "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene", "contiene", "que contiene", "caracterizado por" o cualquier otra
variación de las mismas, pretenden abarcar una inclusión no exclusiva, sujeta a cualquier limitación
explícitamente indicada. Por ejemplo, una composición, mezcla, proceso o método que comprende una
lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos, sino que puede incluir otros

elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicha composición, mezcla, proceso o método.

La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si estuviera en la reivindicación, dicha frase cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos de los citados, excepto las impurezas habitualmente asociadas a los mismos. Cuando la expresión "que consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de inmediatamente después del preámbulo, limita únicamente el elemento expuesto en esa cláusula; los demás elementos no se excluyen de la reivindicación en su conjunto.

La expresión de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición o método que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los divulgados literalmente, a condición de que estos materiales, etapas, características, componentes o elementos adicionales no afecten materialmente a la característica o características básicas y novedosas de la invención reivindicada. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa un lugar intermedio entre "que comprende" y "que consiste en".

Cuando los solicitantes han definido una invención o una parte de la misma con una expresión abierta tal como "que comprende", debe comprenderse fácilmente que (a menos que se indique otra cosa) debe interpretarse que la descripción también describe una invención de este tipo usando las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se cumple por una cualquiera de las siguientes: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y tanto A como B son verdaderas (o están presentes).

Además, los artículos indefinidos "un" y "una" que preceden un elemento o componente de la invención no pretenden ser restrictivos en cuanto al número de instancias (es decir, apariciones) del elemento o componente. Por lo tanto, debe leerse que "un" o "una" incluyen uno o al menos uno, y la forma de palabra singular del elemento o componente también incluye el plural, a menos que el número esté obviamente destinado a ser singular.

Como se menciona en el presente documento, el término "plántula", utilizado solo o en una combinación de palabras, significa una planta joven que se desarrolla a partir del embrión de una semilla.

Como se menciona en el presente documento, la expresión "hoja ancha" utilizado solo o en expresiones como "maleza de hoja ancha" significa dicotiledónea, un término utilizado para describir un grupo de angiospermas caracterizado por embriones que tienen dos cotiledones.

Como se usa en el presente documento, la expresión "agente alquilante" se refiere a un compuesto químico en el que un radical que contiene carbono está unido a través de un átomo de carbono a un grupo saliente tal como haluro o sulfonato, que puede desplazarse por la unión de un nucleófilo a dicho átomo de carbono. A menos que se indique otra cosa, el término "alquilante" no limita el radical que contiene carbono al alquilo; los radicales que contienen carbono en agentes alquilantes incluyen la diversidad de radicales sustituyentes unidos a carbono especificados para R³ y R⁴.

En las citas anteriores, el término "alquilo", utilizado solo o en palabras compuestas tales como

"alquiltio" o "haloalquilo", incluye alquilo de cadena lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo o los diferentes isómeros de butilo, pentilo o hexilo. "Alquenilo" incluye alquenos de cadena lineal o ramificados tales como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo y los diferentes isómeros de butenilo, pentenilo y hexenilo. "Alquenilo" también incluye polienos tales como 1,3-butadienilo y 2,4-hexadienilo. "Alquinilo" incluye alquinos de cadena lineal o ramificados tales como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo y los diferentes isómeros de butilo, pentilo y hexinilo. "Alquinilo" también puede incluir restos compuestos por múltiples enlaces triples tales como 2,5-hexadiinilo.

"Alcoxi" incluye, por ejemplo, metoxi, etoxi, *n*-propiloxi, isopropiloxi y los diferentes isómeros de butoxi, pentoxi y hexiloxi. "Alcoxialquilo" indica una sustitución alcoxi en alquilo. Los ejemplos de "alcoxialquilo" incluyen CH_3OCH_2 , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$. "Alqueniloxi" incluye restos alqueniloxi de cadena lineal o ramificados. Los ejemplos de "alqueniloxi" incluyen $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ y $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$. "Alquiniloxi" incluye restos alquiniloxi de cadena lineal o ramificados. Los ejemplos de "alquiniloxi" incluyen $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ y $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{O}$. "Alquiltio" incluye restos alquiltio de cadena ramificada o lineal, tales como metiltio, etiltio y los diferentes isómeros de propiltio, butiltio, pentiltio y hexiltio. "Alquilsulfinilo" incluye ambos enantiómeros de un grupo alquilsulfinilo. Los ejemplos de "alquilsulfinilo" incluyen $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}(\text{O})-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}(\text{O})-$ y los diferentes isómeros de butilsulfinilo, pentilsulfinilo y hexilsulfinilo. Los ejemplos de "alquilsulfinilo" incluyen $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}(\text{O})_2-$ y los diferentes isómeros de butilsulfonilo, pentilsulfonilo y hexilsulfonilo. "Alquilamino", "dialquilamino" y similares, se definen de forma análoga a los ejemplos anteriores.

"Cicloalquilo" incluye, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. El término "alquilocicloalquilo" indica una sustitución alquilo en un resto cicloalquilo e incluye, por ejemplo, etilciclopropilo, *i*-propilciclobutilo, 3-metilciclopentilo y 4-metilciclohexilo. El término "cicloalquilalquilo" indica una sustitución cicloalquilo en un resto alquilo. Los ejemplos de "cicloalquilalquilo" incluyen ciclopropilmetilo, ciclopentilo y otros restos cicloalquilo unidos a grupos alquilo de cadena lineal o ramificados. El término "cicloalcoxi" indica un cicloalquilo unido a través de un átomo de oxígeno tal como ciclopentiloxi y ciclohexiloxi. "Cicloalquilalcoxi" indica un cicloalquilalquilo unido a través de un átomo de oxígeno unido a la cadena de alquilo. Los ejemplos de "cicloalquilalcoxi" incluyen ciclopropilmetoxi, ciclopentiletoxí y otros restos cicloalquilo unidos a grupos alcoxi de cadena lineal o ramificada.

El término "halógeno", ya sea solo o en palabras compuestas tales como "haloalquilo", o cuando se usa en descripciones tales como "alquilo sustituido con halógeno" incluye flúor, cloro, bromo o yodo. Además, cuando se usa en palabras compuestas tales como "haloalquilo", o cuando se usa en descripciones tales como "alquilo sustituido con halógeno", dicho alquilo puede estar parcial o totalmente sustituido con átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos de "haloalquilo" o "alquilo sustituido con halógeno" incluyen F_3C , ClCH_2 , CF_3CH_2 y CF_3CCl_2 . Los términos "halocicloalquilo", "haloalcoxi", "haloalquiltio", "haloalquilsulfinilo", "haloalquilsulfonilo", "haloalquenilo", "haloalquinilo" y similares, se definen de forma análoga al término "haloalquilo". Los ejemplos de "halocicloalquilo" incluyen

2-clorociclopropilo y 2-bromociclobutilo. Los ejemplos de "haloalcoxi" incluyen $\text{CF}_3\text{O}-$, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}-$, $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ y $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$. Los ejemplos de "haloalquiltio" incluyen $\text{CCl}_3\text{S}-$, $\text{CF}_3\text{S}-$, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{S}-$ y $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$. Los ejemplos de "haloalquilsulfinilo" incluyen $\text{CF}_3\text{S(O)}-$, $\text{CCl}_3\text{S(O)}-$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S(O)}-$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{S(O)}-$. Los ejemplos de "haloalquilsulfonilo" incluyen $\text{CF}_3\text{S(O)}_2-$, $\text{CCl}_3\text{S(O)}_2-$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S(O)}_2-$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{S(O)}_2-$. Los ejemplos de "haloalquenilo" incluyen $(\text{Cl})_2\text{C}=\text{CHCH}_2-$ y $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$. Los ejemplos de "haloalquinilo" incluyen $\text{HC}\equiv\text{CCHCl}-$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{CCl}_3\text{C}\equiv\text{C}-$ y $\text{FCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-$.

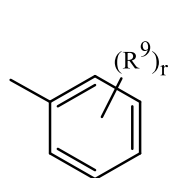
"Alquilcarbonilo" indica un resto alquilo de cadena lineal o ramificado unido a un resto C(=O) . Los ejemplos de "alquilcarbonilo" incluyen $\text{CH}_3\text{C(=O)}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(=O)}-$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHC(=O)}-$. Los ejemplos de "alcoxycarbonilo" incluyen $\text{CH}_3\text{OC(=O)}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(=O)}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(=O)}-$ y los diferentes isómeros de butoxi- o pentoxycarbonilo.

El número total de átomos de carbono en un grupo sustituyente se indica por el prefijo " C_i-C_j " donde i y j son números de 1 a 8. Por ejemplo, alquilsulfonilo C_1-C_4 designa de metilsulfonilo a butilsulfonilo; alcoxiálquilo C_2 designa CH_3OCH_2- ; alcoxialquilo C_3 designa, por ejemplo, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)-$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; y alcoxialquilo C_4 designa los diversos isómeros de un grupo alquilo sustituido con un grupo alcoxi que contiene un total de cuatro átomos de carbono, incluyendo los ejemplos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$.

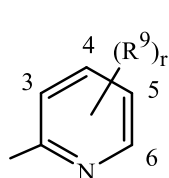
Cuando un compuesto está sustituido con un sustituyente que lleva un subíndice que indica que el número de dichos sustituyentes puede ser superior a 1, dichos sustituyentes (cuando son superiores a 1) se seleccionan independientemente del grupo de sustituyentes definidos, por ejemplo, $([\text{R}^{(5)}]_n)$, n es 1, 2, 3 o 4). Cuando un grupo contiene un sustituyente que puede ser hidrógeno, por ejemplo $(\text{R}^1 \text{ o } \text{R}^4)$, entonces cuando este sustituyente se toma como hidrógeno, se reconoce que esto es equivalente a dicho grupo que no está sustituido. La expresión "opcionalmente sustituido" con respecto al fenilo o piridilo, se refiere a grupos que no están sustituidos o que tienen al menos un sustituyente distinto de hidrógeno que no extingue la actividad biológica que posee el análogo no sustituido. Como se usan en el presente documento, se aplicarán las siguientes definiciones a menos que se indique otra cosa. La expresión "opcionalmente sustituido" se usa indistintamente con la expresión "sustituido o no sustituido" o con el término "(no)sustituido". A menos que se indique otra cosa, un grupo opcionalmente sustituido puede tener un sustituyente en cada posición sustituible del grupo y cada sustitución es independiente de la otra.

Como se ha señalado anteriormente, W puede ser fenilo o piridilo, cada fenilo o piridilo opcionalmente sustituido con hasta 5 R^9 . Los ejemplos de fenilo o piridilo incluyen los siguientes:

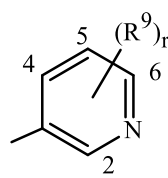
Evidencia 1



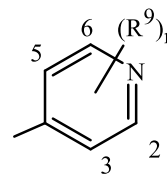
U-1



U-49



U-50



U-51

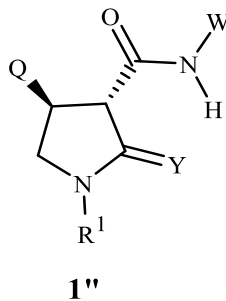
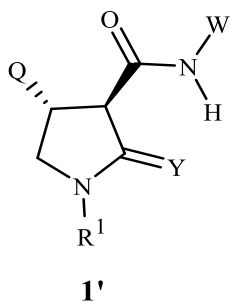
Aunque los grupos R^9 se muestran en las estructuras U-1, U-49, U-50 y U-51, se señala que no es necesario que estén presentes puesto que son sustituyentes opcionales. Nótese que cuando el punto de

unión entre (R⁹)_r y el grupo U se ilustra como flotante, (R⁹)_r puede unirse a cualquier átomo de carbono disponible del grupo U.

Se conoce en la técnica una gran diversidad de métodos de síntesis que permiten la preparación de anillos y sistemas de anillos heterocíclicos aromáticos y no aromáticos; para una revisión amplia, véase el conjunto de ocho volúmenes de *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky y C. W. Rees editores en jefe, Pergamon Press, Oxford, 1984 y el conjunto de doce volúmenes de *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees y E. F. V. Scriven editores en jefe, Pergamon Press, Oxford, 1996.

Los compuestos de la presente invención pueden existir como uno o más estereoisómeros. Los distintos estereoisómeros incluyen enantiómeros, diastereómeros, atropisómeros e isómeros geométricos. Los estereoisómeros son isómeros de constitución idéntica pero que difieren en la disposición de sus átomos en el espacio e incluyen enantiómeros, diastereómeros, isómeros cis-trans (también conocidos como isómeros geométricos) y atropisómeros. Los atropisómeros son el resultado de la rotación restringida alrededor de enlaces simples donde la barrera rotacional es suficientemente alta para permitir el aislamiento de las especies isoméricas. Un experto en la materia apreciará que un estereoisómero puede ser más activo y/o puede presentar efectos beneficiosos cuando se enriquece con respecto al otro estereoisómero o estereoisómeros o cuando se separa del otro estereoisómero o estereoisómeros. Adicionalmente, el experto sabe cómo separar, enriquecer y/o preparar selectivamente dichos estereoisómeros. Los compuestos de la invención pueden estar presentes en forma de una mezcla de estereoisómeros, estereoisómeros individuales o en forma de una forma ópticamente activa.

Por ejemplo, como se muestra a continuación, el resto C(O)NH(W) unido al carbono en la posición 3 del anillo de pirrolidinona y Q unido al carbono en la posición 4 del anillo se encuentran generalmente en la configuración *trans*. Estos dos átomos de carbono poseen ambos un centro quiral. El par de enantiómeros más frecuente se representa como Fórmula 1' y Fórmula 1". Aunque la presente invención se refiere a todos los estereoisómeros, el enantiómero preferido para la operatividad biológica se identifica como Fórmula 1' (también denominado en el presente documento (3*S*,4*R*) o "S,R" en la columna "Estéreo (3,4)" de la Tabla de Índices A) donde el resto amida (es decir, el C(O)NH(W)) se proyecta hacia el observador y el resto Q se proyecta lejos del observador. Para un análisis exhaustivo de todos los aspectos de la estereoisomería, véase Ernest L. Eliel y Samuel H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, 1994.



Las representaciones moleculares dibujadas en el presente documento siguen las convenciones

clásicas para representar la estereoquímica. Para indicar la estereoconfiguración, los enlaces que se elevan desde el plano del dibujo y hacia el observador se indican mediante cuñas sólidas en donde el extremo ancho de la cuña se une al átomo que se eleva desde el plano del dibujo hacia el observador. Los enlaces que van por debajo del plano del dibujo y se alejan del observador se indican mediante cuñas discontinuas en donde el extremo estrecho de la cuña se une al átomo más alejado del observador. Las líneas de anchura constante indican enlaces con una dirección opuesta o neutra con respecto a los enlaces que se muestran con cuñas sólidas o discontinuas; las líneas de anchura constante también representan enlaces en moléculas o partes de moléculas en las que no se pretende especificar ninguna estereoconfiguración particular.

La presente invención comprende mezclas racémicas, por ejemplo, cantidades iguales de los enantiómeros de las Fórmulas **1'** y **1''**. Además, la presente invención incluye compuestos que están enriquecidos en comparación con la mezcla racémica en un enantiómero de la Fórmula **1**. También se incluyen los enantiómeros esencialmente puros de compuestos de Fórmula **1**, por ejemplo, la Fórmula **1'** y la Fórmula **1''**.

Cuando está enriquecido enantioméricamente, un enantiómero está presente en mayor cantidad que el otro, y el grado de enriquecimiento puede definirse mediante una expresión de exceso enantiomérico ("ee"), que se define como $(2x-1) \cdot 100 \%$, donde x es la fracción molar del enantiómero dominante en la mezcla (por ejemplo, un ee del 20 % corresponde a una relación 60:40 de enantiómeros).

Preferentemente, las composiciones de la presente invención tienen al menos un exceso enantiomérico del 50 %; más preferentemente al menos un exceso enantiomérico del 75 %; aún más preferentemente al menos un exceso enantiomérico del 90 %; y mucho más preferentemente al menos un exceso enantiomérico del 94 % (ee >99 %) del isómero más activo. Cabe señalar las realizaciones de forma esencial enantioméricamente puras del isómero más activo.

Los compuestos de Fórmula **1** pueden comprender centros quirales adicionales. Por ejemplo, los elementos constituyentes y otros elementos constituyentes moleculares tales como R^2 y R^3 pueden contener a su vez centros quirales. La presente invención comprende mezclas racémicas así como estereoconfiguraciones enriquecidas y esencialmente puras en estos centros quirales adicionales.

Los compuestos de la presente invención pueden existir como uno o más isómeros conformacionales debido a la rotación restringida alrededor del enlace amida (por ejemplo, $C(O)NH(W)$) en la Fórmula **1**. La presente invención comprende mezclas de isómeros conformacionales. Además, la presente invención incluye compuestos que están enriquecidos en un confórmero con respecto a otros.

Los compuestos de Fórmula **1** normalmente existen en más de una forma, y la Fórmula **1** incluye, por lo tanto, todas las formas cristalinas y no cristalinas de los compuestos que representan. Las formas no cristalinas incluyen realizaciones que son sólidas, tales como ceras y gomas, así como realizaciones que son líquidas, tales como soluciones y fundidos. Las formas cristalinas incluyen realizaciones que representan esencialmente un único tipo de cristal y realizaciones que representan una mezcla de polimorfos (es decir, tipos cristalinos diferentes). El término "polimorfo" se refiere a una forma cristalina particular de un compuesto químico que puede cristalizarse en diferentes formas cristalinas, teniendo estas

formas diferentes disposiciones y/o conformaciones de las moléculas en la red cristalina. Aunque los polimorfos pueden tener la misma composición química, también pueden diferir en su composición debido a la presencia o ausencia de agua cocrystalizada u otras moléculas, que pueden estar unidas débil o fuertemente en la red. Los polimorfos pueden diferir en propiedades químicas, físicas y biológicas como la forma cristalina, la densidad, la dureza, el color, la estabilidad química, el punto de fusión, la higroscopia, la suspensibilidad, la velocidad de disolución y la disponibilidad biológica. Un experto en la materia apreciará que un polimorfo específico de un compuesto de Fórmula 1 puede presentar efectos beneficiosos (por ejemplo, idoneidad para la preparación de formulaciones útiles, rendimiento biológico mejorado) con respecto a otro polimorfo o una mezcla de polimorfos del mismo compuesto de Fórmula 1. La preparación y el aislamiento de un polimorfo particular de un compuesto de Fórmula 1 puede conseguirse mediante métodos conocidos por los expertos en la materia, incluyendo, por ejemplo, la cristalización usando disolventes y temperaturas seleccionados. Para un análisis exhaustivo del polimorfismo, véase R. Hilfiker, Ed., *Polymorphism in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

Un experto en la materia apreciará que no todos los heterociclos que contienen nitrógeno pueden formar *N*-óxidos, puesto que el nitrógeno requiere un par solitario disponible para la oxidación al óxido; un experto en la materia reconocerá los heterociclos que contienen nitrógeno que pueden formar *N*-óxidos. Un experto en la materia también reconocerá que las aminas terciarias pueden formar *N*-óxidos. Los métodos de síntesis para la preparación de *N*-óxidos de heterociclos y aminas terciarias son muy conocidos por los expertos en la materia, incluyendo la oxidación de heterociclos y aminas terciarias con peroxiácidos tales como ácido peracético y *m*-cloroperbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de *t*-butilo, perborato de sodio y dioxiranos tales como dimetildioxirano. Estos métodos para la preparación de *N*-óxidos se han descritos y revisado ampliamente en la bibliografía, véase por ejemplo: T. L. Gilchrist en *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, págs. 748–750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, págs. 18–20, A. J. Boulton y A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett y B. R. T. Keene en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, págs. 149–161, A. R. Katritzqui, Ed., Academic Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 9, págs. 285–291, A. R. Katritzqui y A. J. Boulton, Eds., Academic Press; y G. W. H. Cheeseman y E. S. G. Werstiuk en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, págs. 390–392, A. R. Katritzqui y A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

Un experto en la materia reconoce que, debido a que en el entorno y en condiciones fisiológicas las sales de los compuestos químicos están en equilibrio con sus correspondientes formas no salinas, las sales comparten la utilidad biológica de las formas no salinas. Por lo tanto, una gran diversidad de sales de un compuesto de Fórmula 1 son útiles para el control de la vegetación no deseada (es decir, son adecuadas desde el punto de vista agrícola). Las sales de un compuesto de Fórmula 1 incluyen sales de adición de ácido con ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácidos bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, acético, butírico, fumárico, láctico, maleico, malónico, oxálico, propiónico, salicílico, tartárico, 4-toluenosulfónico o valérico. Cuando un compuesto de Fórmula 1 contiene un resto ácido tal como un ácido carboxílico o fenol, las sales también incluyen las formadas con bases orgánicas o

inorgánicas tales como piridina, trietilamina o amoníaco, o amidas, hidruros, hidróxidos o carbonatos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio o bario. En consecuencia, la presente invención comprende compuestos seleccionados entre la Fórmula 1, N-óxidos y sales adecuadas desde el punto de vista agrícola de la misma.

5 Las realizaciones de la presente invención como se describen en el Sumario de la Invención incluyen (es decir, cuando la Fórmula 1, como se usa en las siguientes Realizaciones, incluye N-óxidos y sales de la misma):

Realización 1. El compuesto de Fórmula 1 como se describe en el Sumario de la Invención.

10 Realización 2. El compuesto de la Realización 1, en donde Q se selecciona del grupo que consiste en Q-1 y Q-2.

Realización 3. El compuesto de la Realización 1, en donde Q es Q-1.

Realización 4. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 3, en donde Y es O.

Realización 5. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 4, en donde R¹ es H, alquilo C₁–C₆, haloalquilo C₁–C₆ o cicloalquilalquilo C₄–C₈.

15 Realización 6. El compuesto de la Realización 5, en donde R¹ es H, alquilo C₁–C₄ o cicloalquilalquilo C₄–C₅.

Realización 7. El compuesto de la Realización 6, en donde R¹ es H, CH₃ o ciclopropilmetilo.

Realización 8. El compuesto de la Realización 7, en donde R¹ es H o CH₃.

Realización 9. El compuesto de la Realización 8, en donde R¹ es CH₃.

20 Realización 10. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 9, en donde R² es alquilo C₁–C₃ o haloalquilo C₁–C₃.

Realización 11. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 10, en donde R² es alquilo C₁–C₂ o haloalquilo C₁–C₂.

Realización 12. El compuesto de la Realización 11, en donde R² es CH₃ o CH₂CF₃.

25 Realización 13. El compuesto de la Realización 12, en donde R² es CH₃.

Realización 14. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 13, en donde R³ es halógeno, alquilo C₁–C₆ o haloalquilo C₁–C₆.

Realización 15. El compuesto de la Realización 14, en donde R³ es halógeno, alquilo C₁–C₃ o haloalquilo C₁–C₃.

30 Realización 16. El compuesto de la Realización 15, en donde R³ es Cl, CH₃ o CF₃.

Realización 17. El compuesto de la Realización 16, en donde R³ es CH₃ o CF₃.

Realización 18. El compuesto de la Realización 17, en donde R³ es CF₃.

Realización 19. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 18, en donde R⁴ es H o Cl.

Realización 20. El compuesto de la Realización 19, en donde R⁴ es H.

35 Realización 21. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 20, en donde R⁵ es F, Cl o Br.

Realización 22. El compuesto de la Realización 21, en donde R⁵ es F o Cl.

Realización 23. El compuesto de la Realización 22, en donde R⁵ es F.

Realización 24. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 23, en donde R^6 es H, halógeno, hidroxi, C_1-C_4 alcoxi o alquilo C_1-C_4 .

Realización 25. El compuesto de la Realización 24, en donde R^6 es H, Cl, hidroxi, OCH_3 o CH_3 .

Realización 26. El compuesto de la Realización 25, en donde R^6 es H.

5 Realización 27. El compuesto de la Realización 25, en donde R^6 es Cl.

Realización 28. El compuesto de la Realización 25, en donde R^6 es hidroxi.

Realización 29. El compuesto de la Realización 25, en donde R^6 es OCH_3 .

Realización 30. El compuesto de la Realización 25, en donde R^6 es CH_3 .

Realización 31. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 21 a 30, en donde n es 1, 2 o 3.

10 Realización 32. El compuesto de la Realización 31, en donde n es 1 o 2.

Realización 33. El compuesto de la Realización 32, en donde n es 1.

Realización 34. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 33, en donde W es fenilo, 3-piridilo o 4-piridilo, cada fenilo, 3-piridilo o 4-piridilo opcionalmente sustituido con hasta 4 R^9 .

15 Realización 35. El compuesto de la Realización 34, en donde W es fenilo o 3-piridilo, cada fenilo o 3-piridilo opcionalmente sustituido con hasta 3 R^9 .

Realización 36. El compuesto de la Realización 35, en donde W es fenilo sustituido con hasta 3 R^9 .

20 Realización 37. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 1 a 36, en donde cada R^9 es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxialquilo C_2-C_4 , haloalcoxialquilo C_2-C_4 , cicloalquilo C_3-C_4 , halocicloalquilo C_3-C_4 , ciclopropilmetilo, metilciclopropilo, alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , cicloalcoxi C_3-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , haloalquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , haloalquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , haloalquilsulfonilo C_1-C_4 , hidroxi, formilo, alquilcarbonilo C_2-C_4 , alquilcarboniloxi C_2-C_4 , alquilsulfoniloxi C_1-C_4 , haloalquilsulfoniloxi C_1-C_4 .

25 Realización 38. El compuesto de la Realización 37, en donde cada R^9 es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 o alquilsulfonilo C_1-C_4 .

Realización 39. El compuesto de la Realización 38, en donde cada R^9 es independientemente halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o alquilsulfonilo C_1-C_4 .

Realización 40. El compuesto de la Realización 39, en donde cada R^9 es independientemente F, Cl, CH_3 , CF_3 o SO_2CH_3 .

30 Realización 41. El compuesto de la Realización 40, en donde cada R^9 es independientemente F o CF_3 .

Realización 42. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 34 a 41, en donde R^9 está en la posición *orto*, *meta* o *para* de W (con respecto a la conexión con el resto de la Fórmula 1).

35 Realización 43. El compuesto de cualquiera de las Realizaciones 34 a 41, en donde R^9 está en la posición *orto* y *meta* de W (con respecto a la conexión con el resto de la Fórmula 1).

Realización 44. El compuesto del Sumario de la Invención, en donde cuando R^1 es alquilo C_1-C_6 , R^2 es haloalquilo C_1-C_6 .

Una realización específica de la presente invención es un compuesto de Fórmula 1 en donde Y es

O; R¹ es CH₃; Q es Q-1; R² es CH₃; R³ es CF₃; R⁴ es H; W es fenilo sustituido con 1 R⁹ en la posición 2 y 1 R⁹ en la posición 3; ambos R⁹ son independientemente F; y R⁶ es H.

La presente invención también incluye una mezcla herbicida que comprende (a) un compuesto seleccionado entre la Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de la misma (como se describe en el Sumario de la Invención) y (b) al menos un principio activo adicional seleccionado entre (b1) inhibidores del fotosistema II, (b2) inhibidores de la acetohidroxiácido sintasa (AHAS), (b3) inhibidores de la acetil-CoA carboxilasa (ACCase), (b4) miméticos de auxina, (b5) inhibidores de la 5-enol-piruvilsiquimato-3-fosfato (EPSP) sintasa, (b6) desviadores de electrones del fotosistema I, (b7) inhibidores de la protoporfirinógeno oxidasa (PPO), (b8) inhibidores de la glutamina sintetasa (GS), (b9) inhibidores de la elongasa de ácidos grasos de cadena muy larga (VLCFA), (b10) inhibidores del transporte de auxina, (b11) inhibidores de la fitoeno desaturasa (PDS), (b12) inhibidores de la 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa (HPPD), (b13) inhibidores de la homogentisato solanosiltransferasa (HST), (b14) inhibidores de la biosíntesis de celulosa, (b15) otros herbicidas incluyendo disruptores mitóticos, arsenicales orgánicos, asulam, bromobutida, cinmetilina, cumilurón, dazomet, 2-[(2,5-diclorofenil)metil]-4,4-dimetil-3-isoxazolidinona, difenzocuat, dimrón, etobenzanid, flurenol, fosamina, fosamina-amonio, hidantocidina, metam, metildimrón, ácido oleico, oxaziclomefona, ácido perlargónico y piributicarb, (b16) protectores de herbicidas y sales de compuestos de (b1) a (b16).

Las realizaciones de la presente invención, incluyendo las Realizaciones 1 a 44 así como cualesquier otras Realizaciones descritas en el presente documento, pueden combinarse de cualquier manera, y las descripciones de variables en las realizaciones se refieren no solo a los compuestos de Fórmula 1 sino también a los compuestos intermedios útiles para preparar los compuestos de Fórmula 1. Se ilustran combinaciones de las Realizaciones 1 a 44 de la siguiente manera:

Realización A. Un compuesto de Fórmula 1, en donde

R¹ es H, alquilo C₁–C₆, haloalquilo C₁–C₆ o cicloalquilalquilo C₄–C₈;

R² es alquilo C₁–C₃ o haloalquilo C₁–C₃;

R³ es halógeno, alquilo C₁–C₆ o haloalquilo C₁–C₆;

Y es O;

R⁴ es H o Cl;

R⁵ es F, Cl o Br;

n es 1, 2 o 3;

R⁶ es H, halógeno, hidroxilo, alcoxi C₁–C₄ o alquilo C₁–C₄;

W es fenilo, 3-piridilo o 4-piridilo, cada fenilo, 3-piridilo o 4-piridilo opcionalmente sustituido con hasta 4 R⁹; y

cada R⁹ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcóxialquilo C₂–C₄, haloalcóxialquilo C₂–C₄, cicloalquilo C₃–C₄, halocicloalquilo C₃–C₄, ciclopropilmetilo, metilciclopropilo, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, cicloalcoxi C₃–C₄, alquiltio C₁–C₄, haloalquiltio C₁–C₄, alquilsulfínilo C₁–C₄, haloalquilsulfínilo C₁–C₄, alquilsulfonilo C₁–C₄, haloalquilsulfonilo C₁–C₄, hidroxilo, formilo, alquilcarbonilo C₂–C₄, alquilcarboniloxi C₂–C₄, alquilsulfoniloxi C₁–C₄, haloalquilsulfoniloxi C₁–C₄.

Realización B. El compuesto de la Realización A, en donde

Q se selecciona del grupo que consiste en Q-1 y Q-2;

R¹ es H, cicloalquilalquilo C₄–C₅ o alquilo C₁–C₄;

R² es alquilo C₁–C₂ o haloalquilo C₁–C₂;

5 R³ es halógeno, alquilo C₁–C₃ o haloalquilo C₁–C₃;

R⁴ es H;

n es 1 o 2;

R⁶ es H, Cl, hidroxilo, OCH₃ o CH₃;

W es fenilo o 3-piridilo, cada fenilo o 3-piridilo opcionalmente sustituido con hasta 3 R⁹; y

10 cada R⁹ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, alquiltio C₁–C₄, alquilsulfinilo C₁–C₄ o alquilsulfonilo C₁–C₄.

Realización C. El compuesto de la Realización B, en donde

Q es Q-1;

R¹ es H, ciclopropilmetilo o CH₃;

15 R² es CH₃ o CH₂CF₃;

R³ es Cl, CH₃ o CF₃;

R⁶ es H;

W es fenilo sustituido con hasta 3 R⁹; y

cada R⁹ es independientemente halógeno, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄ o alquilsulfonilo C₁–C₄.

20 Realización D. El compuesto de la Realización C, en donde

R¹ es H o CH₃;

R² es CH₃;

R³ es CH₃ o CF₃;

R⁶ es H;

25 cada R⁹ es independientemente F o CF₃; y

R⁹ está en la posición *orto*, *meta* o *para* de W (con respecto a la conexión con el resto de la Fórmula 1).

Una realización específica es el compuesto de Fórmula 1 que es:

(3*S*,4*R*)-N-(2,3-difluorofenil)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-

30 pirrolidincarboxamida.

La presente invención también se refiere a un método para controlar la vegetación no deseada que comprende aplicar al emplazamiento de la vegetación cantidades eficaces como herbicida de los compuestos de la invención (por ejemplo, como una composición descrita en el presente documento). Caben señalar como realizaciones relativas a los métodos de uso las que implican los compuestos de realizaciones descritas anteriormente. Los compuestos de la invención son particularmente útiles para el control selectivo de malezas en cultivos tales como el trigo, la cebada, el maíz, la soja, el girasol, el algodón, la colza y el arroz, y en cultivos especiales tales como los cultivos de caña de azúcar, cítricos y frutas y frutos secos.

También caben señalar como realizaciones las composiciones herbicidas de la presente invención que comprenden los compuestos de realizaciones descritas anteriormente.

La presente invención también incluye una mezcla herbicida que comprende (a) un compuesto seleccionado entre la Fórmula 1, *N*-óxidos y sales de la misma y (b) al menos un principio activo adicional

5 seleccionado entre (b1) inhibidores del fotosistema II, (b2) inhibidores de la acetohidroxiácido sintasa (AHAS), (b3) inhibidores de la acetil-CoA carboxilasa (ACCase), (b4) miméticos de auxina, (b5) inhibidores de la 5-enol-piruvilsiquimato-3-fosfato (EPSP) sintasa, (b6) desviadores de electrones del fotosistema I, (b7) inhibidores de la protoporfirinógeno oxidasa (PPO), (b8) inhibidores de la glutamina sintetasa (GS), (b9) inhibidores de la elongasa de ácidos grasos de cadena muy larga (VLCFA), (b10) inhibidores del

10 transporte de auxina, (b11) inhibidores de la fitoeno desaturasa (PDS), (b12) inhibidores de la 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa (HPPD), (b13) inhibidores de la homogentisato solanosiltransferasa (HST), (b14) inhibidores de la biosíntesis de celulosa, (b15) otros herbicidas incluyendo disruptores mitóticos, arsenicales orgánicos, asulam, bromobutida, cinmetilina, cumilurón, dazomet, difenzocuat, dimrón, etobenzanid, flurenol, fosamina, fosamina-amonio, hidantocidina, metam, metildimrón, ácido oleico,

15 oxaziclomefona, ácido perlargónico y piributicarb, (b16) protectores de herbicidas y sales de compuestos de (b1) a (b16).

Los "inhibidores del fotosistema II" (b1) son compuestos químicos que se unen a la proteína D-1 en el nicho de unión a Q_B y, por lo tanto, bloquean el transporte de electrones de Q_A a Q_B en las membranas de los tilacoides del cloroplasto. Los electrones con el paso bloqueado por el fotosistema II se transfieren

20 a través de una serie de reacciones para formar compuestos tóxicos que alteran las membranas celulares y provocan la hinchazón de los cloroplastos, la fuga de las membranas y, en última instancia, la destrucción celular. El nicho de unión a Q_B tiene tres sitios de unión diferentes: el sitio de unión A se une a las triazinas tales como atrazina, las triazinonas tales como hexazinona, y los uracilos tales como bromacilo, el sitio de unión B se une a las fenilureas tales como diurón, y el sitio de unión C se une a benzotiadiazoles tales

25 como bentazón, nitrilos tales como bromoxinilo y fenil-piridazinas tales como piridato. Los ejemplos de inhibidores del fotosistema II incluyen ametrina, amicarbazona, atrazina, bentazón, bromacilo, bromofenoxim, bromoxinilo, clorbromurón, cloridazón, clorotolurón, cloroxurón, cumilurón, cianazina, daimurón, desmedifam, desmetrina, dimefurón, dimetametrina, diurón, etidimurón, fenurón, fluometurón, hexazinona, ioxinilo, isoproturón, isourón, lenacilo, linurón, metamitrón, metabenzotiazurón, metobromurón,

30 metoxurón, metribuzina, monolinurón, neburón, pentanoclor, fenmedifam, prometón, prometrina, propanilo, propazina, piridafol, piridato, sidurón, simazina, simetrina, tebutiurón, terbacilo, terbumetón, terbutilazina, terbutrina y trietazina.

Los "inhibidores de AHAS" (b2) son compuestos químicos que inhiben la acetohidroxiácido sintasa (AHAS), también conocida como acetolactato sintasa (ALS) y, por lo tanto, matan las plantas inhibiendo la

35 producción de los aminoácidos alifáticos de cadena ramificada, tales como valina, leucina e isoleucina, que son necesarios para la síntesis de proteína y el crecimiento celular. Los ejemplos de inhibidores de la AHAS incluyen amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón-metilo, bispiribac-sodio, cloransulam-metilo, clorimurón-etilo, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, diclosulam, etametsulfurón-metilo, etoxisulfurón,

flazasulfurón, florasulam, flucarbazona-sodio, flumetsulam, flupirsulfurón-metilo, flupirsulfurón-sodio, foramsulfurón, halosulfurón-metilo, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazosulfurón, yodosulfurón-metilo (incluyendo sal de sodio), yofensulfurón (2-yodo-*N*-[[4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]bencenosulfonamida), mesosulfurón-metilo, metazosulfurón
 5 (3-cloro-4-(5,6-dihidro-5-metil-1,4,2-dioxazin-3-il)-*N*-[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-1-metil-1*H*-pirazol-5-sulfonamida), metosulam, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, oxasulfurón, penoxsulam, primisulfurón-metilo, propoxycarbazona-sodio, propirisulfurón (2-cloro-*N*-[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-6-propilimidazo[1,2-*b*]piridazina-3-sulfonamida), prosulfurón, pirazosulfurón-etilo, piribenzoxim, piriftalid, piriminobac-metilo, piritiobac-sodio, rimsulfurón, sulfometuron-metilo,
 10 sulfosulfurón, tiencarbazona, tifensulfurón-metilo, triafamona (*N*-[2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-1,1-difluoro-*N*-metilmetanesulfonamida), triasulfurón, tribenuron-metilo, trifloxisulfurón (incluyendo sal de sodio), triflusulfurón-metilo y tritosulfurón.

Los "inhibidores de la ACCasa" (b3) son compuestos químicos que inhiben la enzima acetil-CoA carboxilasa, responsable de catalizar una etapa temprana en la síntesis de lípidos y ácidos grasos en las
 15 plantas. Los lípidos son componentes esenciales de las membranas celulares, y sin ellos no pueden producirse nuevas células. La inhibición de la acetil CoA carboxilasa y la consiguiente falta de producción de lípidos provoca pérdidas en la integridad de las membranas celulares, especialmente en regiones de crecimiento activo tales como los meristemas. Con el tiempo, el crecimiento de los brotes y rizomas cesa, y los meristemas de los brotes y las yemas de los rizomas comienzan a morir. Los ejemplos de inhibidores
 20 de la ACCasa incluyen aloxidim, butroxidim, cletodim, clodinafop, cicloxidim, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fluazifop, haloxifop, pinoxadeno, profoxidim, propaquizafop, quizalofop, setoxidim, tepraloxidim y tralcoxidim, incluyendo formas resueltas tales como fenoxaprop-P, fluazifop-P, haloxifop-P y quizalofop-P y formas de éster tales como clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofop-metilo y fenoxaprop-P-etilo.

La auxina es una hormona vegetal que regula el crecimiento en muchos tejidos vegetales. Los
 25 "miméticos de auxina" (b4) son compuestos químicos que mimetizan la hormona del crecimiento vegetal auxina, provocando de esta manera un crecimiento descontrolado y desorganizado que conduce a la muerte de la planta en especies susceptibles. Los ejemplos de miméticos de auxina incluyen aminociclopiraclor (ácido 6-amino-5-cloro-2-ciclopropil-4-pirimidincarboxílico) y sus ésteres metílicos y etílicos y sus sales de sodio y potasio, aminopirialid, benazolina-etilo, clorambeno, clacifós, clomeprop,
 30 clopiralid, dicamba, 2,4-D, 2,4-DB, diclorprop, fluroxipir, halauxifeno (ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-2-piridincarboxílico), halauxifeno-metilo (4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-2-piridincarboxilato de metilo), MCPA, MCPB, mecoprop, picloram, quinclozac, quinmerac, 2,3,6-TBA, triclopir y 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-fluoro-2-piridincarboxilato de metilo.

35 Los "inhibidores de la EPSP sintasa" (b5) son compuestos químicos que inhiben la enzima 5-enol-piruvilsiquimato-3-fosfato sintasa, que está implicada en la síntesis de aminoácidos aromáticos tales como tirosina, triptófano y fenilalanina. Los herbicidas inhibidores de la EPSP se absorben fácilmente a través del follaje de la planta y se translocan en el floema a los puntos de crecimiento. El glifosato es un herbicida

de postemergencia relativamente no selectivo que pertenece a este grupo. El glifosato incluye ésteres y sales tales como amonio, isopropilamonio, potasio, sodio (incluyendo sesquisodio) y trimesio (denominado como alternativa sulfosato).

Los "desviadores de electrones del Fotosistema I" (b6) son compuestos químicos que aceptan electrones del Fotosistema I y, después de varios ciclos, generan radicales hidroxilo. Estos radicales son extremadamente reactivos y destruyen fácilmente los lípidos insaturados, incluyendo los ácidos grasos de membrana y la clorofila. Esto destruye la integridad de las membranas celulares, de manera que las células y los orgánulos se "filtran", lo que provoca un marchitamiento y una desecación rápidos de las hojas y, con el tiempo, la muerte de la planta. Los ejemplos de este segundo tipo de inhibidores de la fotosíntesis incluyen dicuat y paracuat.

Los "inhibidores de la PPO" (b7) son compuestos químicos que inhiben la enzima protoporfirinógeno oxidasa, dando como resultado rápidamente a la formación de compuestos altamente reactivos en las plantas que rompen las membranas celulares, provocando la salida de fluidos celulares. Los ejemplos de inhibidores de la PPO incluyen acifluorfen-sodio, azafenidina, benzofendizona, bifenox, butafenacilo, carfentrazona, carfentrazona-etilo, clometoxifeno, cinidón-etilo, fluazolato, flufenpir-etilo, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluoroglicofeno-etilo, flutiacet-metilo, fomesafeno, halosafeno, lactofeno, oxadiargilo, oxadiazón, oxifluorfen, pentoxazona, profluazol, piraclonilo, piraflufeno-etilo, saflufenacilo, sulfentrazona, tidiazimina, trifludimoxazina (dihidro-1,5-dimehil-6-tioxo-3-[2,2,7-trifluoro-3,4-dihidro-3-oxo-4-(2-propin-1-il)-2H-1,4-benzoxazin-6-il]-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona) y tiafenacilo (N-[2-[[2-cloro-5-[3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1(2H)-pirimidinil]-4-fluorofenil]tio]-1-oxopropil]-β-alaninato de metilo).

Los "inhibidores de la GS" (b8) son compuestos químicos que inhiben la actividad de la enzima glutamina sintetasa, que las plantas usan para convertir el amoníaco en glutamina. Por consiguiente, el amoníaco se acumula y los niveles de glutamina disminuyen. El daño a las plantas probablemente se produce debido a los efectos combinados de la toxicidad del amoníaco y la deficiencia de aminoácidos necesarios para otros procesos metabólicos. Los inhibidores de la GS incluyen glufosinato y sus ésteres y sales tales como glufosinato-amonio y otros derivados de fosfinotricina, glufosinato-P (ácido (2S)-2-amino-4-(hidroximetilfosfinil)butanoico) y bilanafós.

Los "inhibidores de la elongasa de ácidos grasos de cadena muy larga (VLCFA)" (b9) son herbicidas que tienen una gran diversidad de estructuras químicas, que inhiben la elongasa. La elongasa es una de las enzimas ubicadas en los cloroplastos o cerca de los mismos que están implicadas en la biosíntesis de ácidos grasos de cadena muy larga. En las plantas, los ácidos grasos de cadena muy larga son los elementos constituyentes principales de los polímeros hidrófobos que impiden la desecación en la superficie de las hojas y proporcionan estabilidad a los granos de polen. Dichos herbicidas incluyen acetoclor, alaclor, anilofós, butaclor, cafenstrol, dimetaclor, dimetenamid, difenamid, fenoxasulfona (3-[[[(2,5-dicloro-4-etoxifenil)metil]sulfonil]-4,5-dihidro-5,5-dimetilisoxazol), fentrazamida, flufenacet, indanofano, mefenacet, metazaclor, metolaclor, naproanilida, napropamida, napropamida-M ((2R)-N,N-dietil-2-(1-naftalenilo)propanamida), petoxamid, piperofós, pretilaclor, propaclor, propisoclor,

piroxasulfona y tenilclor, incluyendo formas resueltas tales como S-metolaclor y cloroacetamidas y oxiacetamidas.

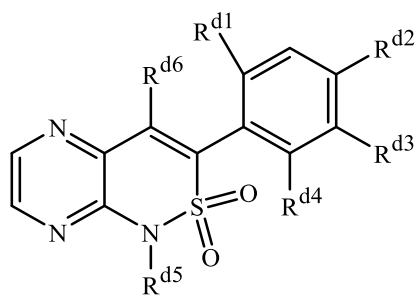
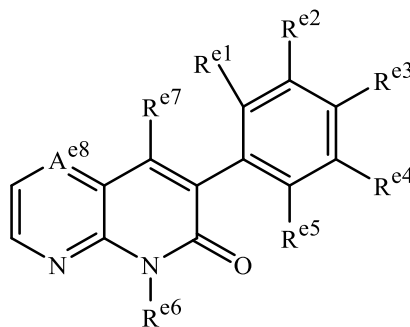
Los "inhibidores del transporte de auxina" (b10) son sustancias químicas que inhiben el transporte de auxina en las plantas, por ejemplo, uniéndose a una proteína transportadora de auxina. Los ejemplos de inhibidores del transporte de auxina incluyen diflufenzopir, naptalam (también conocido como ácido *N*-(1-naftil)ftalámico y ácido 2-[(1-naftalenilamino)carbonil]benzoico).

Los "inhibidores de la PDS" (b11) son compuestos químicos que inhiben la vía de biosíntesis de carotenoides en la etapa de la fitoeno desaturasa. Los ejemplos de inhibidores de la PDS incluyen beflubutamid, beflubutamid-M, diflufenicán, fluridona, flurocloridona, flurtamona, norflurzón y picolinafeno.

Los "inhibidores de la HPPD" (b12) son sustancias químicas que inhiben la biosíntesis de la síntesis de 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa. Los ejemplos de inhibidores de la HPPD incluyen benzobiciclón, benzofenap, biciclopirona (4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona), fenquinotriona (2-[[8-cloro-3,4-dihidro-4-(4-metoxifenil)-3-oxo-2-quinoxalinil]carbonil]-1,3-ciclohexanodiona), isoxaclortol, isoxaflutol, mesotriona, pirasulfotol, pirazolinato, pirazoxifeno, sulcotriona, tefuriltriona, tembotriona, tolpiralato (metil carbonato de 1-[[1-etil-4-[3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil]-1H-pirazol-5-il]oxi]etilo), topramezona, 5-cloro-3-[(2-hidroxi-6-oxo-1-ciclohexen-1-il)carbonil]-1-(4-metoxifenil)-2(1*H*)-quinoxalinona, 4-(2,6-dietil-4-metilfenil)-5-hidroxi-2,6-dimetil-3(2*H*)-piridazinona, 4-(4-fluorofenil)-6-[(2-hidroxi-6-oxo-1-ciclohexen-1-il)carbonil]-2-metil-1,2,4-triazina-3,5(2*H*,4*H*)-diona, 5-[(2-hidroxi-6-oxo-1-ciclohexen-1-il)carbonil]-2-(3-metoxifenil)-3-(3-metoxipropil)-4(3*H*)-pirimidinona, 2-metil-*N*-(4-metil-1,2,5-oxadiazol-3-il)-3-(metilsulfonil)-4-(trifluorometil)benzamida y 2-metil-3-(metilsulfonil)-*N*-(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)-4-(trifluorometil)benzamida.

Los "inhibidores de la HST" (b13) alteran la capacidad de la planta para convertir el homogentisato en 2-metil-6-solanil-1,4-benzoquinona, alterando de este modo la biosíntesis de carotenoides. Los ejemplos de inhibidores de la HST incluyen haloxidina, piriclor, 3-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-4-hidroxi-1-metil-1,5-naftiridin-2(1*H*)-ona, 7-(3,5-dicloro-4-piridinil)-5-(2,2-difluoroetil)-8-hidroxipirido[2,3-*b*]pirazin-6(5*H*)-ona y 4-(2,6-dietil-4-metilfenil)-5-hidroxi-2,6-dimetil-3(2*H*)-piridazinona.

Los inhibidores de la HST también incluyen compuestos de las Fórmulas **A** y **B**.

**A****B**

en donde R^{d1} es H, Cl o CF₃; R^{d2} es H, Cl o Br; R^{d3} es H o Cl; R^{d4} es H, Cl o CF₃; R^{d5} es CH₃, CH₂CH₃ o CH₂CHF₂; y R^{d6} es OH u -OC(=O)-*i*-Pr; y R^{e1} es H, F, Cl, CH₃ o CH₂CH₃; R^{e2} es H o CF₃; R^{e3} es

H, CH₃ o CH₂CH₃; R^{e4} es H, F o Br; R^{e5} es Cl, CH₃, CF₃, OCF₃ o CH₂CH₃; R^{e6} es H, CH₃, CH₂CHF₂ o C≡CH; R^{e7} es OH, -OC(=O)Et, -OC(=O)-*i*-Pr o -OC(=O)-*t*-Bu; y A^{e8} es N o CH.

Los "inhibidores de la biosíntesis de celulosa" (b14) inhiben la biosíntesis de celulosa en determinadas plantas. Son más eficaces cuando se aplican en preemergencia o en postemergencia temprana en plantas jóvenes o en crecimiento rápido. Los ejemplos de inhibidores de la biosíntesis de celulosa incluyen clortiamid, diclobenilo, flupoxam, indaziflam (*N*²-[(1*R*,2*S*)-2,3-dihidro-2,6-dimetil-1*H*-inden-1-il]-6-(1-fluoroetil)-1,3,5-triazin-2,4-diamina), isoxabeno y triaziflam.

Los "otros herbicidas" (b15) incluyen herbicidas que actúan a través de una diversidad de modos de acción diferentes tales como disruptores mitóticos (por ejemplo, flamprop-M-metilo y flamprop-M-isopropilo), arsenicales orgánicos (por ejemplo, DSMA y MSMA), inhibidores de la 7,8-dihidropropteroato sintasa, inhibidores de la síntesis de isoprenoides del cloroplasto e inhibidores de la biosíntesis de la pared celular. Otros herbicidas incluyen los herbicidas que tienen modos de acción desconocidos o que no entran en una categoría específica enumerada en (b1) a (b14) o que actúan a través de una combinación de modos de acción enumerados anteriormente. Los ejemplos de otros herbicidas incluyen aclonifeno, asulam, amitrol, bixlozona, bromobutida, cinmetilina, clomazona, cumilurón, ciclopirimorato (4-morfolincarboxilato de 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)-4-piridazinilo), daimurón, difenzocuat, etobenzanid, fluometurón, flurenol, fosamina, fosamina-amonio, dazomet, dimrón, ipfencarbazona (1-(2,4-diclorofenil)-*N*-(2,4-difluorofenil)-1,5-dihidro-*N*-(1-metiletil)-5-oxo-4*H*-1,2,4-triazol-4-carboxamida), metam, metildimrón, ácido oleico, oxaziclomefona, ácido pelargónico, piributicarb y 5-[[[(2,6-difluorofenil)metoxi]metil]-4,5-dihidro-5-metil-3-(3-metil-2-tienil)isoxazol.

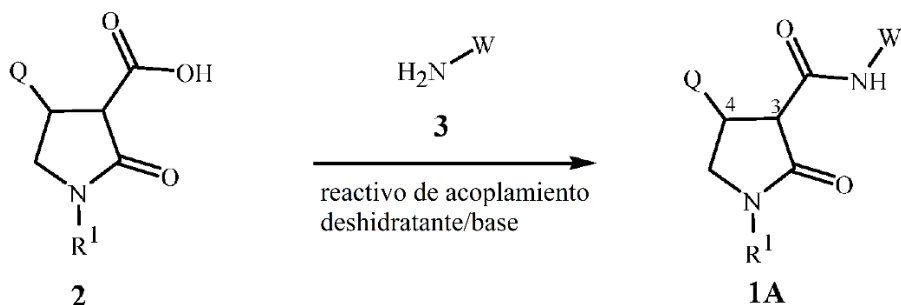
Los "protectores de herbicidas" (b16) son sustancias que se añaden a una formulación herbicida para eliminar o reducir los efectos fitotóxicos del herbicida en determinados cultivos. Estos compuestos protegen los cultivos de los daños provocados por herbicidas, pero normalmente no impiden que el herbicida controle la vegetación no deseada. Los ejemplos de protectores de herbicidas incluyen, pero sin limitación, benoxacor, cloquintocet-mexilo, cumilurón, ciometrinilo, ciprosulfamida, daimurón, diclormid, diciclonón, dietolato, dimepiperato, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifeno-etilo, mafenpir-dietilo, mefenato, metoxifenona, anhídrido naftálico, oxabetrinilo, *N*-(aminocarbonil)-2-metilbencenosulfonamida y *N*-(aminocarbonil)-2-fluorobencenosulfonamida, 1-bromo-4-[(clorometil)sulfonil]benceno, 2-(diclorometil)-2-metil-1,3-dioxolano (MG 191), 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azoespiro[4.5]decano (MON 4660), 2,2-dicloro-1-(2,2,5-trimetil-3-oxazolidinil)-etanona y 2-metoxi-*N*-[[4-[[[(metilamino)carbonil]amino]fenil]sulfonil]-benzamida.

Los compuestos de Fórmula 1 pueden prepararse mediante métodos generales conocidos en la técnica de la química orgánica de síntesis. Para preparar los compuestos de Fórmula 1 pueden usarse uno o más de los siguientes métodos y variaciones descritos en los Esquemas 1–19. Las definiciones de Q, R¹, R², R³, Y, R⁴, R⁵, n, R⁶, W y R⁹ en los compuestos de las Fórmulas 1–28 a continuación son como se han definido anteriormente en el Sumario de la Invención a menos que se señale otra cosa. Los compuestos de las Fórmulas 1A, 1B, 1C, 4A, 5A, 5A', 5A'', 5C y 8A son subconjuntos de los compuestos de Fórmula 1, y todos los sustituyentes para las Fórmulas 1A, 1B, 1C, 4A, 5A, 5A', 5A'', 5C y 8A son como se han

definido anteriormente para la Fórmula 1 a menos que se señale otra cosa.

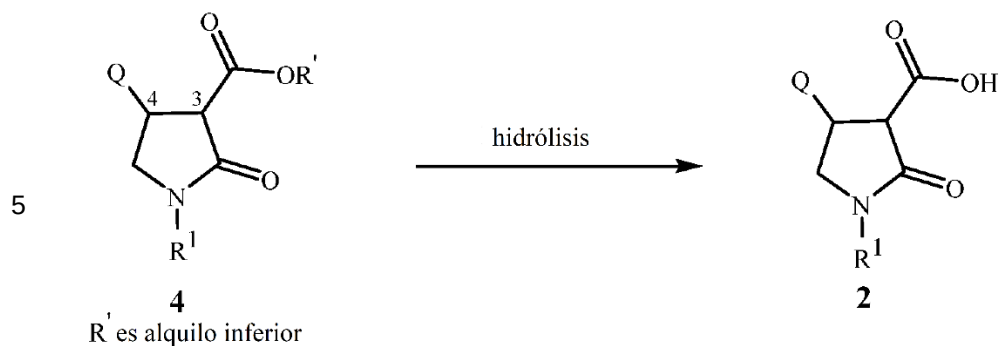
Como se muestra en el Esquema 1, un compuesto de Fórmula 1A (es decir, un compuesto de Fórmula 1 en donde Y es O) puede prepararse por reacción de ácidos de Fórmula 2 con una amina de Fórmula 3 en presencia de un reactivo de acoplamiento deshidratante tal como anhídrido propilfosfónico, diciclohexilcarbodiimida, *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida, *N,N'*-carbonildiimidazol, cloruro de 2-cloro-1,3-dimetilimidazolio o yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio. También son adecuados los reactivos soportados por polímeros, tales como la ciclohexilcarbodiimida soportada por polímeros. Estas reacciones se realizan normalmente a temperaturas que varían entre 0–60 °C en un disolvente tal como diclorometano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida o acetato de etilo en presencia de una base tal como trietilamina, *N,N*-diisopropilamina o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Véase *Organic Process Research & Development* **2009**, 13, 900-906 para las condiciones de acoplamiento que emplean anhídrido propilfosfónico.

Esquema 1



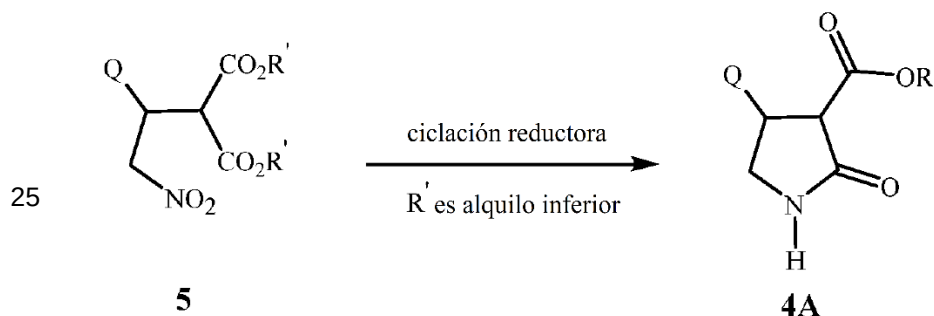
Como se muestra en el Esquema 2, los compuestos de Fórmula 2 pueden prepararse por hidrólisis de ésteres de Fórmula 4 mediante métodos conocidos por los expertos en la materia. La hidrólisis se realiza con una base acuosa o un ácido acuoso, normalmente en presencia de un cosolvente. Las bases adecuadas para la reacción incluyen, pero sin limitación, hidróxidos tales como hidróxido de sodio y potasio y carbonatos tales como carbonato de sodio y potasio. Los ácidos adecuados para la reacción incluyen, pero sin limitación, ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido sulfúrico, y ácidos orgánicos tales como ácido acético y ácido trifluoroacético. Es adecuada una gran diversidad de cosolventes para la reacción, incluyendo, pero sin limitación, metanol, etanol y tetrahidrofurano. La reacción se realiza a temperaturas que varían de –20 °C al punto de ebullición del disolvente, y normalmente de 0 a 100 °C. Adicionalmente, los compuestos de Fórmula 2 en los que R¹ es H pueden convertirse en compuestos de Fórmula 2 en los que R¹ es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo, cicloalquilo por una reacción de alquilación. Es posible una diversidad de bases y agentes alquilantes, pero un método preferido es tratar el compuesto de Fórmula 2 (en la que R¹ es H) con *tert*-butóxido de potasio en exceso en tetrahidrofurano a 0 °C y añadir el reactivo alquilante.

Esquema 2



10 Como se muestra en el Esquema 3, puede obtenerse un compuesto de Fórmula 4A (un compuesto de Fórmula 4 en donde R¹ es H) por reducción de un compuesto de Fórmula 5 y posterior ciclación *in situ* de la amina intermedia resultante. Se conoce en la bibliografía una gran diversidad de métodos para la reducción del grupo nitro alifático en los compuestos de Fórmula 5. Los métodos conocidos por los expertos en la materia incluyen la hidrogenación catalítica en presencia de paladio sobre carbono o níquel Raney, hierro o cinc metálico en medio ácido (véase, por ejemplo, *Berichte der Deutschen Chemischen*
15 *Gesellschaft* **1904**, 37, 3520–3525) e hidruro de aluminio y litio. La reducción de un grupo nitro alifático también puede conseguirse con yoduro de samario(II) en presencia de una fuente de protones tal como metanol (véase, por ejemplo, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32 (14), 1699–1702). Como alternativa, puede usarse borohidruro de sodio en presencia de un catalizador de níquel, tal como acetato de níquel(II) o cloruro de níquel(II) (véase, por ejemplo, *Tetrahedron Letters* **1985**, 26 (52), 6413–6416).

20 Esquema 3



30 Como se muestra en el Esquema 4, puede prepararse un compuesto de Fórmula 5 haciendo reaccionar diésteres de Fórmula 6 con nitroalcanos de Fórmula 7, normalmente en presencia de una base. Las bases adecuadas para la reacción incluyen alcóxidos inferiores de metales alcalinos tales como metóxido de sodio en metanol o etóxido de sodio en etanol. Preferentemente, el compuesto de diéster de Fórmula 6 y las bases de alcóxido inferior derivan del mismo alcohol. Los compuestos de Fórmula 6 pueden prepararse mediante métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, por condensación de
35 Knoevenagel de aldehídos y malonatos (véase, por ejemplo, G. Jones, *Organic Reactions* Volúmen 15, John Wiley and Sons, 1967).

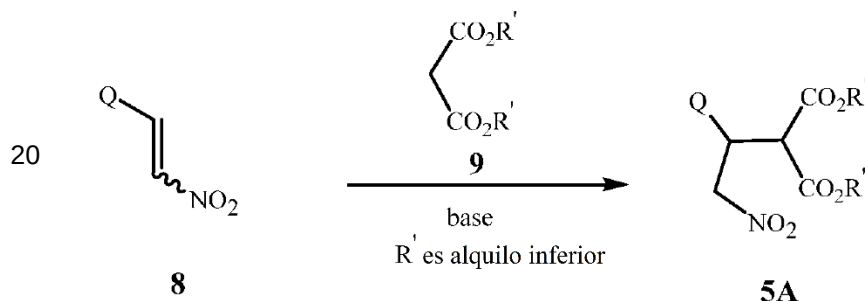
Esquema 4



5 **6**
R' es alquilo inferior

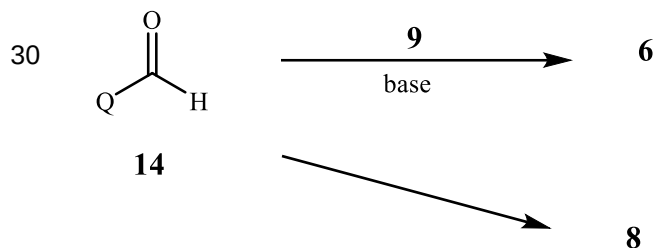
Los compuestos de Fórmula **5A** pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de Fórmula **8** con malonatos de Fórmula **9** en presencia de una base como se muestra en el Esquema 5. Las bases adecuadas para esta reacción incluyen, pero sin limitación, alcóxidos inferiores de metales alcalinos tales como metóxido de sodio en metanol o etóxido de sodio en etanol, o bases tales como bis(trimetilsilil)amida de litio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio en disolventes tales como tetrahidrofurano. Normalmente, la reacción se realiza en el intervalo de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Véanse en *Synthesis* **2005**, 2239–2245 las condiciones para efectuar esta transformación. Se publican condiciones para efectuar esta transformación en agua de reflujo en ausencia de un catalizador en *Synthetic Communications* **2013**, 43, 744–748.

Esquema 5



Los compuestos de Fórmula **6** pueden prepararse por condensación de Knoevenagel de aldehídos de Fórmula **14** y malonatos de Fórmula **9** como se muestra en el Esquema 6. También se muestra en el Esquema 6, puede prepararse un compuesto de Fórmula **8** por condensación de Knoevenagel de aldehídos de Fórmula **14** y nitrometano.

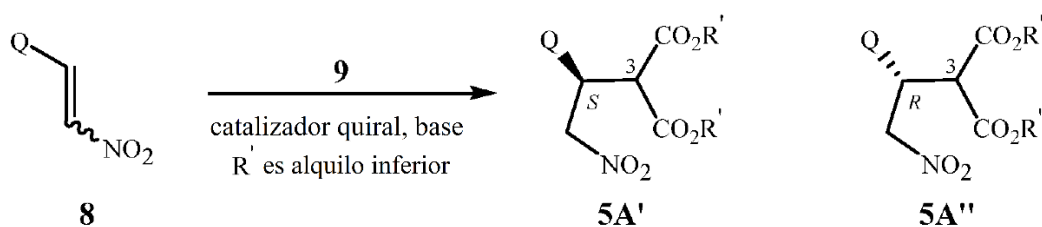
Esquema 6



Los compuestos de las Fórmulas **5A'** y **5A''** pueden prepararse de forma estereoselectiva haciendo reaccionar nitroalquenos de Fórmula **8** con malonatos de Fórmula **9** en presencia de un catalizador quiral y, opcionalmente, en presencia de una base adecuada, tal como se muestra en el Esquema 7. Los catalizadores adecuados incluyen, pero sin limitación, Ni(II) con ligandos de diamina vecinal tales como

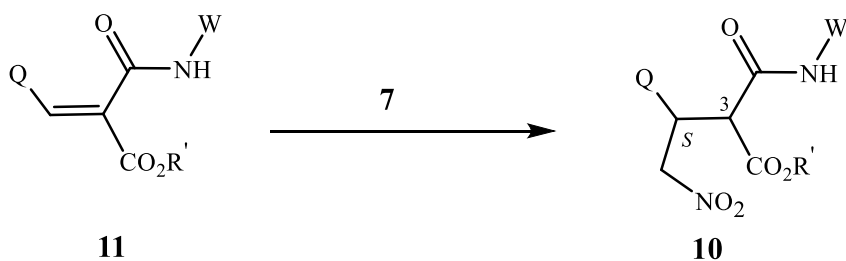
bis[(*R,R*)-*N,N'*-dibencilciclohexano-1,2-diamina]dibromuro de Ni(II), bis[(*S,S*)-*N,N'*-dibencilciclohexano-1,2-diamina]dibromuro de Ni(II) o bromuro de níquel(II) con diaminas de tipo 1,1'-bi(tetrahidroisoquinolina) quiral. Las bases orgánicas adecuadas para esta reacción incluyen, pero sin limitación, piperidina, morfolina, trietilamina, 4-metilmorfolina o *N,N*-diisopropiletilamina. Esta transformación puede lograrse en estado puro o en disolventes tales como tetrahidrofurano, tolueno o diclorometano. Normalmente, la reacción se realiza en el intervalo de -78°C a 80°C usando de 0 a 1 equivalente de catalizador y opcionalmente de 0 a 1 equivalente de una base. Se han publicado condiciones para realizar esta transformación en *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 9958–9959 o *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5441–5446 para las condiciones. Los nitroalquenos de Fórmula **8** pueden prepararse a partir de aldehídos y nitrometano mediante métodos conocidos por los expertos en la materia.

Esquema 7



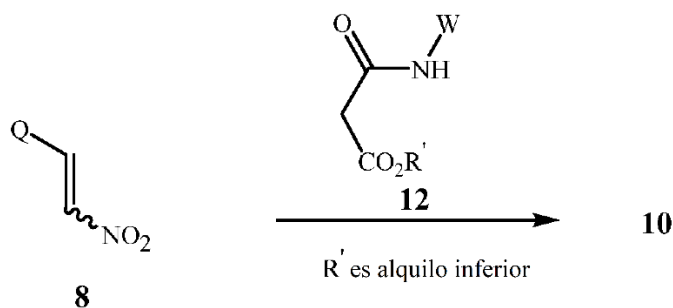
Como se muestra en el Esquema 8, puede prepararse un compuesto de Fórmula **10** haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula **11** con un compuesto de Fórmula **7** en un disolvente, en presencia de una base, de forma análoga al método descrito en el Esquema 4.

Esquema 8

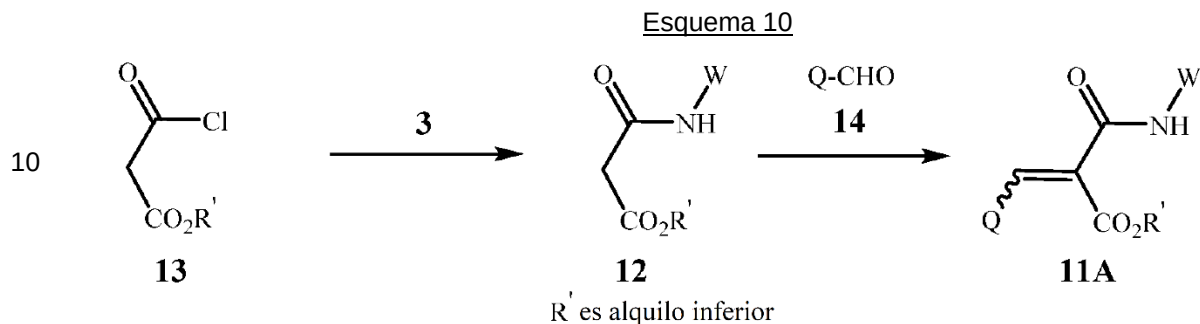


Como se muestra en el Esquema 9, puede prepararse un compuesto de Fórmula **10**, de forma análoga al método del Esquema 5, haciendo reaccionar un nitroalqueno de Fórmula **8** con un compuesto de Fórmula **12**.

Esquema 9

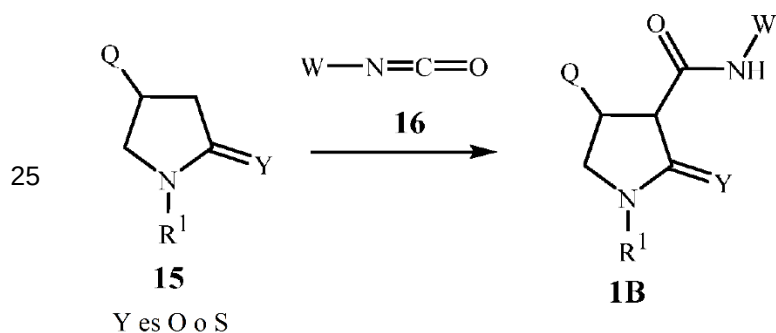


Como se muestra en el Esquema 10, puede prepararse un compuesto de Fórmula **11A** por reacción de la amida malónica de Fórmula **12** con un aldehído de Fórmula **14** mediante métodos conocidos por los expertos en la materia. Como también se muestran en el Esquema 10, las amidas malónicas de Fórmula **12** pueden prepararse fácilmente a partir de cloruros de alquil malonilo inferiores de Fórmula **13** tales como cloruro de metil malonilo y aminas de Fórmula **3** mediante métodos conocidos por los expertos en la materia.



Como se muestra en el Esquema 11, puede producirse un compuesto de Fórmula **1B** por reacción de un compuesto de Fórmula **15** con un isocianato de Fórmula **16** en presencia de una base. Los ejemplos de una base que puede usarse para el presente proceso incluyen los enumerados para el método del Esquema 4. La temperatura de reacción puede seleccionarse entre el intervalo de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ al punto de ebullición del disolvente inerte utilizado. Normalmente, la reacción se realiza a temperaturas que varían de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en disolventes tales como tolueno.

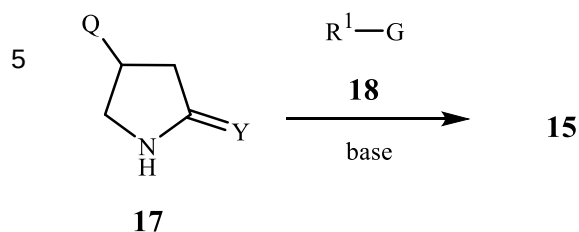
Esquema 11



Como se muestra en el Esquema 12, puede prepararse un compuesto de Fórmula **15** por reacción de un compuesto de Fórmula **17** con los correspondientes electrófilos de Fórmula **18** en presencia de base. En la Fórmula **18**, G indica un grupo saliente, es decir, un nucleófilo. Dependiendo de la selección de R^1 , los electrófilos adecuados para la reacción pueden incluir haluros de alquilo tales como cloruros, bromuros y yoduros, alquilsulfonatos. Las bases adecuadas para la reacción incluyen bases inorgánicas tales como hidróxidos, alcóxidos, carbonatos y fosfatos de metales alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo, litio, sodio, potasio y cesio) y bases orgánicas tales como trietilamina, *N,N*-diisopropilamina y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Una gran diversidad de disolventes son adecuados para la reacción incluyendo, pero sin limitación, tetrahidrofurano, diclorometano, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metilpirrolidinona, acetonitrilo, alcoholes C_2-C_6 y acetona, así como mezclas de estos

disolventes. Esta reacción se realiza a temperaturas que varían de -20 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y normalmente entre 0 y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

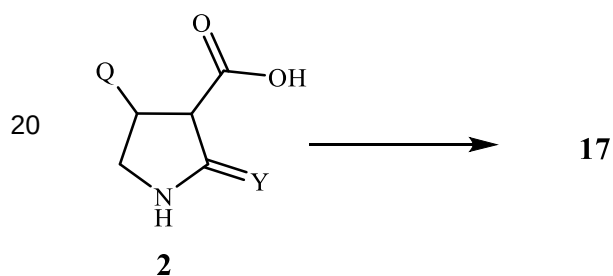
Esquema 12



10 Como se muestra en el Esquema 13, puede prepararse un compuesto de Fórmula 17 por descarboxilación de un ácido de Fórmula 2 mediante métodos conocidos por los expertos en la materia. La descarboxilación se realiza calentando un compuesto de Fórmula 2 en un disolvente, normalmente en presencia de un ácido. Los ácidos adecuados para la reacción incluyen, pero sin limitación, ácido *p*-toluenosulfónico. Es adecuada una gran diversidad de cosolventes para la reacción, incluyendo, pero sin limitación, tolueno, acetato de isopropilo y metil isobutilcetona. La reacción se realiza a temperaturas que

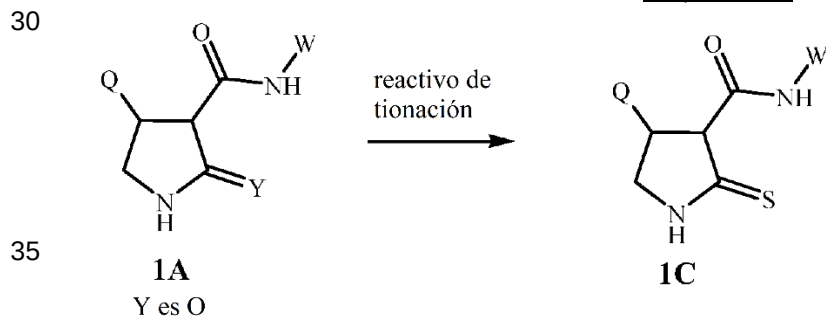
15 varían de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ al punto de ebullición del disolvente, y normalmente de 0 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Esquema 13



25 Como se muestra en el Esquema 14, puede prepararse un compuesto de Fórmula 1C (es decir, un compuesto de Fórmula 1 en donde R^1 es H, e Y es S) haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 1A con al menos un equivalente de un reactivo de tionación tal como reactivo de Lawesson, decasulfuro de tetrafósforo o pentasulfuro de difósforo en un disolvente tal como tetrahidrofurano o tolueno. Normalmente, la reacción se realiza a temperaturas que varían de 0 a $115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

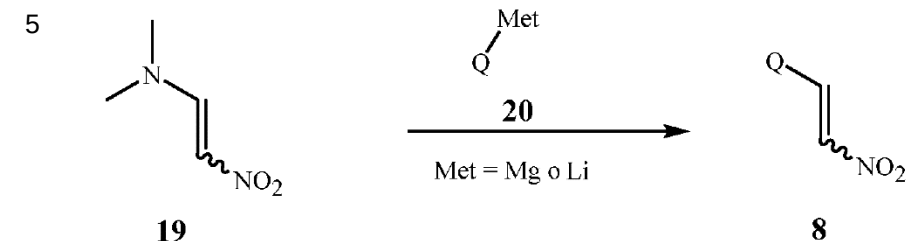
Esquema 14



Los compuestos de Fórmula 8 también pueden prepararse a partir de la reacción de nitroenaminas de Fórmula 19 con reactivos de Grignard o litio de Fórmula 20 como se detalla en el Esquema 15. Véase

Severin en *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2966–71 para consultar ejemplos de esta reacción y condiciones. Los reactivos de Grignard y de litio pueden prepararse mediante reacciones de intercambio de metales halógenos en bromuros y yoduros conocidos o disponibles en el mercado.

Esquema 15



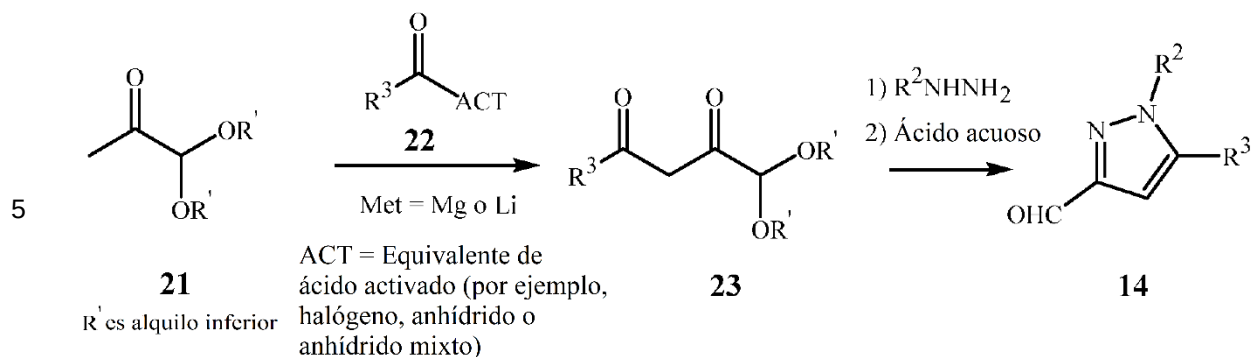
15

Los aldehídos de Fórmula **14** y los haluros (precursores para preparar un compuesto de Fórmula **20**) utilizados como materiales de partida para los compuestos de las Fórmulas **6** y **8** están disponibles en el mercado o son conocidos por los expertos en la materia. Un método útil para la síntesis de compuestos de partida cuando Q es Q-1 y cuando R⁴ es alquilo o haloalquilo se encuentra en *J. Heterocyclic Chem.* **1989**, 26, 895–98. Una revisión de métodos para la síntesis de materiales de partida de pirazol en donde Q es Q-1 o Q-2 se encuentra en *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6984–7034 y las referencias citadas en el mismo. Pueden encontrarse métodos útiles para la síntesis de compuestos de indazol en donde Q es Q-3 en las Solicitudes de Patente Mundiales WO 2011/050245 y WO 2018/177781 y en *Molecules* **2018**, 23(11), 2783 y las referencias citadas en el mismo. Las reacciones de metalización de los pirazoles para funcionalizarlos en las posiciones 3, 4 y 5 se han detallado en la tesis de Christina Despotopoulou, Universidad de Múnich (LMU), 2009 y las referencias citadas en la misma.

20

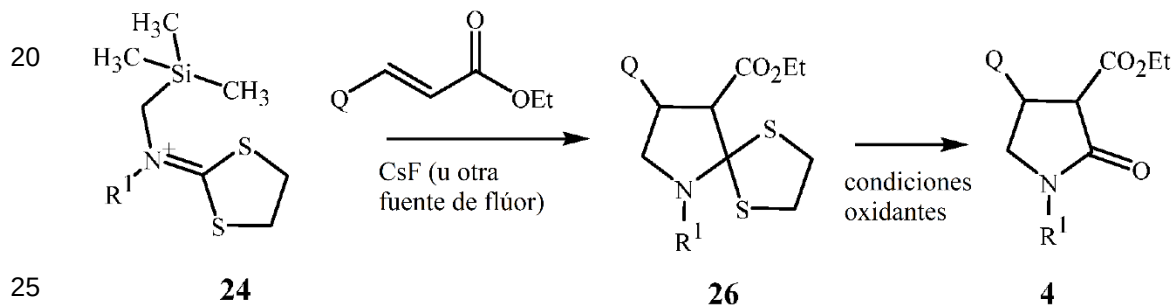
La síntesis de un compuesto de Fórmula **14** en donde Q es Q-1 y R³ es alquilo o haloalquilo se muestra en el Esquema 16. Un compuesto de Fórmula **21** puede hacerse reaccionar con un compuesto de Fórmula **22** en presencia de una base para obtener intermedios de Fórmula **23**. Un compuesto de Fórmula **23** puede ciclarse, a su vez, por reacción con alquilhidrazinas para formar pirazolininas (cuando R³ es haloalquilo) y pirazoles (cuando R³ es alquilo) que pueden hidrolizarse y deshidratarse en una sola etapa usando ácido acuoso para proporcionar compuestos de Fórmula **14** en donde Q es Q-1. La base utilizada en la ciclación puede ser, pero sin limitación, hidróxidos alcalinos y alcóxidos inferiores tales como metóxido de sodio, terc-butóxido de potasio y sodio, hidruros alcalinos tales como hidruro de sodio, hexametildisilazida de sodio, hexametildisilazida de potasio y hexametildisilazida de litio. Son adecuados ácidos acuosos, tales como, pero sin limitación, los ácidos clorhídrico, sulfúrico, acético y trifluoroacético para la etapa de hidrólisis/deshidratación.

Esquema 16



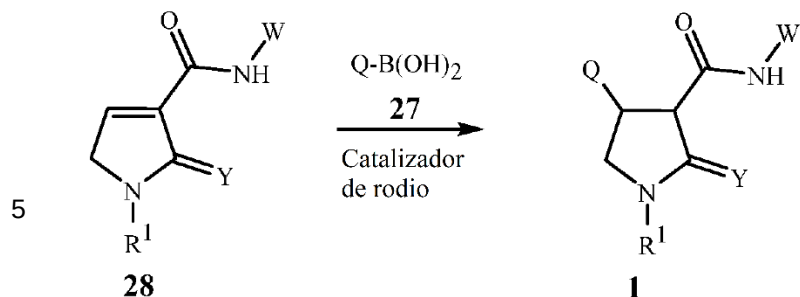
En el Esquema 17 se muestra una vía alternativa para la síntesis de un compuesto de Fórmula 4. La cicloadición de compuestos de Fórmula 24 con acrilatos de Fórmula 25 conduce al sistema de anillos de pirrolidinona con un tiocarbonilo protegido (por ejemplo, un compuesto de Fórmula 26). El tiocarbonilo puede hidrolizarse al carbonilo en condiciones de oxidación con reactivos tales como oxona y peróxido de hidrógeno. Véase Fishwick, *Tet. Lett.* **1995**, 36, 9409–9412 y documentos citados tales como *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3533–3544 para consultar las condiciones para realizar estas cicloadiciones y métodos para sintetizar un compuesto de Fórmula 24. Los acrilatos de Fórmula 25 pueden prepararse fácilmente por reacciones de Wittig o Horner-Emmons Wadsworth de aldehídos de Fórmula 14 o por reacciones de Heck de los materiales halogenados correspondientes.

Esquema 17



Se muestra otro método útil para la síntesis de un compuesto de Fórmula 1 en el Esquema 18. La adición catalizada por rodio de ácidos borónicos de Fórmula 27 a pirrolidinonas insaturadas de Fórmula 28 conduce directamente a un compuesto de Fórmula 1 en presencia de un catalizador de rodio (Reacción de Hayashi). Frost et al. proporcionan una gran diversidad de condiciones y catalizadores para realizar las reacciones de Hayashi en *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2093–2105 y las referencias del mismo. Este artículo de revisión también describe condiciones para proporcionar productos enantioméricamente puros. Las pirrolidinonas insaturadas de Fórmula 28 pueden prepararse a partir de pirrolidinonas saturadas bien conocidas por muchos tipos de condiciones de deshidrogenación, por ejemplo, eliminación de fenilselenida.

Esquema 18



Un experto en la materia reconocerá que pueden convertirse diversos grupos funcionales en otros para proporcionar diferentes compuestos de Fórmula 1. Para consultar un recurso valioso que ilustra la interconversión de grupos funcionales de una manera simple y directa, véase Larock, R. C., *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations*, 2a Ed., Wiley-VCH, Nueva York, 1999. Por ejemplo, los intermedios para la preparación de compuestos de Fórmula 1 pueden contener grupos nitro aromáticos, que pueden reducirse a grupos amino, y después pueden convertirse a través de reacciones bien conocidas en la técnica, tales como la reacción de Sandmeyer, en diversos haluros, proporcionando compuestos de Fórmula 1. En muchos casos, las reacciones anteriores también pueden realizarse en orden alternativo.

Se reconoce que algunos reactivos y condiciones de reacción descritos anteriormente para la preparación de compuestos de Fórmula 1 pueden no ser compatibles con determinadas funcionalidades presentes en los intermedios. En estos casos, la incorporación de secuencias de protección/desprotección o de interconversiones de grupos funcionales en la síntesis ayudará a obtener los productos deseados. El uso y la elección de los grupos protectores serán evidentes para un experto en síntesis química (véase, por ejemplo, Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2a ed.; Wiley: Nueva York, 1991). Un experto en la materia reconocerá que, en algunos casos, después de la introducción de un reactivo dado como se representa en cualquier esquema individual, puede ser necesario realizar etapas de síntesis habituales adicionales no descritas en detalle para completar la síntesis de compuestos de Fórmula 1. Un experto en la materia también reconocerá que puede ser necesario realizar una combinación de las etapas ilustradas en los esquemas anteriores en un orden distinto al implicado por el particular presentado para preparar los compuestos de Fórmula 1.

Un experto en la materia también reconocerá que los compuestos de Fórmula 1 y los intermedios descritos en el presente documento pueden someterse a diversas reacciones electrófilas, nucleófilas, radicalarias, organometálicas, de oxidación y de reducción para añadir sustituyentes o modificar sustituyentes existentes.

Sin más detalles, se cree que un experto en la materia que use la descripción anterior puede utilizar la presente invención en toda su extensión. Los siguientes Ejemplos no limitantes son ilustrativos de la invención. Las etapas en los siguientes Ejemplos ilustran un procedimiento para cada etapa en una transformación de síntesis global y el material de partida para cada etapa puede no haberse preparado necesariamente mediante una ejecución preparativa particular cuyo procedimiento se describe en otros Ejemplos o Etapas. Los porcentajes se expresan en peso, excepto para las mezclas de disolventes

cromatográficos o cuando se indique otra cosa. Las partes y los porcentajes para las mezclas de disolventes cromatográficos son en volumen, a menos que se indique otra cosa. Los espectros de ^1H RMN se publican en ppm a partir del tetrametilsilano; "s" significa singulete, "d" significa doblete, "t" significa triplete, "c" significa cuarteto, "m" significa multiplete, "dd" significa doblete de dobletes, "a" significa ancho y "s a" significa singulete ancho. Los espectros de masas (MS) se publican como el peso molecular del ion precursor de mayor abundancia isotópica ($M+1$) formado por la adición de H^+ (peso molecular de 1) a la molécula, o ($M-1$) formado por la pérdida de H^+ (peso molecular de 1) de la molécula, observado mediante el uso de cromatografía líquida acoplada a un espectrómetro de masas (LCMS) usando la ionización química a presión atmosférica (AP+) donde "uma" significa unidades de masa atómica unificada.

10 EJEMPLO DE SÍNTESIS 1

Preparación de (3*S*,4*R*)-*N*-(2,3-difluorofenil)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxamida (Compuesto 13)

Etapas A: Preparación de 4,4-dietoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona

15 A una solución de ortoacetato de tritilo (450 g, 2.77 mol) y piridina (550 g, 6.9 mol) en diclorometano (3500 ml) a 0 °C se le añadió anhídrido trifluoroacético (1135 g, 5.54 mol) gota a gota. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche, después se inactivó con una solución saturada fría de NaHCO_3 y después se lavó con agua. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio, se concentró a presión reducida y se secó al vacío para obtener el compuesto del título en forma de un aceite (500 g, 85 %).

20 ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 4.94 (s, 1H), 4.37 (c, 2H), 4.15 (c, 2H), 1.46 (t, 3H), 1.42 (t, 3H). LC-MS (ESI) m/z 213 ($M + \text{H}$) $^+$.

Etapas B: Preparación de (3*E*)-4-amino-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona

25 A una solución de 4,4-dietoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona (es decir, el producto obtenido en la Etapa A, 500 g, 2.35 mol) en acetonitrilo (2500 ml) a temperatura ambiente se le añadió gota a gota una solución al 28 % de NH_4OH en agua (500 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El disolvente se retiró a presión reducida y se añadió diclorometano, después se lavó con agua. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró a presión reducida para obtener el compuesto del título en forma de un sólido (325 g, 75 %).

30 ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 9.79 (a, 1H), 5.66 a, 1H), 5.13 (s, 1H), 4.15 (c, 2H), 1.38 (t, 3H). LC-MS (ESI) m/z 184 ($M + \text{H}$) $^+$.

Etapas C: Preparación de 1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-amina

35 A una suspensión de (3*E*)-4-amino-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona (es decir, el producto obtenido en la Etapa B, 325 g, 1.76 mol) y sulfato de metilhidrazina (1:1, 299 g, 2.11 mol) en etanol (1500 ml) se le añadió trietilamina (285 g, 2.8 mol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó y se agitó a 95 °C durante 7 h. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida y el residuo resultante se diluyó con agua y se hizo básico con solución de NaHCO_3 y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron a presión reducida. El producto en bruto resultante se purificó mediante cromatografía en gel de sílice eluyendo con acetato de etilo del 5

al 25 %/hexano como eluyentes para obtener el compuesto del título en forma de un sólido de color pardo poco fundente (75 g, 25 %).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 5.94 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.67 (a, 2H). LC-MS (ESI) m/z 166 ($M + H$) $^+$.

Etapla D: Preparación de 3-yodo-1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol

5 A una solución de 1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-amina (75 g, 0.454 mol) en ácido clorhídrico (concentrado, 750 ml) se le añadió gota a gota una solución de nitrito de sodio (38 g, 0.545 mol) disuelto en agua (50 ml) a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se agitó a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min y después se añadió gota a gota una solución de yoduro de potasio (162 g, 0.98 mol) en agua (200 ml) a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. La masa de reacción se llevó lentamente a temperatura ambiente durante más de 1 h. La mezcla de reacción se diluyó con agua y diclorometano. Se añadió una solución saturada de tiosulfato de sodio que dio como resultado una solución transparente. La capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró a presión reducida. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en gel de sílice eluyendo con acetato de etilo del 5 al 10 % en hexanos para proporcionar el compuesto del título en forma de un líquido de color amarillo claro (70 g, 55 %).

15 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 4.01 (d, $J=0.61\text{ Hz}$, 3H) 6.76 (s, 1H). LC-MS (ESI) m/z 277 ($M + H$) $^+$.

Etapla E: Preparación de 1-metil-3-[(1*E*)-2-nitroetenil]-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol

20 El complejo de cloruro de isopropilmagnesio-cloruro de litio (solución 1.3 M en tetrahidrofurano, 293 ml, 0.382 mmol) se añadió gota a gota a 3-yodo-1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol (es decir, el producto de la Etapa D, 70 g, 0.254 mol) en tetrahidrofurano (700 ml) a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y la mezcla se agitó durante 2 h a la misma temperatura. Se añadió una solución de 1-(dimetilamino)-2-nitroetileno (44.5 g, 0.382 mol) en tetrahidrofurano (200 ml) y la reacción se calentó lentamente hasta la temperatura ambiente durante 1 h. La reacción se interrumpió cuidadosamente con ácido clorhídrico acuoso (2 M), después se agitó durante 1 h y se extrajo con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron sobre gel de sílice para su purificación mediante cromatografía en gel de sílice eluyendo con acetato de etilo al 10 %/éter de petróleo para proporcionar el compuesto del título en forma de un aceite de color amarillo (35 g, 62 %).

25 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.89 (d, $J = 13.7\text{ Hz}$, 1H), 7.63 (d, $J = 13.7\text{ Hz}$, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.05 (d, $J = 0.6\text{ Hz}$, 3H). LC-MS (ESI) m/z 222 ($M + H$) $^+$.

Etapla F: Preparación de 2-[(1*S*)-1-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-nitroetil]propanodioato de 1,3-dietilo

30 A una solución de 1-metil-3-[(1*E*)-2-nitroetenil]-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol (es decir, el producto obtenido en la Etapa E, 35 g, 0.158 mol) en tolueno (100 ml) se le añadió malonato de dietilo (32.8 g 0.205 mol) seguido de bis[(1*R*,2*R*)-N1,N2-Bis(fenilmetil)-1,2-ciclohexanodiamina-N1,N2]dibromo-(OC-6-12)-2 (0.02 eq, 2.5 g, 3.16 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. La mezcla de reacción después se concentró a presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna eluyendo con acetato de etilo al 25 %/éter de petróleo para obtener el compuesto del título en forma de un aceite de color amarillo rosado pálido (55 g, 92 %).

35 ^1H RMN: (400 MHz, CDCl_3) δ 6.53 (s, 1H), 5.01 (dd, 1H), 4.88 (dd, $J = 4.3, 13.9\text{ Hz}$, 1H), 4.35 (dd, $J = 4.4,$

7.7, 9.0 Hz, 1H), 4.22 (c, 2H), 4.16 (c, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.89 (d, 1H), 1.26 (t, 3H), 1.20 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). LC-MS (ESI) m/z 382 ($M + H$)⁺.

Etapa G: Preparación de (3*R*,4*R*)-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxilato de etilo

5 A una solución de 2-[(1*S*)-1-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-nitroetil]propanodioato de 1,3-dietilo (es decir, el producto obtenido en la Etapa F, 55 g, 21.9 mmol) en etanol (500 ml) a 0–5 °C (baño de hielo) en nitrógeno se le añadió hexahidrato de cloruro de níquel(II) (5.45 g, 22.9 mmol). Después, se añadió borohidruro de sodio (2.5 g, 65.7 mmol) por partes (con efervescencia) a la solución de color azul verdoso pálido. La mezcla de reacción se volvió de color negro en cuanto se añadió la primera porción de
10 borohidruro de sodio. Después de 30 min se retiró el enfriamiento y se dejó que la mezcla de reacción se calentara a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante otras 3 h. La mezcla de reacción se enfrió a aproximadamente 5–10 °C en un baño de agua helada y se inactivó lentamente con una solución de NH₄Cl. La mezcla se diluyó con acetato de etilo (2000 ml) y se filtró a través de un lecho de auxiliar de filtración de tierra de diatomeas Celite®, lavando a través con porciones de agua
15 y acetato de etilo. La capa orgánica se separó, se lavó con agua, solución de salmuera saturada, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna eluyendo con acetato de etilo al 50 %/éter de petróleo para obtener el compuesto del título en forma de un aceite de color amarillo (23 g, 52 %).

¹H RMN: (400 MHz, CDCl₃) δ 6.91 (s a, 1H), 6.47 (s, 1H), 4.28 (c, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.14 (c, 1H), 3.94 (d, 3H), 3.80 (d, $J = 1.0$, 9.0 Hz, 1H), 3.63 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 3.52 (dd, $J = 8.2$, 9.5 Hz, 1H), 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). LC-MS (ESI) m/z 306 ($M + H$)⁺.

Etapa H: Preparación de ácido (3*R*,4*R*)-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxílico

25 A una solución de (3*R*,4*R*)-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxilato de etilo (es decir, el producto obtenido en la Etapa G, 20 g, 65.5 mmol) en una mezcla de metanol y tetrahidrofurano (1:1, 150 ml) se le añadió hidróxido de litio (3.73 g, 98.3 mmol) en 50 ml de agua a 0 °C. Después, la masa de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, se diluyó con agua y se lavó con metil terc-butil éter. La capa acuosa se acidificó con ácido clorhídrico acuoso (1.5 N) y se extrajo con acetato de etilo. La capa de acetato de etilo se lavó con solución de salmuera saturada, se secó sobre
30 sulfato de sodio y se concentró a presión reducida para proporcionar el compuesto del título en forma de un líquido de color amarillo pálido de 14 g (77 %).

¹H RMN: (400 MHz, CDCl₃) δ 6.59 (s, 1H), 4.09 (c, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.85–3.77 (m, 1H), 3.72 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 3.66–3.58 (m, 1H). LC-MS (ESI) m/z 278 ($M + H$)⁺.

35 Etapa I: Preparación de ácido (3*R*,4*R*)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxílico

Una solución de ácido (3*R*,4*R*)-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxílico (es decir, el producto obtenido en la Etapa H, 14 g, 50.5 mmol) en tetrahidrofurano seco (75 ml) se añadió a una solución de *terc*-butóxido de potasio (solución 1 M en tetrahidrofurano, 126 ml) en

tetrahidrofurano (75 ml) a 0 °C. Se añadió yodometano (7.2 g, 101 mmol) gota a gota a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, después se diluyó con agua, se acidificó con ácido clorhídrico acuoso (1.5 N) y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con solución de salmuera saturada, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró a presión reducida para proporcionar 10 g del compuesto del título en forma de un líquido de color amarillo pálido (68 %).

¹H RMN: (400 MHz, CDCl₃) δ 6.68 (s, 1H), 3.97 (c, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.76–3.68 (m, 3H), 2.99 (s, 3H). LC-MS (ESI) m/z 292 (M + H)⁺.

Etapa J: Preparación de (3*S*,4*R*)-N-(2,3-difluorofenil)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxamida

A una solución de ácido (3*R*,4*R*)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxílico (10 g, 34.3 mmol) en acetato de etilo (100 ml) se le añadió trietilamina (10.41 g, 103 mmol) a temperatura ambiente. Se añadió T3P (solución al 50 % en acetato de etilo, 32.7 g, 51.5 mmol) gota a gota a 0 °C. La masa de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 12 h y después se lavó con agua, solución de salmuera saturada, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró a presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna eluyendo con acetato de etilo al 50 %/éter de petróleo para proporcionar el compuesto del título en forma de un sólido de color rosa claro (10 g, 68 %).

¹H RMN: (400 MHz, CDCl₃) δ 10.16 (s a, 1H), 8.08–8.01 (m, 1H), 7.02 (ddt, *J* = 2.1, 5.9, 8.3 Hz, 1H), 6.93–6.84 (m, 1H), 6.69 (s, 1H), 4.09 (c, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.78 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.76–3.65 (m, 2H), 2.98 (s, 3H). LC-MS (ESI) m/z 403 (M + H)⁺.

EJEMPLO DE SÍNTESIS 2

Preparación alternativa de (3*S*,4*R*)-N-(2,3-difluorofenil)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxamida (Compuesto 13)

Etapa A: Preparación de 1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-carboxaldehído

Una solución agitada de 1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-metanol (6.7 g) en diclorometano (60 ml) se enfrió con un baño de hielo. Se añadió clorocromato de piridinio (9.6 g) en porciones durante 5 minutos. Se añadió auxiliar de filtración de tierra de diatomeas Celite® (15 g) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2.5 h. La reacción se filtró a través de un tapón de auxiliar de filtración de tierra de diatomeas Celite® y se concentró a presión reducida a 16 °C. El aceite de color negro resultante se recogió en dietil éter y se hizo pasar a través de un tapón de sílice, después se concentró a presión reducida a 16 °C para obtener el compuesto del título en forma de un aceite transparente (4.8 g).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 9.95 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 4.11 (m, 3H).

Preparación alternativa de 1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-carboxaldehído

Etapa A1: Preparación de 5,5,5-trifluoro-4-hidroxi-1,1-dimetoxi-3-penten-2-ona

Una mezcla de metilglioxal 1,1-dimetil acetal (17.7 g) y trifluoroacetato de etilo (27 g) en dietil éter (90 ml) se añadió gota a gota durante 30 minutos a una solución agitada de metóxido de sodio (30 % en peso en metanol, 40 g) en dietil éter (210 ml) con nitrógeno a -5 °C. La reacción se agitó a una temperatura entre -5 °C y 4 °C durante 2 h, y después se vertió en una suspensión agitada de ácido clorhídrico

concentrado (30 ml) y trozos de hielo (150 g). Las capas se separaron y la fase acuosa se extrajo con dietil éter y metil *terc*-butil éter, después los extractos orgánicos combinados se lavaron con solución acuosa saturada de cloruro de amonio, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron a presión reducida para obtener el compuesto del título en forma de un aceite de color naranja claro (30.5 g) que se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3 , enol tautomer) δ 6.33 (s, 1H), 4.82 (s, 1H), 3.43 (s, 6H).

Etapas A2: Preparación de 3-(dimetoximetil)-4,5-dihidro-1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-5-ol

Una solución de metilhidrazina (6.9 g) en metanol (75 ml) se añadió gota a gota durante 15 min a una solución agitada de 5,5,5-trifluoro-4-hidroxi-1,1-dimetoxi-3-penten-2-ona (es decir, el producto de la Etapa A, 30.5 g) en metanol (150 ml) en atmósfera de nitrógeno a -5°C . La mezcla de reacción se agitó a una temperatura entre -5°C y 4°C durante 1 h, después se concentró a presión reducida para obtener un aceite de color naranja (34 g). El aceite se cromatografió sobre gel de sílice, eluyendo con metil *terc*-butil éter al 0–30 % en diclorometano, para proporcionar el compuesto del título en forma de un aceite de color amarillo claro (23.7 g).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 4.92 (s, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.25–3.21 (m, 1H), 2.99 (s, 3H), 2.95–2.92 (m, 1H).

Etapas A3: Preparación de 1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-carboxaldehído

Se añadió ácido clorhídrico concentrado (100 ml) gota a gota durante 10 min a una solución agitada de 3-(dimetoximetil)-4,5-dihidro-1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-5-ol (es decir, el producto de la Etapa A2, 31.1 g) en dietil éter (300 ml) a -36°C . Después, se dejó que la mezcla de reacción se calentara a temperatura ambiente y se agitó vigorosamente durante 2 h. Después, las capas se separaron y la fase acuosa se extrajo dos veces con dietil éter. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con solución acuosa saturada de cloruro de amonio (1 $\times$), se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron a presión reducida por debajo de 25°C para obtener el compuesto del título en forma de un aceite de color amarillo claro (18.9 g).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 9.95 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 4.11 (s a, 3H).

Etapas B: Preparación de 1-metil-3-[(1*E*)-2-nitroetenil]-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol

A una solución agitada de 1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-carboxaldehído (es decir, el producto de la Etapa A o A3, 4.8 g) en metanol (50 ml) se le añadió nitrometano (1.5 ml). La mezcla se enfrió a -5°C y se añadió hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso, 2.3 g) diluido en agua (10 ml) gota a gota durante 15 min, manteniendo la temperatura por debajo de 0°C . Se continuó agitando durante 3 h adicionales entre 0°C y 5°C , y después la mezcla de reacción se vertió en ácido clorhídrico acuoso 1 N (50 ml). La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (3 $\times$ 50 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron a presión reducida para obtener un aceite de color amarillo (5.5 g).

El intermedio obtenido de este modo (5.5 g) se recogió en tolueno (50 ml). La solución se enfrió a -10°C con un baño de hielo seco/acetona y se añadió cloruro de metanosulfonilo (2.0 ml) a través de una

jeringa. Después, se añadió trietilamina (7.3 ml) gota a gota durante 15 min, manteniendo la temperatura a 0 °C o menos. Después, la solución resultante se agitó durante 2 h a la misma temperatura. La mezcla de reacción se vertió en ácido clorhídrico acuoso 1 N (60 ml) y se transfirió a un embudo de separación. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (3 × 50 ml) y después los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron a presión reducida. El material en bruto se cromatografió sobre gel de sílice, eluyendo con un gradiente de acetato de etilo al 0–10 % en hexanos, para obtener el compuesto del título en forma de un aceite de color ámbar (3.2 g).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7.90–7.87 (m, 1H), 7.64–7.62 (m, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.06 (m, 3H).

Etapas C: Preparación de 2-[(1S)-1-[1-metil-5-(trifluorometil)-1H-pirazol-3-il]-2-nitroetil]propanodioato de 1,3-dietilo

A una mezcla agitada de 1-metil-3-[(1E)-2-nitroetenil]-5-(trifluorometil)-1H-pirazol (es decir, el producto de la Etapa B, 3.2 g) y malonato de dietilo (3.3 ml) en tolueno (25 ml) se le añadió bromuro de Ni(II) bis[(R,R)-N,N'-dibencilciclohexano-1,2-diamina] (preparado como se describe en *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9958-9959; 0.232 g). La solución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. Después, los compuestos volátiles se retiraron a presión reducida para obtener el compuesto del título en forma de un aceite de color ámbar (5.7 g) que se usó sin purificación.

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 6.53 (s, 1H), 5.03–4.98 (m, 1H), 4.90–4.86 (m, 1H), 4.37–4.33 (m, 1H), 4.25–4.14 (m, 4H), 3.90–3.88 (m, 4H), 1.28–1.19 (m, 6H).

Etapas D: Preparación de (3R,4R)-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1H-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxilato de etilo

Una mezcla agitada de 2-[(1S)-1-[1-metil-5-(trifluorometil)-1H-pirazol-3-il]-2-nitroetil]propanodioato de 1,3-dietilo (es decir, el producto de la Etapa C, 5.7 g), hexahidrato de cloruro de níquel(II) (3.55 g) y etanol (60 ml) se enfrió en un baño de hielo y se trató con borohidruro de sodio (1.7 g) en porciones durante 10 min. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. Después, se añadieron una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (100 ml) y acetato de etilo (100 ml) y la mezcla se agitó durante 2 h. Las capas se separaron y la capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (2 × 100 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con solución saturada de cloruro de amonio (100 ml) y salmuera (100 ml), se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron a presión reducida para obtener el compuesto del título en forma de un aceite viscoso teñido de color verde (5.2 g) que se usó sin purificación.

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 6.67 (s, 1H), 6.47 (s, 1H), 4.30–4.25 (m, 2H), 4.16–4.10 (m, 1H), 3.94–3.93 (m, 3H), 3.81–3.76 (m, 1H), 3.63–3.61 (m, 1H), 3.54–3.50 (m, 1H), 1.33–1.30 (m, 3H).

Etapas E: Preparación de ácido (3R,4R)-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1H-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxílico

Una mezcla de (3R,4R)-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1H-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxilato de etilo (es decir, el producto de la Etapa D, 5.2 g) e hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso, 4.1 g) en etanol (50 ml) se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. Después, la mezcla de reacción se diluyó con agua (50 ml) y se lavó con dietil éter (2 × 50 ml). La fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico concentrado a

pH 2 y se extrajo con acetato de etilo (3 × 50 ml). Los extractos combinados de acetato de etilo se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron a presión reducida para obtener el compuesto del título en forma de un sólido de color blanco (3.5 g) que se usó sin purificación adicional.

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 6.66 (s, 1H), 6.34 (s a, 1H), 4.08–4.03 (m, 1H), 3.94 (m, 3H), 3.82–3.78 (m, 1H), 3.72–3.67 (m, 2H).

Etapa F: Preparación de ácido (3*R*,4*R*)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxílico

Una solución de ácido (3*R*,4*R*)-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxílico (es decir, el producto de la Etapa E, 3.5 g) en tetrahidrofurano (10 ml) se añadió gota a gota a una suspensión enfriada en baño de hielo de *tert*-butóxido de potasio (1 M en tetrahidrofurano, 30.3 ml), manteniendo la temperatura por debajo de 5 °C durante la adición. La solución espesa resultante se agitó a 0 °C durante 10 min. Se añadió yodometano (1.34 ml) a través de una jeringa y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 h adicionales. El disolvente se retiró a presión reducida y el sólido resultante se recogió con agua (50 ml) y solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (30 ml) y se extrajo con dietil éter (2 × 50 ml). La fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico concentrado a pH 2 y se extrajo con acetato de etilo (3 × 50 ml). Los extractos combinados de acetato de etilo se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron a presión reducida para obtener el compuesto del título en forma de un aceite de color ámbar (3.5 g).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 6.68 (s, 1H), 3.98–3.88 (m, 4H), 3.77–3.67 (m, 3H), 2.99 (m, 3H).

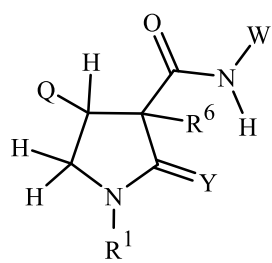
Etapa G: Preparación de (3*S*,4*R*)-*N*-(2,3-difluorofenil)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxamida

Una mezcla de ácido (3*R*,4*R*)-1-metil-4-[1-metil-5-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-3-il]-2-oxo-3-pirrolidincarboxílico (es decir, el producto de la Etapa F, 3.5 g), trietilamina (5 ml) y 2,3-difluoroanilina (1.3 ml) en diclorometano (40 ml), se enfrió con un baño de hielo y después se trató con anhídrido propilfosfónico (50 % en peso en acetato de etilo, 13.0 g). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 h y después se concentró a presión reducida. El material en bruto se cromatografió sobre gel de sílice, eluyendo con un gradiente del 0–50 % de acetato de etilo en hexanos para proporcionar un sólido aceitoso (2.3 g). Después, este material se trituyó con hexanos calientes para obtener el compuesto del título en forma de un sólido de color blanco (2.1 g).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 10.16 (s a, 1H), 8.06–8.03 (m, 1H), 7.03–7.00 (m, 1H), 6.91–6.86 (m, 1H), 6.69 (s, 1H), 4.12–4.06 (m, 1H), 3.94 (m, 3H), 3.79–3.66 (m, 3H), 2.98 (m, 3H).

Mediante los procedimientos descritos en el presente documento, junto con métodos conocidos en la técnica, pueden prepararse los siguientes compuestos de las Tablas 1 a 16. En las Tablas a continuación se usan las siguientes abreviaturas: *i* significa iso, Me significa metilo, Et significa etilo, Pr significa propilo, *i*-Pr significa isopropilo, Ph significa fenilo, OMe significa metoxi, OEt significa etoxi, SMe significa metiltio, S(O)Me significa metilsulfinilo y S(O)₂Me significa metilsulfonilo.

TABLA 1

**1**

R^1 es Me, R^6 es H, W es Ph(2-F); Y es O; y Q es;

	pirazol-3-il(1-Me, 5-CF ₃)	pirazol-3-il(1-Me, 5-I)
	pirazol-3-ilo (1-Et, 5-CF ₃)	pirazol-3-il(1-Et, 5-Cl)
	pirazol-3-il(1- <i>i</i> -Pr, 5-CF ₃)	pirazol-3-il(1-CH ₂ CF ₃ , 5-Cl)
	pirazol-3-il(1-CH ₂ CF ₃ , 5-CF ₃)	pirazol-3-il(1-Me, 4,5-di-Cl)
5	pirazol-3-il(1-CHF ₂ , 5-CF ₃)	pirazol-4-il(1-Me, 5-CF ₃)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-CF ₂ CF ₃)	pirazol-4-il(1,5-dimetilo)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-CH ₂ CF ₃)	pirazol-4-il(1-Me, 5-OCF ₂ H)
	pirazol-3-il(1-Me, 4-Cl, 5-CF ₃)	pirazol-4-il(1,5-dimetilo, 3-Cl)
	pirazol-3-il(1-Me, 4-Br, 5-CF ₃)	indazol-3-il(1-Me)
10	pirazol-3-il(1-Me, 4-Me, 5-CF ₃)	indazol-3-il(1-Et)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-OCF ₂ H)	indazol-3-il(1- <i>i</i> -Pr)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-OCF ₃)	indazol-3-il(1-CF ₂ H)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-OCF ₂ CF ₂ H)	indazol-3-il(1-CH ₂ CF ₃)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-OCH ₂ CF ₃)	indazol-3-il(1-Me, 4-F)
15	pirazol-3-il(1-Me, 4-Cl, 5-OCF ₂ H)	indazol-3-il(1-Me, 4-Cl)
	pirazol-3-il(1-Me, 4-Br, 5-OCF ₂ H)	indazol-3-il(1-Me, 4-Br)
	pirazol-3-il(1,5-dimetilo)	indazol-3-il(1-Me, 5-F)
	pirazol-3-ilo (1,5-dimetil-4-Cl)	indazol-3-il(1-Me, 5-Cl)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-Et)	indazol-3-il(1-Me, 6-F)
20	pirazol-3-il(1-Me, 5- <i>i</i> -Pr)	indazol-3-il(1-Me, 6-Cl)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-OMe)	indazol-3-il(1-Me, 7-F)
	pirazol-3-il(1-Me, 4-Cl, 5-OMe)	indazol-3-il(1-Me, 7-Cl)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-OEt)	indazol-3-il(1-Me, 4,7-di-Fl)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-O- <i>i</i> -Pr)	indazol-3-il(1-Me, 4,7-di-Cl)
25	pirazol-3-il(1-Me, 5-Cl)	indazol-3-il(1-Me, 4,6-di-F)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-F)	indazol-3-il(1-Me, 5,6-di-Cl)
	pirazol-3-il(1-Me, 5-Br)	

La Tabla 2 se construye de la misma manera que la Tabla 1, excepto por que el Encabezado de Fila "R¹ es Me, R⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-F); y Q es" se reemplaza por el Encabezamiento de Fila enumerado para la Tabla 2 a continuación (es decir, W es Ph(2,3-di-F); y Q es"). Por lo tanto, la primera entrada en la Tabla 2 es un compuesto de Fórmula 1 en donde R¹ es Me, R⁶ es H, Y es O, W es Ph(2,3-di-F); Q es pirazol-3-il(1-Me, 5-CF₃). Las Tablas 3 a 16 están construidas de forma similar.

	Tabla	Encabezamiento de fila
	2	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2,3-di-F); y Q es
30	3	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2,4-di-F); y Q es
	4	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2,3,4-tri-F); y Q es
	5	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-CF ₃); y Q es
35	6	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-Me); y Q es

5	7	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-NO ₂); y Q es
	8	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-Cl); y Q es
	9	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-SO ₂ Me); y Q es
	10	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-F,3-Cl); y Q es
	11	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-SOMe); y Q es
10	12	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-SMe); y Q es
	13	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es Ph(2-Me,3-F); y Q es
	14	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es 3-Piridinil(2,6-di-F); y Q es
	15	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es 3-Piridinil(2-F); y Q es
	16	R ¹ es Me, R ⁶ es H, Y es O, W es 2-Piridinil(6-F); y Q es

Un compuesto de la presente invención se usará generalmente como principio activo herbicida en una composición, es decir, formulación, con al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos, que sirve como vehículo. Los ingredientes de la formulación o composición se seleccionan para que sean coherentes con las propiedades físicas del principio activo, el modo de aplicación y los factores ambientales, tales como el tipo, la humedad y la temperatura del suelo.

Las formulaciones útiles incluyen composiciones tanto líquidas como sólidas. Las composiciones líquidas incluyen soluciones (incluyendo concentrados emulsionables), suspensiones, emulsiones (incluyendo microemulsiones, emulsiones de aceite en agua, concentrados fluidos y/o suspoemulsiones) y similares, que opcionalmente pueden espesarse para formar geles. Los tipos generales de composiciones líquidas acuosas son el concentrado soluble, el concentrado en suspensión, la suspensión en cápsula, la emulsión concentrada, la microemulsión, la emulsión de aceite en agua, el concentrado fluido y la suspoemulsión. Los tipos generales de composiciones líquidas no acuosas son el concentrado emulsionable, el concentrado microemulsionable, el concentrado dispersable y la dispersión en aceite.

Los tipos generales de composiciones sólidas son polvos finos, polvos, gránulos, microgránulos, pastillas, comprimidos, películas rellenas (incluyendo recubrimientos de semillas) y similares, que pueden ser dispersables en agua ("humectables") o hidrosolubles. Las películas y los recubrimientos formados a partir de soluciones formadoras de películas o suspensiones fluidas son particularmente útiles para el tratamiento de semillas. El principio activo puede estar (micro)encapsulado y además conformado en una suspensión o formulación sólida; como alternativa, toda la formulación del principio activo puede estar encapsulada (o "sobrerrecubierta"). La encapsulación puede controlar o retrasar la liberación del principio activo. Un gránulo emulsionable combina las ventajas tanto de una formulación concentrada emulsionable como de una formulación granular seca. Las composiciones de concentración elevada se usan principalmente como intermedios para su formulación adicional.

Las formulaciones pulverizables normalmente se extienden en un medio adecuado antes de la pulverización. Dichas formulaciones líquidas y sólidas se formulan para que se diluyan fácilmente en el medio de pulverización, por lo general agua, pero ocasionalmente otro medio adecuado como un hidrocarburo aromático o parafínico o aceite vegetal. Los volúmenes de pulverización pueden variar de

aproximadamente uno a varios miles de litros por hectárea, pero más normalmente están en el intervalo de aproximadamente diez a varios cientos de litros por hectárea. Las formulaciones pulverizables pueden mezclarse en tanque con agua u otro medio adecuado para el tratamiento foliar mediante aplicación aérea o terrestre, o para su aplicación en el medio de crecimiento de la planta. Las formulaciones líquidas y secas pueden dosificarse directamente en los sistemas de riego por goteo o dosificarse en el surco durante la plantación.

Las formulaciones contendrán normalmente cantidades eficaces de principio activo, diluyente y tensioactivo dentro de los siguientes intervalos aproximados que suman hasta el 100 por ciento en peso.

Porcentaje en peso			
10	<u>Principio</u>		
	<u>activo</u>	<u>Diluyente</u>	<u>Tensioactivo</u>
15	Gránulos, comprimidos y polvos dispersables en agua e hidrosolubles	0.001–90	0–99.999
	Dispersiones, suspensiones, emulsiones y soluciones en aceite (incluyendo concentrados emulsionables)	1–50	40–99
	Polvos finos	1–25	70–99
	Gránulos y Microgránulos	0.001–99	5–99.999
	Composiciones de concentración elevada	90–99	0–10
20			0–15
			0–50
25			0–5
			0–15
30			0–2

Los diluyentes sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas tales como bentonita, montmorillonita, atapulgita y caolín, yeso, celulosa, dióxido de titanio, óxido de cinc, almidón, dextrina, azúcares (por ejemplo, lactosa, sacarosa), sílice, talco, mica, tierra de diatomeas, urea, carbonato de calcio, carbonato y bicarbonato de sodio y sulfato de sodio. Se describen diluyentes sólidos típicos en Watkins et al., *Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers*, 2a Ed., Dorland Books, Caldwell, Nueva Jersey.

Los diluyentes líquidos incluyen, por ejemplo, agua, *N,N*-dimetilalcanamidas (por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida), limoneno, sulfóxido de dimetilo, *N*-alquilpirrolidonas (por ejemplo, *N*-metilpirrolidinona), alquilfosfatos (por ejemplo, fosfato de trietilo), etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, carbonato de propileno, carbonato de butileno, parafinas (por ejemplo, aceites minerales blancos, parafinas normales, isoparafinas), alquilbencenos, alquilnaftalenos, glicerina, triacetato de glicerol, sorbitol, hidrocarburos aromáticos, alifáticos desaromatizados, alquilbencenos, alquilnaftalenos, cetonas tales como ciclohexanona, 2-heptanona, isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, acetatos tales como acetato de isoamilo, acetato de hexilo, acetato de heptilo, acetato de octilo, acetato de nonilo, acetato de tridecilo y acetato de isobornilo, otros ésteres tales como ésteres alquilados de lactato, ésteres dibásicos, benzoatos de alquilo y arilo y γ -butirolactona, y alcoholes, que pueden ser lineales, ramificados, saturados o insaturados, tales como metanol, etanol, *n*-propanol, alcohol isopropílico, *n*-butanol, alcohol isobutílico, *n*-hexanol 2-etilhexanol, *n*-octanol, decanol, alcohol isodecílico, isooctadecanol, alcohol cetílico, alcohol laurílico, alcohol tridecílico, alcohol oleílico, ciclohexanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, alcohol diacetona, cresol y alcohol bencílico. Los diluyentes líquidos también incluyen ésteres de glicerina de ácidos grasos

saturados e insaturados (normalmente

C₆–C₂₂), tales como aceites de semillas y frutos vegetales (por ejemplo, aceites de oliva, ricino, linaza, sésamo, maíz, cacahuete, girasol, semilla de uva, cártamo, semilla de algodón, soja, colza, coco y palmiste), grasas de origen animal (por ejemplo, sebo de vacuno, sebo de cerdo, manteca de cerdo, aceite de hígado de bacalao, aceite de pescado) y mezclas de los mismos. Los diluyentes líquidos también incluyen ácidos grasos alquilados (por ejemplo, metilados, etilados, butilados) en donde los ácidos grasos pueden obtenerse por hidrólisis de ésteres de glicerol de fuentes vegetales y animales, y pueden purificarse por destilación. Se describen diluyentes líquidos típicos en Marsden, *Solvents Guide*, 2a Ed., Interscience, Nueva York, 1950.

Las composiciones sólidas y líquidas de la presente invención con frecuencia incluyen uno o más tensioactivos. Cuando se añaden a un líquido, los tensioactivos (también conocidos como "agentes surfactantes") generalmente modifican, y con mucha más frecuencia reducen, la tensión superficial del líquido. Dependiendo de la naturaleza de los grupos hidrófilos y lipófilos en una molécula de tensioactivo, los tensioactivos pueden ser útiles como agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes o agentes antiespumantes.

Los tensioactivos pueden clasificarse como no iónicos, aniónicos o catiónicos. Los tensioactivos no iónicos útiles para las presentes composiciones incluyen, pero sin limitación: alcoxilatos de alcohol, tales como alcoxilatos de alcohol a base de alcoholes naturales y sintéticos (que pueden ser ramificados o lineales) y preparados a partir de los alcoholes y óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos; etoxilatos de amina, alcanolamidas y alcanolamidas etoxiladas; triglicéridos alcoxilados, tales como los aceites de soja, ricino y colza etoxilados; alcoxilatos de alquilfenol, tales como etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de nonilfenol, etoxilatos de dinonilfenol y etoxilatos de dodecilfenol (preparados a partir de los fenoles y óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos); polímeros de bloque preparados a partir de óxido de etileno u óxido de propileno y polímeros de bloque inversos en los que los bloques terminales se preparan a partir de óxido de propileno; ácidos grasos etoxilados; ésteres y aceites grasos etoxilados; ésteres metílicos etoxilados; tristirilfenol etoxilado (incluyendo los preparados a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos); ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol, derivados a base de lanolina, ésteres de polietoxilato tales como ésteres de ácidos grasos de sorbitano polietoxilados, ésteres de ácidos grasos de sorbitol polietoxilados y ésteres de ácidos grasos de glicerol polietoxilados; otros derivados de sorbitano tales como ésteres de sorbitano; tensioactivos poliméricos tales como copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque, resinas alquídicas de peg (polietilenglicol), polímeros de injerto o peine y polímeros en estrella; polietilenglicoles (peg); ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol; tensioactivos a base de silicona; y derivados de azúcar tales como ésteres de sacarosa, poliglicósidos de alquilo y polisacáridos de alquilo.

Los tensioactivos aniónicos útiles incluyen, pero sin limitación: ácidos alcaril sulfónicos y sus sales; alcohol carboxilado o etoxilatos de alquilfenol; derivados de sulfonato de difenilo; lignina y derivados de lignina, tales como lignosulfonatos; ácidos maleico o succínico o sus anhídridos; sulfonatos de olefina; ésteres de fosfato tales como ésteres de fosfato de alcoxilatos de alcohol, ésteres de fosfato de alcoxilatos

de alquilfenol y ésteres de fosfato de etoxilatos de estirilfenol; tensioactivos a base de proteínas; derivados de sarcosina; sulfato de éter de estirilfenol; sulfatos y sulfonatos de aceites y ácidos grasos; sulfatos y sulfonatos de alquilfenoles etoxilados; sulfatos de alcoholes; sulfatos de alcoholes etoxilados; sulfonatos de aminas y amidas tales como *N,N*-alquiltauratos; sulfonatos de benceno, cumeno, tolueno, xileno y dodecilo y tridecibencenos; sulfonatos de naftalenos condensados; sulfonatos de naftaleno y alquilnaftaleno; sulfonatos de petróleo fraccionado; sulfosuccinamatos; y sulfosuccinatos y sus derivados tales como sales de sulfosuccinato de dialquilo.

Los tensioactivos catiónicos útiles incluyen, pero sin limitación: amidas y amidas etoxiladas; aminas tales como *N*-alquil propanodiaminas, tripropilentriaminas y dipropilentetraminas, y aminas etoxiladas, diaminas etoxiladas y aminas propoxiladas (preparadas a partir de las aminas y óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos); sales de amina tales como acetatos de aminas y sales de diamina; sales de amonio cuaternario tales como sales cuaternarias, sales cuaternarias etoxiladas y sales dicuaternarias; y óxidos de amina tales como óxidos de alquildimetilamina y óxidos de bis-(2-hidroxietil)-alquilamina.

También son útiles para las presentes composiciones las mezclas de tensioactivos no iónicos y aniónicos o las mezclas de tensioactivos no iónicos y catiónicos. Los tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos y sus usos recomendados se desvelan en una diversidad de referencias publicadas incluyendo *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, ediciones anuales americana e internacionales publicadas por McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; Sisely y Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., Nueva York, 1964; y A. S. Davidson y B. Milwidsqui, *Synthetic Detergents*, Séptima Edición, John Wiley and Sons, Nueva York, 1987.

Las composiciones de la presente invención también pueden contener auxiliares y aditivos de formulación, conocidos por los expertos en la materia como auxiliares de formulación (algunos de los cuales pueden considerarse que también actúan como diluyentes sólidos, diluyentes líquidos o tensioactivos). Dichos auxiliares y aditivos de formulación pueden controlar: el pH (tampones), la formación de espuma durante el procesamiento (antiespumantes tales como poliorganosiloxanos), la sedimentación de los principios activos (agentes de suspensión), la viscosidad (espesantes tixotrópicos), el crecimiento microbiano en contenedor (antimicrobianos), la congelación del producto (anticongelantes), el color (colorantes/dispersión de pigmentos), el lavado (formadores de película o adhesivos), la evaporación (retardantes de la evaporación) y otros atributos de la formulación. Los formadores de película incluyen, por ejemplo, acetatos de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo, copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, alcoholes polivinílicos, copolímeros de alcohol polivinílico y ceras. Los ejemplos de auxiliares y aditivos de formulación incluyen los enumerados en el volumen 2 de *McCutcheon: Functional Materials*, ediciones anuales internacionales y norteamericanas publicadas por McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; y Publicación PCT WO 03/024222.

El compuesto de Fórmula 1 y cualquier otro principio activo se incorporan normalmente en las presentes composiciones disolviendo el principio activo en un disolvente o moliendo en un diluyente líquido o seco. Las soluciones, incluyendo los concentrados emulsionables, pueden prepararse simplemente

mezclando los ingredientes. Si el disolvente de una composición líquida destinada a su uso como un concentrado emulsionable es inmiscible en agua, normalmente se añade un emulsionante para emulsionar el disolvente que contiene el principio activo tras diluirlo con agua. Las suspensiones de principios activos, con diámetros de partícula de hasta 2,000 μm pueden molerse en húmedo usando molinos de medios para obtener partículas con diámetros promedio inferiores a 3 μm . Las suspensiones acuosas pueden convertirse en concentrados de suspensión acabados (véase, por ejemplo, el documento U.S. 3,060,084) o procesarse adicionalmente mediante secado por pulverización para formar gránulos dispersables en agua. Las formulaciones secas por lo general requieren procesos de molienda en seco, que producen diámetros promedio de partículas en el intervalo de 2 a 10 μm . Los polvos finos y polvos pueden prepararse mezclando y, por lo general, moliendo (tal como con un molino de martillos o un molino de energía fluida). Los gránulos y los microgránulos pueden prepararse pulverizando el material activo sobre vehículos granulares preformados o mediante técnicas de aglomeración. Véase Browning, "Agglomeration", *Chemical Engineering*, 4 de diciembre de 1967, págs. 147–48, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4ª ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, págs. 8–57 y siguientes, y el documento WO 91/13546. Los microgránulos pueden prepararse como se describe en el documento U.S. 4,172,714. Los gránulos dispersables en agua e hidrosolubles pueden prepararse como se enseña en los documentos U.S. 4,144,050, U.S. 3,920,442 y DE 3,246,493. Los comprimidos pueden prepararse como se enseña en los documentos U.S. 5,180,587, U.S. 5,232,701 y U.S. 5,208,030. Las películas pueden prepararse como se enseña en los documentos GB 2,095,558 y U.S. 3,299,566.

Para más información sobre la técnica de la formulación, véase T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox-Product Forms for Modern Agriculture" en *Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge*, T. Brooks y T. R. Roberts, Ed., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, págs. 120-133. Véase también el documento U.S. 3,235,361, Col. 6, línea 16 a Col. 7, línea 19 y los Ejemplos 10–41; el documento U.S. 3,309,192, Col. 5, línea 43 a Col. 7, línea 62 y los Ejemplos 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138–140, 162–164, 166, 167 y 169–182; el documento U.S. 2,891,855, Col. 3, línea 66 a Col. 5, línea 17 y los Ejemplos 1–4; Klingman, *Weed Control as a Science*, John Wiley and Sons, Inc, Nueva York, 1961, págs. 81–96; Hance et al., *Weed Control Handbook*, 8a Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; y *Developments in formulation technology*, PJB Publications, Richmond, Reino Unido, 2000.

En los siguientes Ejemplos, todos los porcentajes son en peso y todas las formulaciones se preparan de formas convencionales. Los números de los compuestos se refieren a compuestos de la Tabla de Índices A. Sin más detalles, se cree que un experto en la materia que use la descripción anterior puede utilizar la presente invención en toda su extensión. Por lo tanto, los siguientes Ejemplos han de interpretarse como meramente ilustrativos y no limitantes de la divulgación en modo alguno. Los porcentajes son en peso, excepto que se indique otra cosa.

Ejemplo A

Concentrado de concentración elevada

Compuesto 13

98.5%

aerogel de sílice	0.5%
sílice fina amorfa sintética	1.0%

Ejemplo BPolvo humectable

5	Compuesto 13	65.0%
	éter de dodecilfenol polietilenglicol	2.0%
	ligninsulfonato de sodio	4.0%
	silicoaluminato de sodio	6.0%
	montmorillonita (calcinada)	23.0%

10 Ejemplo CGránulo

Compuesto 13	10.0%
gránulos de atapulgita (materia poco volátil, 0.71/0.30 mm; U.S.S. tamices N.º 25–50)	90.0%

15 Ejemplo DMicrogránulo extruido

Compuesto 13	25.0%
sulfato de sodio anhidro	10.0%
ligninsulfonato de calcio en bruto	5.0%
20 alquilnaftalenosulfonato de sodio	1.0%
bentonita de calcio/magnesio	59.0%

Ejemplo EConcentrado emulsionable

Compuesto 13	10.0%
25 hexoleato de polioxietilen sorbitol	20.0%
éster metílico de ácidos grasos C ₆ –C ₁₀	70.0%

Ejemplo FMicroemulsión

Compuesto 13	5.0%
30 copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	30.0%
Alquilpoliglicósido	30.0%
monooleato de glicerilo	15.0%
Agua	20.0%

Ejemplo G35 Concentrado en suspensión

Compuesto 13	35%
copolímero de bloque de butil polioxietileno/polipropileno	4.0%
copolímero de ácido esteárico/polietilenglicol	1.0%

	polímero acrílico de estireno	1.0%
	goma de xantano	0.1%
	Propilenglicol	5.0%
	antiespumante a base de silicona	0.1%
5	1,2-benzisotiazolin-3-ona	0.1%
	Agua	53.7%

Ejemplo H

Emulsión en agua

	Compuesto 13	10.0%
10	copolímero de bloque de butil polioxietileno/polipropileno	4.0%
	copolímero de ácido esteárico/polietilenglicol	1.0%
	polímero acrílico de estireno	1.0%
	goma de xantano	0.1%
	Propilenglicol	5.0%
15	antiespumante a base de silicona	0.1%
	1,2-benzisotiazolin-3-ona	0.1%
	hidrocarburo aromático a base de petróleo	20.0
	Agua	58.7%

Ejemplo I

20	<u>Dispersión en aceite</u>	
	Compuesto 13	25%
	hexaoleato de polioxietilen sorbitol	15%
	arcilla bentonita modificada orgánicamente	2.5%
	ésteres metílicos de ácidos grasos	57.5%

25 La presente divulgación también incluye los Ejemplos A a I anteriores, excepto por que "Compuesto 13" se reemplaza por "Compuesto 1", "Compuesto 2", "Compuesto 3", "Compuesto 4", "Compuesto 5", "Compuesto 6", "Compuesto 7", "Compuesto 8", "Compuesto 9", "Compuesto 10", "Compuesto 11", "Compuesto 12", "Compuesto 14", "Compuesto 15", "Compuesto 16", "Compuesto 17", "Compuesto 18", "Compuesto 19", "Compuesto 20", "Compuesto 21", "Compuesto 22", "Compuesto 23", "Compuesto 24",

30 "Compuesto 25", "Compuesto 26", "Compuesto 27", "Compuesto 28", "Compuesto 29", "Compuesto 30", "Compuesto 31" y "Compuesto 32" anteriores como se describe en la Tabla de índices A. Los resultados de ensayo indican que los compuestos de la presente invención son herbicidas preemergentes y/o postemergentes y/o reguladores del crecimiento vegetal muy activos. Los compuestos de la invención generalmente muestran una mayor actividad para el control de las malezas en postemergencia (es decir,

35 aplicados después de que las plántulas de las malezas emerjan del suelo) y para el control de las malezas en preemergencia (es decir, aplicados antes de que las plántulas de las malezas emerjan del suelo). Muchos de ellos tienen utilidad para el control de las malezas de amplio espectro pre y/o postemergencia en áreas en las que se desea un control completo de toda la vegetación, tal como alrededor de depósitos

de combustible, áreas de almacenamiento industrial, aparcamientos, autocines, campos de aviación, riberas de ríos, vías de riego y otras vías fluviales, alrededor de vallas publicitarias y estructuras de carreteras y ferrocarriles. Muchos de los compuestos de la presente invención, en virtud del metabolismo selectivo en cultivos frente a malezas, o por la actividad selectiva en el emplazamiento de inhibición fisiológica en cultivos y malezas, o por la colocación selectiva sobre o dentro del entorno de una mezcla de cultivos y malezas, son útiles para el control selectivo de pasto y malezas de hoja ancha dentro de una mezcla cultivo/maleza. Un experto en la materia reconocerá que la combinación preferida de estos factores de selectividad dentro de un compuesto o grupo de compuestos puede determinarse fácilmente realizando ensayos biológicos y/o bioquímicos habituales. Los compuestos de la presente invención pueden mostrar tolerancia a cultivos agronómicos importantes, incluyendo, pero sin limitación, alfalfa, cebada, algodón, trigo, colza, remolacha azucarera, maíz, sorgo, soja, arroz, avena, cacahuetes, hortalizas, tomate, patata, cultivos de plantaciones perennes incluyendo café, cacao, palma oleaginosa, caucho, caña de azúcar, cítricos, uvas, árboles frutales, nogales, banana, plátano, piña, lúpulo, té y bosques tales como eucaliptos y coníferas (por ejemplo, pino de Loblolly), y especies de césped (por ejemplo, pasto azul de Kentucky, pasto de San Agustín, festuca de Kentucky y pasto Bermuda). Los compuestos de la presente invención pueden usarse en cultivos transformados genéticamente o criados para incorporar resistencia a herbicidas, expresar proteínas tóxicas para plagas de invertebrados (tales como la toxina de *Bacillus thuringiensis*) y/o expresar otros rasgos útiles. Los expertos en la materia apreciarán que no todos los compuestos son igualmente eficaces contra todas las malezas. Como alternativa, los compuestos objeto son útiles para modificar el crecimiento vegetal.

Como los compuestos de la invención tienen actividad herbicida tanto preemergente como postemergente, para controlar la vegetación no deseada matando o dañando la vegetación o reduciendo su crecimiento, los compuestos pueden aplicarse útilmente mediante una diversidad de métodos que implican poner en contacto una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de la invención o una composición que comprende dicho compuesto y al menos uno de entre un tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido, con el follaje u otra parte de la vegetación no deseada o con el entorno de la vegetación no deseada, tal como el suelo o el agua en los que crece la vegetación no deseada o que rodea la semilla u otro propágulo de la vegetación no deseada.

Una cantidad eficaz como herbicida de los compuestos de la presente invención se determina por una serie de factores. Estos factores incluyen: la formulación seleccionada, el método de aplicación, la cantidad y el tipo de vegetación presente, las condiciones de cultivo, etc. En general, una cantidad eficaz como herbicida de los compuestos de la presente invención es de aproximadamente 0.001 a 20 kg/ha con un intervalo preferido de aproximadamente 0.004 a 1 kg/ha. Un experto en la materia puede determinar fácilmente la cantidad eficaz como herbicida necesaria para el nivel deseado de control de las malezas.

En una realización común, se aplica un compuesto de la invención, normalmente en una composición formulada, a un emplazamiento que comprende vegetación deseada (por ejemplo, cultivos) y vegetación no deseada (es decir, malezas), que pueden ser ambas semillas, plántulas y/o plantas más grandes, en contacto con un medio de crecimiento (por ejemplo, suelo). En este emplazamiento, puede

aplicarse una composición que comprende un compuesto de la invención directamente a una planta o a una parte de la misma, particularmente de la vegetación no deseada y/o al medio de crecimiento en contacto con la planta.

Aunque más normalmente se usan compuestos de la invención para controlar la vegetación no deseada, el contacto de la vegetación deseada en el emplazamiento tratado con compuestos de la invención puede dar como resultado efectos superaditivos o sinérgicos con rasgos genéticos en la vegetación deseada, incluyendo rasgos incorporados a través de modificación genética. Por ejemplo, la resistencia a plagas de insectos fitófagos o a enfermedades vegetales, la tolerancia a tensiones bióticas/abióticas o la estabilidad de almacenamiento pueden ser superiores a lo que se espera de los rasgos genéticos en la vegetación deseada.

Los compuestos de la presente invención también pueden mezclarse con uno o más compuestos o agentes biológicamente activos, incluyendo herbicidas, protectores de herbicidas, fungicidas, insecticidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, reguladores del crecimiento tales como inhibidores de la muda de insectos y estimulantes del enraizamiento, quimioesterilizantes, semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación, nutrientes vegetales, otros compuestos biológicamente activos o bacterias entomopatógenas, virus u hongos para formar un plaguicida multicomponente que proporcione un espectro aún más amplio de protección agrícola. Las mezclas de los compuestos de la invención con otros herbicidas pueden ampliar el espectro de actividad contra especies de malezas adicionales y suprimir la proliferación de cualesquier biotipos resistentes. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una composición que comprende un compuesto de Fórmula 1 (en una cantidad eficaz como herbicida) y al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional (en una cantidad biológicamente eficaz) y puede comprender además al menos uno de entre un tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido. Los otros compuestos o agentes biológicamente activos pueden formularse en composiciones que comprenden al menos uno de entre un tensioactivo y un diluyente sólido o líquido. Para las mezclas de la presente invención, pueden formularse uno o más compuestos o agentes biológicamente activos junto con un compuesto de Fórmula 1, para formar una premezcla, o pueden formularse uno o más compuestos o agentes biológicamente activos por separado a partir del compuesto de Fórmula 1, y las formulaciones se combinan entre sí antes de la aplicación (por ejemplo, en un tanque de pulverización) o, como alternativa, se aplican sucesivamente.

Puede ser particularmente útil una mezcla de uno o más de los siguientes herbicidas con un compuesto de la presente invención para el control de las malezas: acetoclor, acifluorfen y su sal de sodio, aclonifeno, acroleína (2-propenal), alaclor, aloxidim, ametrina, amicarbazona, amidosulfurón, aminociclopiraclor y sus ésteres (por ejemplo, metilo, etilo) y sales (por ejemplo, sodio, potasio), aminopirialid, amitrol, amonio sulfamato, anilofós, asulam, atrazina, azimsulfurón, beflubutamid, beflebutamid-M, benazolina, benazolina-etilo, bencarbazona, benfluralina, benfuresato, bensulfurón-metilo, bensulida, bentazona, benzobiciclón, benzofenap, biciclopirona, bifenox, bilanafós, bispiribac y su sal de sodio, bromacilo, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, octanoato de bromoxinilo, butaclor, butafenacilo, butamifós, butralina, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona-etilo,

catequina, clometoxifeno, clorambeno, clorbromurón, clorflurenol-metilo, cloridazón, clorimurón-etilo, clorotolurón, clorprofam, clorsulfurón, clortal-dimetilo, clortiamid, cinidón-etilo, cinmetilina, cinosulfurón, clacifós, clefoxidim, cletodim, clodinafop-propargilo, clomazona, clomeprop, clopiralid, clopiralid-olamina, cloransulam-metilo, cumilurón, cianazina, cicloato, ciclopirimorato, ciclosulfamurón, cicloxidim, cihalofop-

5 butilo, 2,4-D y sus ésteres butotílicos, butílicos, isotílicos e isopropílicos y sus sales de dimetilamonio, diolamina y trolamina, daimurón, dalapón, dalapón-sodio, dazomet, 2,4-DB y sus sales de dimetilamonio, potasio y sodio, desmedifam, desmetrina, dicamba y sus sales de diglicolamonio, dimetilamonio, potasio y sodio, diclobenilo, diclorprop, diclofop-metilo, diclosulam, metilsulfato de difenzocuat, diflufenicán, diflufenzopir, dimefurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamid, dimetenamid-P,

10 dimetipina, ácido dimetilarsínico y su sal de sodio, dinitramina, dinoterb, difenamid, dibromuro de dicuat, ditiopir, diurón, DNOC, endotal, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón-metilo, etiozina, etofumesato, etoxifeno, etoxisulfurón, etobenzanid, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fenoxasulfona, fenquinoatriona, fentrazamida, fenurón, fenurón-TCA, flamprop-metilo, flamprop-M-isopropilo, flamprop-M-metilo, flazasulfurón, florasulam, fluazifop-butilo, fluazifop-P-butilo, fluazolato, flucarbazona,

15 flucetosulfurón, flucloralina, flufenacet, flufenpir, flufenpir-etilo, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluometurón, fluoroglicofeno-etilo, flupoxam, flupirsulfurón-metilo y su sal de sodio, flurenol, flurenol-butilo, fluridona, flurocloridona, fluroxipir, flurtamona, flutiacet-metilo, fomesafeno, foramsulfurón, fosamina-amonio, glufosinato, glufosinato-amonio, glufosinato-P, glifosato y sus sales tales como amonio, isopropilamonio, potasio, sodio (incluyendo sesquisodio) y trimesio (denominado como alternativa

20 sulfosato), halauxifeno, halauxifeno-metilo, halosulfurón-metilo, haloxifop-etotilo, haloxifop-metilo, hexazinona, hidantocidina, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazaquina-amonio, imazetapir, imazetapir-amonio, imazosulfurón, indanofano, indaziflam, yofensulfurón, yodosulfurón-metilo, ioxinilo, octanoato de ioxinilo, ioxinilo-sodio, ipfencarbazona, isoproturón, isourón, isoxabeno, isoxaflutol, isoxaclortol, lactofeno, lenacilo, linurón, hidrazida maleica, MCPA y sus sales (por

25 ejemplo, MCPA-dimetilamonio, MCPA-potasio y MCPA-sodio, ésteres (por ejemplo, MCPA-2-etilhexilo, MCPA-butotilo) y tioésteres (por ejemplo, MCPA-tioetilo), MCPB y sus sales (por ejemplo, MCPB-sodio) y ésteres (por ejemplo, MCPB-etilo), mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidida, mesosulfurón-metilo, mesotriona, metam-sodio, metamifop, metamitrón, metazaclor, metazosulfurón, metabenzotiazurón, ácido metilarsínico y sus sales de calcio, monoamonio, monosodio y disodio, metildimurón, metobenzurón,

30 metobromurón, metolaclor, S-metolaclor, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón-metilo, molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, napropamida-M, naptalam, neburón, nicosulfurón, norflurazón, orbencarb, ortosulfamurón, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxasulfurón, oxaziclomefona, oxifluorfenol, dicloruro de paracuat, pebulato, ácido pelargónico, pendimetalina, penoxsulam, pentanoclor, pentoxazona, perfluidona, petoxamid, petoxiamid, fenmedifam, picloram, picloram-potasio, picolinafeno,

35 pinoxadeno, piperofós, pretilaclor, primisulfurón-metilo, prodiamina, profoxidim, prometón, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propoxicarbazona, propirisulfurón, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraclonilo, piraflufeno-etilo, pirasulfotol, pirazogilo, pirazolinato, pirazoxifeno, pirazosulfurón-etilo, piribenzoxim, piributicarb, piridato, piriftalid, piriminobac-metilo,

Los compuestos de la presente invención también pueden usarse en combinación con reguladores del crecimiento vegetal tales como aviglicina, *N*-(fenilmetil)-1*H*-purina-6-amina, epocoleona, ácido giberélico, giberelina A₄ y A₇, proteína harpin, cloruro de mepicuat, prohexadiona de calcio, prohidrojasmon, nitrofenolato de sodio y trinexapac-metilo, y organismos modificadores del crecimiento vegetal, tales como la cepa BP01 de *Bacillus cereus*.

Las referencias generales para protectores agrícolas (es decir, herbicidas, protectores de herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas y agentes biológicos) incluyen *The Pesticide Manual*, 13a Edición, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2003 y *The BioPesticide Manual*, 2a Edition, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2001.

Para realizaciones en las que se usan uno o más de estos diversos compañeros de mezcla, los socios de mezcla se usan normalmente en cantidades similares a las cantidades habituales cuando los compañeros de mezcla se usan solos. Más particularmente, en las mezclas, los principios activos se aplican con frecuencia a una tasa de aplicación de entre la mitad y la tasa de aplicación completa especificada en las etiquetas del producto para el uso del principio activo solo. Estas cantidades se enumeran en referencias tales como *The Pesticide Manual* y *The BioPesticide Manual*. La relación en peso de estos diversos compañeros de mezcla (en total) con respecto al compuesto de Fórmula 1 es normalmente de entre aproximadamente 1:3000 y aproximadamente 3000:1. Caben señalar las relaciones en peso de entre aproximadamente 1:300 y aproximadamente 300:1 (por ejemplo, relaciones de entre aproximadamente

1:30 y aproximadamente 30:1). Un experto en la materia puede determinar fácilmente, a través de experimentación simple, las cantidades biológicamente eficaces de principios activos necesarias para el espectro deseado de actividad biológica. Será evidente que la inclusión de estos componentes adicionales puede ampliar el espectro de malezas controladas más allá del espectro controlado por el compuesto de Fórmula 1 solo.

En determinados casos, las combinaciones de un compuesto de la presente invención con otros compuestos o agentes biológicamente activos (particularmente herbicidas) (es decir, principios activos) pueden dar como resultado un efecto superior al aditivo (es decir, sinérgico) sobre las malezas y/o un efecto inferior al aditivo (es decir, protector) sobre los cultivos u otras plantas deseables. Siempre es deseable reducir la cantidad de principios activos liberados en el medio ambiente garantizando al mismo tiempo un control de plagas eficaz. También es deseable la capacidad de usar cantidades mayores de principios activos para proporcionar un control de las malezas más eficaz sin dañar excesivamente los cultivos. Cuando la sinergia de los principios activos herbicidas se produce sobre las malezas en dosis de aplicación que dan niveles agrónomicamente satisfactorios de control de las malezas, tales combinaciones pueden ser ventajosas para reducir el coste de producción de los cultivos y disminuir la carga medioambiental. Cuando se produce la protección de los principios activos herbicidas en los cultivos, dichas combinaciones pueden ser ventajosas para aumentar la protección de los cultivos mediante la reducción de la competencia de las malezas.

Cabe señalar la combinación de un compuesto de la invención con al menos otro principio activo herbicida. Cabe señalar una combinación de este tipo en la que el otro principio activo herbicida tiene un sitio de acción diferente al del compuesto de la invención. En determinados casos, será particularmente ventajosa para la gestión de la resistencia una combinación con al menos otro principio activo herbicida que tenga un espectro de control similar pero un sitio de acción diferente. Por lo tanto, una composición de la presente invención puede comprender además (en una cantidad eficaz como herbicida) al menos un principio activo herbicida adicional que tenga un espectro de control similar pero un sitio de acción diferente.

También pueden usarse compuestos de la presente invención en combinación con protectores de herbicidas tales como alidoclor, benoxacor, cloquintocet-mexilo, cumilurón, ciometrinilo, cipsulfonamida, daimurón, diclormid, diclonón, dietolato, dimepiperato, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, mefenato, metoxifenona, anhídrido naftálico (anhídrido 1,8-naftálico), oxabetrinilo, *N*-(aminocarbonil)-2-metilbencenosulfonamida, *N*-(aminocarbonil)-2-fluorobencenosulfonamida, 1-bromo-4-[(clorometil)sulfonil]benceno (BCS), 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azospiro[4.5]decano (MON 4660), 2-(diclorometil)-2-metil-1,3-dioxolano (MG 191), 1,6-dihidro-1-(2-metoxifenil)-6-oxo-2-fenil-5-pirimidincarboxilato de etilo, 2-hidroxi-*N,N*-dimetil-6-(trifluorometil)piridin-3-carboxamida y 1-(3,4-dimetilfenil)-1,6-dihidro-6-oxo-2-fenil-5-pirimidincarboxilato de 3-oxo-1-ciclohexen-1-ilo, 2,2-dicloro-1-(2,2,5-trimetil-3-oxazolidinil)-etanona y 2-metoxi-*N*-[[4-[[[(metilamino)carbonil]amino]fenil]sulfonil]-benzamida para aumentar la seguridad para determinados cultivos. Pueden aplicarse cantidades eficaces como antídoto de los protectores de herbicidas al mismo tiempo que los compuestos de la presente invención o pueden aplicarse como tratamientos de semillas.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a una mezcla herbicida que comprende un compuesto de la presente invención y una cantidad eficaz como antídoto de un protector de herbicida. El tratamiento de las semillas es particularmente útil para el control selectivo de las malezas, ya que restringe físicamente el antídoto a las plantas de cultivo. Por lo tanto, una realización particularmente útil de la presente invención es un método para controlar selectivamente el crecimiento de vegetación no deseada en un cultivo que comprende poner en contacto el emplazamiento del cultivo con una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de la presente invención en donde la semilla de la que crece el cultivo se trata con una cantidad eficaz como antídoto de protector. Los expertos en la materia pueden determinar fácilmente las cantidades eficaces como antídoto de los protectores a través de experimentación simple.

Los compuestos de la invención también pueden mezclarse con: (1) polinucleótidos que incluyen, pero sin limitación, ADN, ARN y/o nucleótidos modificados químicamente que influyen en la cantidad de una diana particular a través de la regulación negativa, la interferencia, la supresión o el silenciamiento del transcrito derivado genéticamente que produce un efecto herbicida; o (2) polinucleótidos que incluyen, pero sin limitación, ADN, ARN y/o nucleótidos modificados químicamente que influyen en la cantidad de una diana particular a través de regulación negativa, interferencia, supresión o silenciamiento del transcrito derivado genéticamente que produce un efecto protector.

Cabe señalar una composición que comprende un compuesto de la invención (en una cantidad eficaz como herbicida), al menos un principio activo adicional seleccionado del grupo que consiste en otros herbicidas y protectores de herbicidas (en una cantidad eficaz), y al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

Para un mejor control de la vegetación no deseada (por ejemplo, una tasa menor de uso tal como a partir de sinergia, un espectro más amplio de malezas controladas o una seguridad potenciada de los cultivos) o para prevenir el desarrollo de malezas resistentes se prefieren mezclas de un compuesto de la presente invención con un herbicida seleccionado del grupo que consiste en atrazina, azimsulfurón, beflubutamid, S-beflubutamida, benzisotiazolinona, bixlozona, carfentrazona-etilo, clorimurón-etilo, clorsulfurón-metilo, clomazona, clopiralid potasio, cloransulam-metilo, 2-[(2,5-diclorofenil)metil]-4,4-dimetil-3-isoxazolidinona, etametsulfurón-metilo, flumetsulam, 4-(4-fluorofenil)-6-[(2-hidroxi-6-oxo-1-ciclohexen-1-il)carbonil]-2-metil-1,2,4-triazina-3,5-(2*H*,4*H*)-diona, flupirsulfurón-metilo, flutiacet-metilo, fomesafeno, imazetapir, lenacilo, mesotriona, metribuzina, metsulfurón-metilo, petoxamid, picloram, piroxasulfona, quinclorac, rimsulfurón, S-metolaclor, sulfentrazona, tifensulfurón-metilo, triflúsulfurón-metilo y tribenurón-metilo.

La Tabla A1 enumera combinaciones específicas de un Componente (a) con un Componente (b) ilustrativas de las mezclas, composiciones y métodos de la presente invención. El Compuesto 13 de la columna del Componente (a) se identifica en la Tabla de Índices A. La segunda columna de la Tabla A1 enumera el compuesto específico de Componente (b) (por ejemplo, "2,4-D" en la primera línea). En las columnas tercera, cuarta y quinta de la Tabla A1 se enumeran intervalos de relaciones en peso para las tasas a las que el compuesto de Componente (a) se aplica normalmente a un cultivo de crecimiento en campo con respecto al Componente (b) (es decir, (a):(b)). Por lo tanto, por ejemplo, la primera línea de la

Tabla A1 divulga específicamente la combinación de Componente (a) (es decir, el Compuesto 13 en la Tabla de Índices A) con 2,4-D se aplica normalmente en una relación en peso de entre 1:192 – 6:1. Las líneas restantes de la Tabla A1 han de interpretarse de forma similar.

TABLA A1

	<u>Componente (a)</u> <u>(N.º de Compuesto)</u>	<u>Componente (b)</u>	<u>Relación en</u> <u>peso típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso más</u> <u>típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso mucho</u> <u>más típica</u>
5	13	2,4-D	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Acetoclor	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
10	13	Acifluorfenó	1:96 – 12:1	1:32 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Acilofenó	1:857 – 2:1	1:285 – 1:3	1:107 – 1:12
	13	Alaclor	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
	13	Ametrina	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
15	13	Amicarbazona	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Amidosulfurón	1:6 – 168:1	1:2 – 56:1	1:1 – 11:1
	13	Aminociclopiraclor	1:48 – 24:1	1:16 – 8:1	1:6 – 2:1
	13	Aminopirialid	1:20 – 56:1	1:6 – 19:1	1:2 – 4:1
	13	Amitrol	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
20	13	Anilofós	1:96 – 12:1	1:32 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Asulam	1:960 – 2:1	1:320 – 1:3	1:120 – 1:14
	13	Atrazina	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Azimsulfurón	1:6 – 168:1	1:2 – 56:1	1:1 – 11:1
	13	Beflubutamid	1:342 – 4:1	1:114 – 2:1	1:42 – 1:5
25	13	Beflubutamid-M	1:171 – 4:0.5	1:62 – 2:0.5	1:21 – 1:
	13	Benfuresato	1:617 – 2:1	1:205 – 1:2	1:77 – 1:9
	13	Bensulfuron-metil	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1
	13	Bentazona	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Benzobiciclón	1:85 – 14:1	1:28 – 5:1	1:10 – 1:2
30	13	Benzofenap	1:257 – 5:1	1:85 – 2:1	1:32 – 1:4
	13	Biciclopirona	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Bifenox	1:257 – 5:1	1:85 – 2:1	1:32 – 1:4
	13	Bispiribac-sodio	1:10 – 112:1	1:3 – 38:1	1:1 – 7:1
	13	Bixlozona	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
35	13	Bromacilo	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Bromobutida	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Bromoxinilo	1:96 – 12:1	1:32 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Butaclor	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11

	<u>Componente (a)</u> <u>(N.º de Compuesto)</u>	<u>Componente (b)</u>	<u>Relación en</u> <u>peso típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso más</u> <u>típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso mucho</u> <u>más típica</u>
5	13	Butafenacilo	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Butilato	1:1542 – 1:2	1:514 – 1:5	1:192 – 1:22
	13	Carfenstrol	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Carfentrazona-etilo	1:128 – 9:1	1:42 – 3:1	1:16 – 1:2
	13	Clorimurón-etilo	1:8 – 135:1	1:2 – 45:1	1:1 – 9:1
10	13	Clorotolurón	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
	13	Clorsulfurón	1:6 – 168:1	1:2 – 56:1	1:1 – 11:1
	13	Cincosulfurón	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Cinidón-etilo	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Cinmetilina	1:34 – 34:1	1:11 – 12:1	1:4 – 3:1
15	13	Clacifós	1:34 – 34:1	1:11 – 12:1	1:4 – 3:1
	13	Cletodim	1:48 – 24:1	1:16 – 8:1	1:6 – 2:1
	13	Clodinafop-propargilo	1:20 – 56:1	1:6 – 19:1	1:2 – 4:1
	13	Clomazona	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Clomeprop	1:171 – 7:1	1:57 – 3:1	1:21 – 1:3
20	13	Clopiralid	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Cloransulam-metilo	1:12 – 96:1	1:4 – 32:1	1:1 – 6:1
	13	Cumilurón	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Cianazina	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Ciclopirimorato	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
25	13	Ciclosulfamurón	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Cicloxdim	1:96 – 12:1	1:32 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Cihalofof	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1
	13	Daimurón	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Desmedifam	1:322 – 4:1	1:107 – 2:1	1:40 – 1:5
30	13	Dicamba	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Diclobenilo	1:1371 – 1:2	1:457 – 1:4	1:171 – 1:20
	13	Diclorprop	1:925 – 2:1	1:308 – 1:3	1:115 – 1:13
	13	Diclofop-metilo	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Diclosulam	1:10 – 112:1	1:3 – 38:1	1:1 – 7:1
35	13	Difenzocuat	1:288 – 4:1	1:96 – 2:1	1:36 – 1:4
	13	Diflufenicán	1:857 – 2:1	1:285 – 1:3	1:107 – 1:12
	13	Diflufenzopir	1:12 – 96:1	1:4 – 32:1	1:1 – 6:1
	13	Dimetaclor	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11

	<u>Componente (a)</u> <u>(N.º de Compuesto)</u>	<u>Componente (b)</u>	<u>Relación en</u> <u>peso típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso más</u> <u>típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso mucho</u> <u>más típica</u>
5	13	Dimetametrina	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Dimetenamid-P	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Ditiopir	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Diurón	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	EPTC	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
10	13	Esprocarb	1:1371 – 1:2	1:457 – 1:4	1:171 – 1:20
	13	Etalfluralina	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Etametsulfurón-metilo	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Etoxifeno	1:8 – 135:1	1:2 – 45:1	1:1 – 9:1
	13	Etoxisulfurón	1:20 – 56:1	1:6 – 19:1	1:2 – 4:1
15	13	Etobenzanid	1:257 – 5:1	1:85 – 2:1	1:32 – 1:4
	13	Fenoxaprop-etilo	1:120 – 10:1	1:40 – 4:1	1:15 – 1:2
	13	Fenoxasulfona	1:85 – 14:1	1:28 – 5:1	1:10 – 1:2
	13	Fenquinotriona	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Fentrazamida	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
20	13	Flazasulfurón	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Florasulam	1:2 – 420:1	1:1 – 140:1	2:1 – 27:1
	13	Fluazifop-butilo	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Flucarbazona	1:8 – 135:1	1:2 – 45:1	1:1 – 9:1
	13	Flucetosulfurón	1:8 – 135:1	1:2 – 45:1	1:1 – 9:1
25	13	Flufenacet	1:257 – 5:1	1:85 – 2:1	1:32 – 1:4
	13	Flumetsulam	1:24 – 48:1	1:8 – 16:1	1:3 – 3:1
	13	Flumiclorac-pentilo	1:10 – 112:1	1:3 – 38:1	1:1 – 7:1
	13	Flumioxazina	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1
	13	Fluometurón	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
30	13	Flupirsulfurón-metilo	1:3 – 336:1	1:1 – 112:1	2:1 – 21:1
	13	Fluridona	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Fluroxipir	1:96 – 12:1	1:32 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Flurtamona	1:857 – 2:1	1:285 – 1:3	1:107 – 1:12
	13	Flutiacet-metilo	1:48 – 42:1	1:16 – 14:1	1:3 – 3:1
35	13	Fomesafeno	1:96 – 12:1	1:32 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Foramsulfurón	1:13 – 84:1	1:4 – 28:1	1:1 – 6:1
	13	Glufosinato	1:288 – 4:1	1:96 – 2:1	1:36 – 1:4
	13	Glifosato	1:288 – 4:1	1:96 – 2:1	1:36 – 1:4

	<u>Componente (a)</u> <u>(N.º de Compuesto)</u>	<u>Componente (b)</u>	<u>Relación en</u> <u>peso típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso más</u> <u>típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso mucho</u> <u>más típica</u>
5	13	Halosulfurón-metilo	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Halauxifeno	1:20 – 56:1	1:6 – 19:1	1:2 – 4:1
	13	Halauxifeno-metilo	1:20 – 56:1	1:6 – 19:1	1:2 – 4:1
	13	Haloxifop-metilo	1:34 – 34:1	1:11 – 12:1	1:4 – 3:1
	13	Hexazinona	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
10	13	Hidantocidina	1:1100 – 16:1	1:385 – 8:1	1:144 – 4:1
	13	Imazamox	1:13 – 84:1	1:4 – 28:1	1:1 – 6:1
	13	Imazapic	1:20 – 56:1	1:6 – 19:1	1:2 – 4:1
	13	Imazapir	1:85 – 14:1	1:28 – 5:1	1:10 – 1:2
	13	Imazaquina	1:34 – 34:1	1:11 – 12:1	1:4 – 3:1
15	13	Imazetabenz-metilo	1:171 – 7:1	1:57 – 3:1	1:21 – 1:3
	13	Imazetapir	1:24 – 48:1	1:8 – 16:1	1:3 – 3:1
	13	Imazosulfurón	1:27 – 42:1	1:9 – 14:1	1:3 – 3:1
	13	Indanofano	1:342 – 4:1	1:114 – 2:1	1:42 – 1:5
	13	Indaziflam	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1
20	13	Yodosulfurón-metilo	1:3 – 336:1	1:1 – 112:1	2:1 – 21:1
	13	Ioxinilo	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Ipfencarbazona	1:85 – 14:1	1:28 – 5:1	1:10 – 1:2
	13	Isoproturón	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Isoxabeno	1:288 – 4:1	1:96 – 2:1	1:36 – 1:4
25	13	Isoxaflutol	1:60 – 20:1	1:20 – 7:1	1:7 – 2:1
	13	Lactofeno	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Lenacilo	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Linurón	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	MCPA	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
30	13	MCPB	1:288 – 4:1	1:96 – 2:1	1:36 – 1:4
	13	Mecoprop	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
	13	Mefenacet	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Mefluidida	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Mesosulfurón-metilo	1:5 – 224:1	1:1 – 75:1	1:1 – 14:1
35	13	Mesotriona	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Metamifop	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Metazaclor	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Metazosulfurón	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1

	<u>Componente (a)</u> <u>(N.º de Compuesto)</u>	<u>Componente (b)</u>	<u>Relación en</u> <u>peso típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso más</u> <u>típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso mucho</u> <u>más típica</u>
5	13	Metabenzotiazurón	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
	13	Metolaclor	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
	13	Metosulam	1:8 – 135:1	1:2 – 45:1	1:1 – 9:1
	13	Metribuzina	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Metsulfurón-metilo	1:2 – 560:1	1:1 – 187:1	3:1 – 35:1
10	13	Molinato	1:1028 – 2:1	1:342 – 1:3	1:128 – 1:15
	13	Napropamida	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Napropamida-M	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Naptalam	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Nicosulfurón	1:12 – 96:1	1:4 – 32:1	1:1 – 6:1
15	13	Norflurazón	1:1152 – 1:1	1:384 – 1:3	1:144 – 1:16
	13	Orbencarb	1:1371 – 1:2	1:457 – 1:4	1:171 – 1:20
	13	Ortosulfamurón	1:20 – 56:1	1:6 – 19:1	1:2 – 4:1
	13	Orizalina	1:514 – 3:1	1:171 – 1:2	1:64 – 1:8
	13	Oxadiargilo	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
20	13	Oxadiazón	1:548 – 3:1	1:182 – 1:2	1:68 – 1:8
	13	Oxasulfurón	1:27 – 42:1	1:9 – 14:1	1:3 – 3:1
	13	Oxaziclomefona	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Oxifluorfeno	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Paracuat	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
25	13	Pendimetalina	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Penoxsulam	1:10 – 112:1	1:3 – 38:1	1:1 – 7:1
	13	Pentoxamida	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Pentoxazona	1:102 – 12:1	1:34 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Fenmedifam	1:102 – 12:1	1:34 – 4:1	1:12 – 1:2
30	13	Picloram	1:96 – 12:1	1:32 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Picolinafeno	1:34 – 34:1	1:11 – 12:1	1:4 – 3:1
	13	Pinoxadeno	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1
	13	Pretilaclor	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Primisulfurón-metilo	1:8 – 135:1	1:2 – 45:1	1:1 – 9:1
35	13	Prodiamina	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Profoxidim	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Prometrina	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Propaclor	1:1152 – 1:1	1:384 – 1:3	1:144 – 1:16

	<u>Componente (a)</u> <u>(N.º de Compuesto)</u>	<u>Componente (b)</u>	<u>Relación en</u> <u>peso típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso más</u> <u>típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso mucho</u> <u>más típica</u>
5	13	Propanilo	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Propaquizafop	1:48 – 24:1	1:16 – 8:1	1:6 – 2:1
	13	Propoxicarbazona	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Propirisulfurón	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Propizamida	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
10	13	Prosulfocarb	1:1200 – 1:2	1:400 – 1:4	1:150 – 1:17
	13	Prosulfurón	1:6 – 168:1	1:2 – 56:1	1:1 – 11:1
	13	Piraclonilo	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Piraflufeno-etilo	1:5 – 224:1	1:1 – 75:1	1:1 – 14:1
	13	Pirasulfotol	1:13 – 84:1	1:4 – 28:1	1:1 – 6:1
15	13	Pirazolinato	1:857 – 2:1	1:285 – 1:3	1:107 – 1:12
	13	Pirazosulfurón-etilo	1:10 – 112:1	1:3 – 38:1	1:1 – 7:1
	13	Pirazoxifeno	1:5 – 224:1	1:1 – 75:1	1:1 – 14:1
	13	Pribenzoxim	1:10 – 112:1	1:3 – 38:1	1:1 – 7:1
	13	Piributicarb	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
20	13	Piridato	1:288 – 4:1	1:96 – 2:1	1:36 – 1:4
	13	Piriftalid	1:10 – 112:1	1:3 – 38:1	1:1 – 7:1
	13	Piriminobac-metilo	1:20 – 56:1	1:6 – 19:1	1:2 – 4:1
	13	Pirimisulfán	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
	13	Piritiobac	1:24 – 48:1	1:8 – 16:1	1:3 – 3:1
25	13	Piroxasulfona	1:85 – 14:1	1:28 – 5:1	1:10 – 1:2
	13	Piroxsulam	1:5 – 224:1	1:1 – 75:1	1:1 – 14:1
	13	Quinclorac	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
	13	Quizalofop-etilo	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1
	13	Rimsulfurón	1:13 – 84:1	1:4 – 28:1	1:1 – 6:1
30	13	Saflufenacilo	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1
	13	Setoxidim	1:96 – 12:1	1:32 – 4:1	1:12 – 1:2
	13	Simazina	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Sulcotriona	1:120 – 10:1	1:40 – 4:1	1:15 – 1:2
	13	Sulfentrazona	1:147 – 8:1	1:49 – 3:1	1:18 – 1:3
35	13	Sulfometurón-metilo	1:34 – 34:1	1:11 – 12:1	1:4 – 3:1
	13	Sulfosulfurón	1:8 – 135:1	1:2 – 45:1	1:1 – 9:1
	13	Tebutiurón	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
	13	Tefuriltriona	1:42 – 27:1	1:14 – 9:1	1:5 – 2:1

<u>Componente (a)</u> <u>(N.º de Compuesto)</u>	<u>Componente (b)</u>	<u>Relación en</u> <u>peso típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso más</u> <u>típica</u>	<u>Relación en</u> <u>peso mucho</u> <u>más típica</u>
13	Tembotriona	1:31 – 37:1	1:10 – 13:1	1:3 – 3:1
13	Tepraloxidim	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1
13	Terbacilo	1:288 – 4:1	1:96 – 2:1	1:36 – 1:4
13	Terbutilazina	1:857 – 2:1	1:285 – 1:3	1:107 – 1:12
13	Terbutrina	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
13	Tenilclor	1:85 – 14:1	1:28 – 5:1	1:10 – 1:2
13	Tiazopir	1:384 – 3:1	1:128 – 1:1	1:48 – 1:6
13	Tiencarbazona	1:3 – 336:1	1:1 – 112:1	2:1 – 21:1
13	Tifensulfurón-metilo	1:5 – 224:1	1:1 – 75:1	1:1 – 14:1
13	Tiafenacilo	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
13	Tiobencarb	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
13	Tolpiralato	1:31 – 37:1	1:10 – 13:1	1:3 – 3:1
13	Topramzona	1:6 – 168:1	1:2 – 56:1	1:1 – 11:1
13	Tralcoxidim	1:68 – 17:1	1:22 – 6:1	1:8 – 2:1
13	Triafamona	1:2 – 420:1	1:1 – 140:1	2:1 – 27:1
13	Trialato	1:768 – 2:1	1:256 – 1:2	1:96 – 1:11
13	Triasulfurón	1:5 – 224:1	1:1 – 75:1	1:1 – 14:1
13	Triaziflam	1:171 – 7:1	1:57 – 3:1	1:21 – 1:3
13	Tribenurón-metilo	1:3 – 336:1	1:1 – 112:1	2:1 – 21:1
13	Triclopir	1:192 – 6:1	1:64 – 2:1	1:24 – 1:3
13	Trifloxisulfurón	1:2 – 420:1	1:1 – 140:1	2:1 – 27:1
13	Trifludimoxazina	1:25 – 45:1	1:8 – 15:1	1:3 – 3:1
13	Trifluralina	1:288 – 4:1	1:96 – 2:1	1:36 – 1:4
13	Triflusulfurón-metilo	1:17 – 68:1	1:5 – 23:1	1:2 – 5:1
13	Tritosulfurón	1:13 – 84:1	1:4 – 28:1	1:1 – 6:1

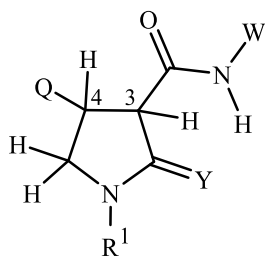
La Tabla A2 se construye igual que la Tabla A1 excepto por que las entradas debajo del encabezamiento de columna "Componente (a)" se reemplazan por la entrada respectiva de la columna "Componente (a)" que se muestra a continuación. El compuesto 1 de la columna del Componente (a) se identifica en la Tabla de Índices A. Por lo tanto, por ejemplo, en la Tabla A2, las entradas debajo del encabezamiento de la columna "Componente (a)" citan todas "Compuesto 2" (es decir, el Compuesto 2 identificado en la Tabla de Índices A), y la primera línea debajo de los encabezamientos de las columnas en la Tabla A2 divulga específicamente una mezcla de Compuesto 2 con 2,4-D. Las Tablas A3 a A31 se construyen de forma similar.

	<u>Número de</u>	<u>Entradas de columna de</u>
	<u>tabla</u>	<u>Componente (a)</u>
	A2	Compuesto 2
	A3	Compuesto 3
5	A4	Compuesto 4
	A5	Compuesto 5
	A6	Compuesto 6
	A7	Compuesto 7
	A8	Compuesto 8
10	A9	Compuesto 9
	A10	Compuesto 10
	A11	Compuesto 11
	A12	Compuesto 12
	A13	Compuesto 14
15	A14	Compuesto 15
	A15	Compuesto 16
	A16	Compuesto 17
	A17	Compuesto 18
	A18	Compuesto 19
20	A19	Compuesto 20
	A20	Compuesto 21
	A21	Compuesto 22
	A22	Compuesto 23
	A23	Compuesto 24
25	A24	Compuesto 25
	A25	Compuesto 26
	A26	Compuesto 27
	A27	Compuesto 28
	A28	Compuesto 29
30	A29	Compuesto 30
	A30	Compuesto 31
	A31	Compuesto 32

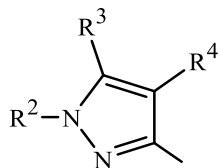
Para un mejor control de la vegetación no deseada (por ejemplo, una tasa menor de uso tal como a partir de sinergia, un espectro más amplio de malezas controladas o una seguridad potenciada de los cultivos) o para prevenir el desarrollo de malezas resistentes se prefieren mezclas de un compuesto de la presente invención con un herbicida seleccionado del grupo que consiste en clorsulfurón etametsulfurón, clorimurón-etilo, mesotriona, tifensulfurón-metilo, flupirsulfurón-metilo, tribenurón-metilo, metsulfurón-metilo, triflusal-sulfurón-metilo, piroxasulfona, pinoxadeno, tembotriona, piroxsulam, metolaclor y S-metolaclor.

Los siguientes Ensayos demuestran la eficacia de control de los compuestos de la presente invención contra malezas específicas. Sin embargo, el control de las malezas obtenido mediante los compuestos no se limita a estas especies. Véanse las Tablas de Índices A y B para consultar descripciones de compuestos. Se usan las siguientes abreviaturas en la Tabla de Índices a continuación: Et es etilo. (R) o (S) indica la quiralidad absoluta del centro de carbono asimétrico. "rac." significa una mezcla racémica. "Estéreo (3,4)" describe la estereoquímica en las posiciones 3 y 4 del anillo de pirrolidinona. La abreviatura "Comp. N.º" significa "Compuesto Número". La abreviatura "Ej." significa "Ejemplo" y va seguida de un número que indica en qué Ejemplo de Síntesis se prepara el compuesto. Los espectros de masas se publican con una precisión estimada dentro de ± 0.5 Da como el peso molecular del ion precursor de mayor abundancia isotópica (M+1) formado por la adición de H⁺ (peso molecular de 1) a la molécula, observado usando la ionización química a presión atmosférica (AP⁺).

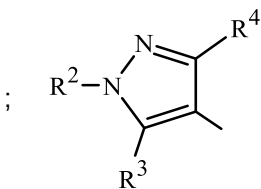
TABLA DE ÍNDICES A



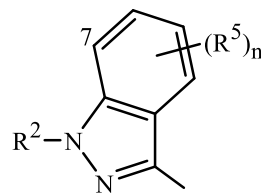
1



Q-1



Q-2



y Q-3

Comp. N.º	Q	R¹	R²	R³	R⁴	(R⁵) _n	Y	W	Estéreo (3,4)	M.P. (M.S.)
1	Q-1	H	CH ₃	t-Bu	H	—	O	2-pir(6-F)	S,R	*
2	Q-3	CH ₃	CH ₃	—	—	7-F	O	Ph(2,3-di-F)	S,R	*
3	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	—	O	Ph(2,3-di-F)	rac	*

	4	Q-3	CH ₃	Et	–	–	6-F	O	Ph(2,3-di-F)	<i>S,R</i>	*
	5	Q-3	CH ₃	CH ₃	–	–	7-Cl	O	Ph(2,3-di-F)	<i>S,R</i>	*
	6	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(2,4-di-F)	<i>rac.</i>	*
	7	Q-3	CH ₃	Et	–	–	4-F	O	Ph(2,3-di-F)	<i>S,R</i>	*
5	8	Q-3	CH ₃	Et	–	–	5-F	O	Ph(2,3-di-F)	<i>S,R</i>	*
	9	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(2-F)	<i>rac.</i>	*
	10	Q-3	CH ₃	Et	–	–	7-F	O	Ph(2,3-di-F)	<i>rac.</i>	*
	11	Q-3	CH ₃	Et	–	–	7-F	O	3-pir(2,6-di-F)	<i>S,R</i>	*
	12	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(2,3-di-F)	<i>R,R</i>	*
10	13 (Ej. 1)	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(2,3-di-F)	<i>S,R</i>	(403 (+))**
	14	Q-3	CH ₃	Et	–	–	7-F	O	Ph(2,3-di-F)	<i>S,S</i>	*
	15	Q-3	CH ₃	Et	–	–	7-F	O	Ph(2,3-di-F)	<i>R,R</i>	*
	16	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(3-F,2-OCF ₃)	<i>rac.</i>	*
	17	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(2,3,4-tri-F)	<i>rac.</i>	*
15	18	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(3-F,2-OCH ₃)	<i>rac.</i>	*
	19	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(3-F,2-CF ₃)	<i>rac.</i>	*
	20	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(2-CH ₂ CH ₃)	<i>rac.</i>	*
	21	Q-3	CH ₃	CH ₃	–	–	7-F	O	Ph(2,3-di-F)	<i>rac.</i>	*
	22	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	3-pir(2,6-di-F)	<i>rac.</i>	*
20	23	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(3-F,2-OCHF ₂)	<i>rac.</i>	*
	24	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	2-pir(6-F)	<i>rac.</i>	*
	25	Q-2	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(2,3-di-F)	<i>rac.</i>	*
	26	Q-1	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	–	O	Ph(4-F,2-CF ₂ CH ₃)	<i>rac.</i>	*
	27	Q-1	CH ₃	CH ₃	Cl	H	–	O	Ph(2,3-di-F)	<i>rac.</i>	*
25	28	Q-1	CH ₃	CH ₃	Cl	Br	–	O	Ph(2,3-di-F)	<i>rac.</i>	*
	29	Q-1	CH ₃	CH ₃	Cl	H	–	O	Ph(2,4-di-F)	<i>rac.</i>	*
	30	Q-1	CH ₃	CH ₃	Cl	Br	–	O	Ph(2,4-di-F)	<i>rac.</i>	*
	31	Q-1	CH ₃	CH ₃	Cl	H	–	O	Ph(2,3,4-tri-F)	<i>rac.</i>	*
	32	Q-1	CH ₃	CH ₃	Cl	Br	–	O	Ph(2,3,4-tri-F)	<i>rac.</i>	*

30 * Véase la Tabla de Índices B para consultar datos de ¹H RMN.

** Véase el Ejemplo de Síntesis para consultar datos de ¹H RMN.

TABLA DE ÍNDICES B

Comp.	
N.º	¹ H RMN (ppm)
35	δ 9.81 (s a, 1H), 8.07 (dd, 1H), 7.75 (c, 1H), 6.63 (dd, 1H), 6.53 (s a, 1H), 5.98 (s, 1H), 4.17
1	(c, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.78 (c, 1H), 3.76 (dt, 1H), 3.57 (t, 1H), 1.36 (s, 9H).
2	δ 9.96–10.06 (m, 1H), 8.02 (ddt, J=8.34, 6.66, 1.54, 1.54 Hz, 1H), 7.55–7.62 (m, 1H), 7.03–
	7.07 (m, 2H), 6.96–7.02 (m, 2H), 6.83–6.91 (m, 2H), 4.56 (td, J=8.93, 7.83 Hz, 1H), 4.20

		(d, J=0.98 Hz, 3H), 4.10 (d, J=8.44 Hz, 1H), 3.73–3.91 (m, 2H), 3.01 (d, J=0.73 Hz, 4H).
3		δ 10.15 (s a, 1H), 8.04 (tdd, J = 1.6, 6.6, 8.3 Hz, 1H), 7.02 (ddt, J = 2.1, 5.9, 8.3 Hz, 1H), 6.93–6.85 (m, 1H), 6.69 (s, 1H), 4.09 (c, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.81–3.65 (m, 3H), 2.98 (d, 3H)
5	4	δ 9.86–10.05 (m, 1H), 7.99–8.05 (m, 1H), 7.82 (dd, J=9.05, 5.01 Hz, 1H), 6.98–7.04 (m, 2H), 6.84–6.97 (m, 2H), 4.58 (c, J=8.60 Hz, 1H), 4.32 (c, J=7.21 Hz, 2H), 4.05 (d, J=8.31 Hz, 1H), 3.81–3.89 (m, 2H), 3.02 (d, J=0.73 Hz, 3H), 1.48 (t, J=7.27 Hz, 3H).
	5	δ 9.97 (s a, 1H), 7.98–8.04 (m, 1H), 7.71–7.76 (m, 1H), 7.32–7.40 (m, 2H), 7.04–7.11 (m, 2H), 6.94–7.04 (m, 2H), 6.81–6.94 (m, 2H), 4.52–4.61 (m, 1H), 4.36 (s, 3H), 4.11 (d, J=8.68 Hz, 1H), 3.73–3.91 (m, 3H), 3.01 (d, J=0.73 Hz, 3H).
10	6	δ 9.98 (s a, 1H), 8.22 (dt, J = 6.0, 8.9 Hz, 1H), 6.90–6.80 (m, 2H), 6.69 (s, 1H), 4.09 (c, 1H), 3.94 (d, 3H), 3.80–3.65 (m, 3H), 2.97 (d, J = 0.7 Hz, 3H).
	7	δ 10.01 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.01–7.93 (m, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.05–6.96 (m, 1H), 6.93–6.83 (m, 1H), 6.76 (dd, J = 0.7, 10.7 Hz, 1H), 4.43 (c, J = 7.3 Hz, 2H), 4.24 (c, 1H), 3.85 (t, J = 9.8 Hz, 1H), 3.71 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 3.53 (dd, J = 7.8, 10.2 Hz, 1H), 3.03 (s, 3H), 1.53 (t, J = 7.3 Hz, 3H).
15		δ 10.01 (s a, 1H), 8.08–8.01 (m, 1H), 7.50 (dd, J = 1.9, 8.7 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.17 (td, J = 2.4 Hz, 1H), 7.05–6.97 (m, 1H), 6.92–6.82 (m, 1H), 4.53 (c, J = 8.4 Hz, 1H), 4.37 (c, J = 7.2 Hz, 2H), 4.07 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 3.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.02 (s, 3H), 1.49 (t, J = 7.3 Hz, 3H).
20	9	δ 10.04 (s a, 1H), 8.31–8.25 (m, 1H), 7.13–7.00 (m, 3H), 6.69 (s, 1H), 4.11 (c, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.80–3.65 (m, 3H), 2.98 (d, 3H).
	10	δ 10.05–9.90 (m, 1H), 8.03 (tdd, J = 1.6, 6.6, 8.3 Hz, 1H), 7.64–7.56 (m, 1H), 7.10–6.94 (m, 3H), 6.93–6.82 (m, 1H), 4.62–4.50 (m, 3H), 4.10 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 3.89–3.79 (m, 2H), 3.02 (d, J = 0.7 Hz, 3H), 1.49 (t, J = 7.0 Hz, 4H).
25	11	δ 10.02 (s a, 1H), 8.84–8.74 (m, 1H), 7.48 (dd, J = 1.9, 8.7 Hz, 1H), 7.33 (dd, J = 3.9, 9.0 Hz, 1H), 7.18 (dt, J = 2.3, 8.9 Hz, 1H), 6.79 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H), 4.49 (c, J = 8.6 Hz, 1H), 4.38 (c, J = 7.2 Hz, 2H), 4.08 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 3.85 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.02 (s, 3H), 1.49 (t, J = 7.3 Hz, 3H).
30	12	Enantiómero de Comp. No. 13. δ 10.15 (s a, 1H), 8.04 (dd, J = 6.6, 8.3 Hz, 1H), 7.06–6.99 (m, 1H), 6.89 dd a, J = 1.1, 8.6 Hz, 1H), 6.69 (s, 1H), 4.09 (c, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.78 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 3.76–3.65 (m, 2H), 2.98 (d, 3H).
	13	δ 10.15 (s a, 1H), 8.04 (dd, J = 6.6, 8.3 Hz, 1H), 7.06–6.99 (m, 1H), 6.89 dd a, J = 1.1, 8.6 Hz, 1H), 6.69 (s, 1H), 4.09 (c, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.78 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 3.76–3.65 (m, 2H), 2.98 (d, 3H).
35	14	δ 10.00 (s a, 1H), 8.03 (tdd, J = 1.6, 6.6, 8.3 Hz, 1H), 7.65–7.57 (m, 1H), 7.10–6.96 (m, 3H), 6.87 (dddd, J = 1.5, 7.3, 8.5, 9.8 Hz, 1H), 4.59–4.51 (m, 3H), 4.10 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 3.91–3.79 (m, 2H), 3.01 (d, J = 0.7 Hz, 3H), 1.49 (t, J = 7.2 Hz, 3H).
	15	δ 10.00 (s a, 1H), 8.08–7.98 (m, 1H), 7.65–7.56 (m, 1H), 7.10–6.95 (m, 3H), 6.94–6.83 (m,

1H), 4.62–4.51 (m, 3H), 4.10 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 3.90–3.79 (m, 2H), 3.02 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 1.49 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

16 δ 10.40 (s, 1H), 8.17 (td, J = 1.5, 8.5 Hz, 1H), 7.26–7.19 (m, 1H), 6.92 (ddd, J = 1.4, 8.4, 9.7 Hz, 1H), 6.69 (s, 1H), 4.07 (c, J = 9.0 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.77 (d, 1H), 3.74–3.64 (m, 2H), 2.98 (s, 3H).

17 δ 10.08 (s a, 1H), 8.01–7.94 (m, 1H), 6.92 (ddt, J = 2.4, 7.7, 9.7 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 4.07 (c, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.77 (d, 1H), 3.75–3.65 (m, 2H), 2.98 (d, 3H).

18 δ 10.21 (s, 1H), 8.13 (td, J = 1.3, 8.4 Hz, 1H), 6.96 (dt, J = 5.7, 8.3 Hz, 1H), 6.81 (ddd, J = 1.5, 8.4, 11.1 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 4.13 (c, J = 9.0 Hz, 1H), 4.03 (d, J = 1.7 Hz, 3H), 3.94 (d, 3H), 3.78–3.63 (m, 3H), 2.97 (d, J = 0.7 Hz, 3H).

19 δ 10.16 (s a, 1H), 7.99 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.46 (dt, J = 6.0, 8.4 Hz, 1H), 7.00–6.92 (m, 1H), 6.68 (s, 1H), 4.09 (c, J = 8.9 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.79–3.66 (m, 3H), 2.98 (d, 3H)

20 δ 9.73 (s, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.34–7.27 (m, 1H), 7.22–7.16 (m, 1H), 7.10–7.05 (m, 1H), 6.72 (s, 1H), 4.17–4.07 (m, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.77–3.66 (m, 3H), 2.97 (d, 3H), 2.77–2.65 (m, 2H), 1.27 (t, 3H).

21 δ 10.02 (s a, 1H), 8.02 (tdd, J = 1.6, 6.6, 8.3 Hz, 1H), 7.62–7.55 (m, 1H), 7.09–6.96 (m, 3H), 6.92–6.82 (m, 1H), 4.56 (dt, J = 7.9, 8.9 Hz, 1H), 4.20 (d, J = 0.9 Hz, 3H), 4.10 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.89–3.75 (m, 2H), 3.01 (d, J = 0.7 Hz, 3H).

22 δ 10.17 (s a, 1H), 8.83–8.76 (m, 1H), 6.80 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H), 6.67 (s, 1H), 4.07 (c, J = 8.9 Hz, 1H), 3.95 (d, 3H), 3.83–3.65 (m, 3H), 2.98 (d, 3H).

23 δ 10.29 (s, 1H), 8.17 (td, J = 1.3, 8.4 Hz, 1H), 7.17 (dt, J = 5.9, 8.5 Hz, 1H), 6.89 (ddd, J = 1.3, 8.5, 10.0 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.67 (t [acoplamiento F grande], 1H), 4.09 (c, J = 9.0 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.78 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 3.75–3.63 (m, 2H), 2.98 (m, 3H).

24 δ 10.04 (s, 1H), 8.01 (dd, J = 1.8, 7.9 Hz, 1H), 7.75 (c, J = 8.1 Hz, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.64 (dd, 1H), 4.12 (c, J = 9.0 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.77–3.61 (m, 3H), 2.96 (s, 3H).

25 δ 10.05 (s a, 1H), 8.04–7.97 (m, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.01 (ddt, J = 2.1, 5.9, 8.3 Hz, 1H), 6.93–6.84 (m, 1H), 4.21 (c, J = 8.8 Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.75 (t, J = 9.5 Hz, 1H), 3.64 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 3.27 (dd, J = 8.1, 9.9 Hz, 1H), 2.97 (s, 3H).

26 δ 9.75 (s a, 1H), 8.11 (dd, J = 5.1, 9.0 Hz, 1H), 7.21 (dd, J = 2.9, 9.2 Hz, 1H), 7.13–7.06 (m, 1H), 6.67 (s, 1H), 4.13 (c, J = 8.9 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.76–3.64 (m, 3H), 2.97 (s, 3H), 1.98 (t, 3H).

27 δ 10.14 (s, 1H), 8.09–7.97 (m, 1H), 7.08–6.97 (m, 1H), 6.92–6.82 (m, 1H), 4.10–3.97 (m, 1H), 3.88–3.75 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.74–3.60 (m, 2H), 2.95 (s, 3H).

28 δ 10.05 (s a, 1H), 8.09–8.01 (m, 1H), 7.04–6.96 (m, 1H), 6.91–6.82 (m, 1H), 4.23–4.10 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.85–3.77 (m, 1H), 3.41–3.34 (m, 1H), 2.96 (s, 3H).

29 δ 9.96 (s a, 1H), 8.28–8.18 (m, 1H), 6.91–6.77 (m, 2H), 6.27 (s, 1H), 4.05 (c, J = 9.0 Hz, 1H), 3.83–3.60 (m, 3H), 3.79 (s, 3H), 2.96 (s, 3H).

30 δ 9.88 (s a, 1H), 8.28–8.17 (m, 1H), 6.91–6.77 (m, 2H), 4.19–4.13 (m, 2H), 3.85–3.75 (m,

1H), 3.84 (s, 3H), 3.41–3.34 (m, 1H), 2.96 (s, 3H).

31 δ 10.06 (s, 1H), 8.03–7.93 (m, 1H), 6.98–6.85 (m, 1H), 6.27 (s, 1H), 4.03 (c, 1H), 3.83–3.60 (m, 3H), 3.80 (s, 3H), 2.97 (s, 3H).

5 32 δ 9.97 (s a, 1H), 8.03–7.93(m, 1H), 6.95–6.84 (m, 1H), 4.21–4.09 (m, 2H), 3.87–3.76 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.45–3.33 (m, 1H), 2.96 (s, 3H).

EJEMPLOS BIOLÓGICOS DE LA INVENCION

ENSAYO A

Protocolo de preemergencia

10 Se sembraron semillas de maíz (*Zea mays*, ZEAMX), cola de zorro gigante (*Setaria faberi*, SETFA), pata de gallo (*Echinochloa crus-galli*, ECHCG), trompillo de hoja de hiedra (*Ipomoea hederacea*, IPOHE), amaranto común (*Amaranthus retroflexus*, AMARE) y yute de China (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) en suelo convencional en macetas. Después del cultivo durante un día en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 h de luz; humedad del 65 %), las plantas se pulverizaron con una solución de
15 pulverización acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en una solución de acetona/agua (50:50) que contenía Tween 20 al 0.5 % (monolaurato de polioxietilen sorbitano, CAS RN 9005-64-5) para proporcionar una dosis final de 15.625, 62.5 o 250 g/ha de compuesto de ensayo.

Después, las plantas de ensayo se cultivaron en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 h de luz; humedad del 65 %) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días,
20 el ensayo se evaluó (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta). Los resultados se muestran a continuación.

Protocolo de postemergencia

Se sembraron semillas de maíz (*Zea mays*, ZEAMX), cola de zorro gigante (*Setaria faberi*, SETFA), pata de gallo (*Echinochloa crus-galli*, ECHCG), trompillo de hoja de hiedra (*Ipomoea hederacea*, IPOHE),
25 amaranto común (*Amaranthus retroflexus*, AMARE) y yute de China (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) en suelo convencional en macetas. Después del cultivo durante 8 d en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 h de luz; humedad del 65 %), las plantas se pulverizaron con una solución de pulverización acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en una solución de acetona/agua (50:50) que contenía Tween 20 al 0.5 % (monolaurato de polioxietilen sorbitano, CAS RN
30 9005-64-5) para proporcionar una dosis final de 15.625, 62.5 o 250 g/ha de compuesto de ensayo.

Después, las plantas de ensayo se cultivaron en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 h de luz; humedad del 65 %) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días, el ensayo se evaluó (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta). Los resultados se muestran a continuación.

35

Tabla A: Preemergencia a 250 g/ha

Comp. N.º	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX	IPOHE
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

5	2	0	0	90	90	10	0
	3	70	10	90	100	90	30
	4	40	0	90	100	80	70
	5	30	10	80	80	0	0
	6	50	70	90	90	60	10
10	7	0	0	90	90	90	80
	8	0	0	90	90	70	20
	9	20	0	90	90	20	0
	10	10	0	90	90	70	0
	11	0	0	90	90	20	10
15	12	10	0	0	10	20	20
	14	0	0	90	90	70	70
	15	0	0	0	0	0	0
	16	0	0	90	90	30	50
	17	20	10	90	100	90	20
20	18	0	0	90	90	80	20
	19	0	0	90	90	20	10
	20	70	0	90	90	20	0
	22	20	0	90	90	40	0
	23	0	0	90	90	40	20
25	24	0	0	90	100	80	40
	25	0	40	100	100	20	0
	26	0	0	90	90	90	70
	27	0	0	90	90	10	10
	28	0	0	90	90	0	0
30	29	0	0	80	80	10	0
	30	10	0	10	20	0	10
	31	0	0	80	80	20	10
	32	0	0	90	70	10	10
35							

Tabla A: Postemergencia a 250 g/ha

Comp. N.º	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX	IPOHE
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

5	2	0	0	80	90	40	0
	3	20	0	90	90	80	0
	4	20	20	90	90	90	20
	5	0	0	80	80	0	0
	6	10	60	70	70	60	10
10	7	0	0	80	80	80	0
	8	0	0	80	80	80	30
	9	0	0	90	90	50	0
	10	0	10	90	90	70	30
	11	0	0	80	90	40	0
15	12	0	0	0	0	0	0
	14	0	0	90	80	80	50
	15	0	0	0	0	0	0
	16	0	0	70	70	0	0
	17	50	0	80	80	80	0
20	18	0	0	70	70	80	50
	19	30	0	80	80	10	0
	20	20	0	80	80	0	0
	22	0	0	80	80	80	30
	23	0	0	80	80	80	30
25	24	0	0	80	80	40	50
	25	0	0	80	80	30	40
	26	0	0	90	90	80	50
	27	30	0	70	70	10	20
	28	50	0	70	70	0	0
30	29	40	0	60	60	0	10
	30	10	0	50	50	0	0
	31	20	0	80	80	0	40
	32	0	0	80	80	10	10

Tabla A: Preemergencia a 62.5 g/ha

Comp. N.º	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX	IPOHE
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

5	1	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	90	90	0	0
	3	20	0	90	100	60	0
	4	20	0	90	90	40	10
	5	0	0	30	20	0	0
10	6	20	70	90	90	20	0
	7	0	0	80	80	30	20
	8	0	0	90	90	40	20
	9	0	0	90	90	0	0
	10	0	10	90	90	70	30
15	11	0	0	90	90	0	0
	12	0	0	0	0	0	0
	14	0	0	90	80	10	40
	15	0	0	0	0	0	0
	16	0	0	80	80	0	0
20	17	10	0	90	100	70	0
	18	0	0	90	90	60	10
	19	0	0	90	90	0	0
	20	60	0	80	80	0	0
	22	10	0	90	90	20	0
25	23	0	0	90	90	20	10
	24	0	0	90	100	30	0
	25	0	10	90	100	0	0
	26	0	0	90	90	70	30
	27	0	0	80	90	10	0
30	28	0	0	80	70	0	0
	29	0	0	30	70	10	0
	30	0	0	0	10	0	0
	31	0	0	80	80	10	0
	32	0	0	60	50	10	0

Tabla A: Postemergencia a 62.5 g/ha

	Comp. N.º	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX	IPOHE
5	1	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	70	90	0	0
	3	10	0	90	90	50	0
	4	20	0	90	90	50	0
	5	0	0	50	60	0	0
10	6	10	70	70	70	20	20
	7	0	0	70	80	40	20
	8	0	0	70	70	60	0
	9	0	0	90	90	0	0
	10	0	0	80	90	10	0
15	11	0	0	80	90	10	0
	12	0	0	0	0	0	0
	14	0	0	80	80	70	30
	15	0	0	0	0	0	0
	16	0	0	60	50	0	0
20	17	20	0	70	70	50	0
	18	0	0	70	70	30	20
	19	0	0	70	70	0	0
	20	10	0	70	60	0	0
	22	0	0	70	70	40	10
25	23	0	0	80	80	20	10
	24	0	0	70	80	10	20
	25	0	0	70	70	20	40
	26	0	0	80	70	60	20
	27	40	0	50	50	0	10
30	28	40	0	30	50	0	0
	29	30	0	20	50	0	0
	30	0	0	20	20	0	0
	31	10	0	80	80	0	30
	32	0	0	60	40	0	0

Tabla A: Preemergencia a 15.625 g/ha

	Comp. N.º	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX	IPOHE
5	1	0	0	0	0	0	0
	2	10	0	90	90	0	0
	3	20	0	90	100	0	0
	4	0	0	80	90	0	0
	5	0	0	0	0	0	0
10	6	20	80	80	80	10	0
	7	0	0	70	70	20	20
	8	0	0	80	80	20	20
	9	0	0	70	80	50	50
	10	0	0	80	50	0	0
15	11	0	0	80	20	0	0
	12	0	0	0	0	0	0
	14	0	0	60	60	20	30
	16	0	0	0	0	0	0
	17	0	0	90	90	60	0
20	18	0	0	90	90	30	10
	19	0	0	80	70	0	0
	20	50	0	50	50	0	0
	22	0	0	80	70	0	0
	23	0	0	70	70	10	0
25	24	0	0	70	90	0	0
	25	0	0	80	90	0	0
	26	–	–	–	–	–	–
	27	0	0	60	70	0	0
	28	0	0	20	30	0	0
30	29	0	0	20	30	0	0
	30	0	0	0	0	0	0
	31	0	0	40	60	0	0
	32	0	0	20	30	0	0

Tabla A: Postemergencia a 15.625 g/ha

Comp. N.º	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX	IPOHE
5	1	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	10	0
	3	0	0	80	90	0
	4	0	0	90	80	20
	5	0	0	10	0	0
10	6	0	60	0	70	10
	7	0	0	60	60	20
	8	0	0	70	60	20
	9	0	0	40	60	20
	10	0	0	50	60	0
15	11	0	0	60	50	10
	12	0	0	0	0	0
	14	0	0	80	80	70
	15	0	0	0	0	0
	16	0	0	0	0	0
20	17	0	0	60	60	10
	18	0	0	50	50	0
	19	0	0	70	60	0
	20	10	0	30	20	0
	22	0	0	50	60	20
25	23	0	0	60	50	0
	24	0	0	20	40	0
	25	0	0	30	30	0
	26	—	—	—	—	—
	27	30	0	10	20	0
30	28	30	0	10	30	0
	29	10	0	10	20	0
	30	0	0	10	0	0
	31	0	0	40	50	0
	32	0	0	20	10	0

ENSAYO B

Se plantaron semillas de especies vegetales seleccionadas entre alopecuero de los campos (*Alopecurus myosuroides*), ballico italiano (*Lolium multiflorum*), trigo, de invierno (trigo de invierno, *Triticum aestivum*), maíz (*Zea mays*), garrachuelo (Grande) (*Digitaria sanguinalis*), cola de zorro gigante (*Setaria faberi*), pasto Johnson (*Sorghum halepense*), ambrosía (ambrosía común, *Ambrosia elatior*), soja (*Glycine max*), pata de gallo (*Echinochloa crus-galli*), cáñamo de agua (cáñamo de agua común, *Amaranthus rudis*), bledo (*Amaranthus palmeri*) y pasto Surinam (*Brachiaria decumbens*), en un suelo franco limoso y se trataron en preemergencia con productos químicos de ensayo formulados en una mezcla de disolventes no fitotóxicos que incluía un tensioactivo.

Las plantas tratadas y los controles se mantuvieron en un invernadero durante 19 a 21 días, después de lo cual todas las especies se compararon con los controles y se evaluaron visualmente. Las calificaciones de la respuesta de las plantas, resumidas en la Tabla B, se basan en una escala de 0 a 100 en la que 0 es ningún efecto y 100 es control total.

	Tabla B	Compuesto		Tabla B	Compuesto
15	125 g de pa/ha	13		62 g de pa/ha	13
	Preemergencia			Preemergencia	
	Pata de gallo	97		Pata de gallo	95
	Alopecuero de los campos	18		Alopecuero de los campos	13
	Maíz	48		Maíz	13
20	Garrachuelo, Grande	100		Garrachuelo, Grande	100
	Cola de zorro, Gigante	98		Cola de zorro, Gigante	98
	Pasto Johnson	55		Pasto Johnson	15
	Bledo, Palmera	0		Bledo, Palmera	0
	Ambrosía	0		Ambrosía	0
25	Ballico, Italiano	92		Ballico, Italiano	65
	Soja	8		Soja	0
	Pasto Surinam	93		Pasto Surinam	95
	Cáñamo de agua	15		Cáñamo de agua	0
	Trigo	63		Trigo	40
30	Tabla B	Compuesto		Tabla B	Compuesto
	31 g de pa/ha	13		16 g de pa/ha	13
	Preemergencia			Preemergencia	
	Pata de gallo	95		Pata de gallo	85
35	Alopecuero de los campos	0		Alopecuero de los campos	0
	Maíz	5		Maíz	3
	Garrachuelo, Grande	100		Garrachuelo, Grande	100
	Cola de zorro, Gigante	95		Cola de zorro, Gigante	90

Pasto Johnson	8
Bledo, Palmera	0
Ambrosía	0
Ballico, Italiano	25
5 Soja	0
Pasto Surinam	78
Cáñamo de agua	0
Trigo	20

Pasto Johnson	0
Bledo, Palmera	0
Ambrosía	0
Ballico, Italiano	0
Soja	0
Pasto Surinam	65
Cáñamo de agua	0
Trigo	3

ENSAYO C

10 Se plantaron semillas de especies vegetales seleccionadas entre maíz (*Zea mays*), soja (*Glycine max*), yute de China (*Abutilon theophrasti*), bleo (*Amaranthus palmeri*), cáñamo de agua (cáñamo de agua común, *Amaranthus rudis*), pasto Surinam (*Brachiaria decumbens*), garrachuela (Grande) (*Digitaria sanguinalis*), panico americano (*Panicum dichotomiflorum*), cola de zorro gigante (*Setaria faberi*), ambrosía (ambrosía común, *Ambrosia elatior*), pata de gallo (*Echinochloa crus-galli*), hierba mora (*Solanum ptycanthum*) y hierba de caballo (*Conyza canadensis*), en un suelo franco limoso y se trataron en preemergencia con productos químicos de ensayo formulados en una mezcla de disolventes no fitotóxicos que incluía un tensioactivo.

15 Las plantas tratadas y los controles se mantuvieron en un invernadero durante 19 a 21 días, después de lo cual todas las especies se compararon con los controles y se evaluaron visualmente. Las calificaciones de la respuesta de las plantas, resumidas en la Tabla C, se basan en una escala de 0 a 100 en la que 0 es ningún efecto y 100 es control total.

	Tabla C	Compuesto	Tabla C	Compuesto	Tabla C	Compuesto
	125 g de pa/ha	13	62 g de pa/ha	13	31 g de pa/ha	13
	Preemergencia		Preemergencia		Preemergencia	
25	Pata de gallo	97	Pata de gallo	97	Pata de gallo	68
	Maíz	15	Maíz	0	Maíz	0
	Garrachuelo, Grande	98	Garrachuelo, Grande	98	Garrachuelo, Grande	98
	Cola de zorro, Gigante	95	Cola de zorro, Gigante	95	Cola de zorro, Gigante	88
	Hierba de caballo	65	Hierba de caballo	45	Hierba de caballo	30
30	Hierba mora	63	Hierba mora	0	Hierba mora	0
	Panico	48	Panico	53	Panico	0
	Bledo, Palmera	28	Bledo, Palmera	0	Bledo, Palmera	0
	Ambrosía	0	Ambrosía	0	Ambrosía	0
	Soja	0	Soja	0	Soja	0
35	Pasto Surinam	99	Pasto Surinam	89	Pasto Surinam	90
	Yute de china	0	Yute de china	0	Yute de china	0
	Cáñamo de agua	20	Cáñamo de agua	20	Cáñamo de agua	0

	Tabla C	Compuesto	Tabla C	Compuesto	Tabla C	Compuesto
	16 g de pa/ha	13	8 g de pa/ha	13	4 g de pa/ha	13
	Preemergencia		Preemergencia		Preemergencia	
	Pata de gallo	63	Pata de gallo	28	Pata de gallo	0
5	Maíz	0	Maíz	0	Maíz	0
	Garrachuelo, Grande	98	Garrachuelo, Grande	89	Garrachuelo, Grande	70
	Cola de zorro, Gigante	73	Cola de zorro, Gigante	55	Cola de zorro, Gigante	0
	Hierba de caballo	0	Hierba de caballo	0	Hierba de caballo	0
	Hierba mora	0	Hierba mora	0	Hierba mora	0
10	Panico	0	Panico	0	Panico	0
	Bledo, Palmera	0	Bledo, Palmera	0	Bledo, Palmera	0
	Ambrosía	0	Ambrosía	0	Ambrosía	0
	Soja	0	Soja	0	Soja	0
	Pasto Surinam	58	Pasto Surinam	30	Pasto Surinam	30
15	Yute de china	0	Yute de china	0	Yute de china	0
	Cáñamo de agua	0	Cáñamo de agua	0	Cáñamo de agua	0

ENSAYO D

Se preparó una formulación que contenía 50 g/l del producto químico de ensayo disolviendo el principio activo en una mezcla de disolventes orgánicos y emulsionante, cuyos detalles se proporcionan en la tabla. Después, esta formulación se mezcló con una cantidad variable pequeña de acetona para facilitar la disolución, antes de la adición de una solución acuosa al 0.2 % v/v de un adyuvante, como diluyente acuoso, para formar una solución de pulverización acuosa que contiene una concentración predeterminada del principio activo.

Descripción química	Número de registro CAS	Cantidad (%p/p)
Etoxilato de aceite de ricino	61791-12-6	10.6
1-Metil-2-pirrolidona	872-50-4	42.2
Dipropilenglicol monometil éter	34590-94-8	42.2

Esta solución de pulverización acuosa después se pulverizó sobre plantas, incluyendo maíz y trigo, cuyas semillas se habían tratado con un protector de herbicida, después de un día de cultivo (para la preemergencia) o después de aproximadamente 12 días de cultivo (para la postemergencia). Las plantas se cultivaron a partir de semillas sembradas en suelo convencional, se colocaron en un invernadero en condiciones controladas (a 24/18 °C o 20/16 °C, día/noche; 16 h de luz; humedad del 65 %). Después de la aplicación de la pulverización, las plantas se cultivaron en un invernadero en las mismas condiciones y se regaron dos veces al día. Después de 15 d para la postemergencia y 20 DAA para la preemergencia, el ensayo se evaluó (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

Código EPPO Especie
TRZAW Trigo, invierno

Nombre científico
Triticum aestivum L.

	HORVW	Cebada, invierno	<i>Hordeum vulgare</i> L.
	AVEFA	Avena, silvestre	<i>Avena fatua</i> L.
	SINAR	Mostaza, silvestre	<i>Sinapis arvensis</i> L.
	BEAVA	Remolacha azucarera	<i>Beta vulgaris</i> L.
5	ALOMY	Alopecuero de los campos	<i>Alopecurus myosuroides</i> HUDS.
	BRSNN	Colza	<i>Brassica napus</i> L.
	BROTE	Espiguilla, colgante	<i>Bromus tectorum</i> L.
	GALAP	Azotalenguas o Lapa	<i>Galium aparine</i> L.
	LOLPE	Ballico, perenne	<i>Lolium perenne</i> L.
10	STEME	Pamplina, común	<i>Stellaria media</i> (L.) VILL./CYR.
	VERPE	Verónica, azulete	<i>Veronica persica</i> POIR.
	KCHSC	Falso ciprés	<i>Bassia scoparia</i>
	CHEAL	Cenizo, común	<i>Chenopodium album</i> L.
	POAAN	Poa, Anual	<i>Poa annua</i> L.
15	POLCO	Alforfón, silvestre	<i>Polygonum convolvulus</i> L.
	GLXMA	Soja	<i>Glycine max</i> (L.) MERR.
	ZEAMX	Maíz	<i>Zea mays</i> L.
	IPOHE	Trompillo, hoja de hiedra	<i>Ipomoea hederacea</i> (L.) JACQ.
	BIDPI	Brujilla, pilosa	<i>Bidens pilosa</i> L.
20	CYPES	Cípero, amarillo	<i>Cyperus esculentus</i> L.
	SORVU	Sorgo	<i>Sorghum vulgare</i> PERS.
	BRAPL	Zacate horquetilla	<i>Brachiaria plantaginea</i>
	EPHHL	Flor de pascua, silvestre	<i>Euphorbia heterophylla</i> L.
	ORYSA	Arroz	<i>Oryza sativa</i> L.
25	ECHCG	Pata de gallo	<i>Echinochloa crus-galli</i> (L.) P.BEAUV.
	SETFA	Cola de zorro, gigante	<i>Setaria faberi</i> HERRM.
	ABUTH	Yute de China	<i>Abutilon theophrasti</i> MEDIK.
	DIGSA	Garrachuelo, Grande	<i>Digitaria sanguinalis</i> (L.) SCOP.
	AMARE	Bledo, raíz roja	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.
30	PANMI	Mijo	<i>Panicum miliaceum</i> L.
	SIDSP	Sida, escobilla	<i>Sida spinosa</i> L.
	ELEIN	Pata de ganso	<i>Eleusine indica</i> (L.) GAERTN.

Tabla D1: "Cereales" Preemergente

35	Comp. N.º	Tasas	TRZAW	HORVW	AVEFA	SINAR	BEAVA	ALOMY	BRSNN	BROTE
	2	500	80	20	10	0	10	40	20	20
	2	250	20	10	0	0	0	20	10	20
	2	130	10	0	0	0	0	0	0	10

5	2	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	500	60	20	30	0	0	20	0	0
	3	250	0	0	0	0	0	0	0	0
10	3	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	500	0	20	10	30	0	40	10	10
15	4	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	15	0	0	0	0	0	0	0	0
20	6	500	10	20	20	10	0	40	0	0
	6	250	0	10	0	0	0	0	0	0
	6	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	30	0	0	0	0	0	0	0	0
25	6	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	7	500	0	0	50	0	0	0	0	0
	7	250	0	0	20	0	0	0	0	0
	7	130	0	0	10	0	0	0	0	0
	7	60	0	0	0	0	0	0	0	0
30	7	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	7	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	500	0	10	10	0	0	10	10	0
	8	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	130	0	0	0	0	0	0	0	0
35	8	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	9	500	0	0	20	0	0	0	0	0
	9	250	0	0	10	0	0	0	0	0
	9	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	9	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	9	30	0	0	0	0	0	0	0	0

	9	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	14	500	90	90	60	0	10	70	10	50
	14	250	60	60	30	0	0	10	0	10
	14	130	0	10	10	0	0	0	0	0
5	14	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	14	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	14	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	17	500	90	90	80	0	10	80	20	60
	17	250	60	40	70	0	0	60	0	40
10	17	130	50	10	60	0	0	50	0	0
	17	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	17	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	17	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	18	500	30	40	40	10	0	60	20	40
15	18	250	20	0	30	0	0	30	10	30
	18	130	0	0	0	0	0	0	0	10
	18	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	18	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	18	15	0	0	0	0	0	0	0	0
20	19	500	60	20	70	0	0	70	20	30
	19	250	10	0	10	0	0	20	0	10
	19	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	19	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	19	30	0	0	0	0	0	0	0	0
25	19	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	22	500	10	0	0	0	0	20	0	0
	22	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	22	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	22	60	0	0	0	0	0	0	0	0
30	22	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	22	15	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla D1: "Cereales" Preemergente (continuación)

	Comp. N.º	Tasas	GALAP	LOLPE	STEME	VERPE	KCHSC	CHEAL	POAAN	POLCO
35	2	500	0	70	60	0	0	0	90	60
	2	250	0	60	0	0	0	0	50	20
	2	130	0	30	0	0	0	0	10	20
	2	60	0	10	0	0	0	0	0	0

5	2	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	500	0	50	30	60	0	0	60	0
	3	250	0	0	0	0	0	0	50	0
	3	130	0	0	0	0	0	0	40	0
	3	60	0	0	0	0	0	0	20	0
	3	30	0	0	0	0	0	0	20	0
	3	15	0	0	0	0	0	0	0	0
10	4	500	0	0	0	0	0	0	90	20
	4	250	0	0	0	0	0	0	80	0
	4	130	0	0	0	0	0	0	50	0
	4	60	0	0	0	0	0	0	40	0
	4	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	15	0	0	0	0	0	0	0	0
15	6	500	20	30	10	20	10	20	70	0
	6	250	10	20	10	10	0	10	20	0
	6	130	0	0	0	0	0	0	10	0
	6	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	30	0	0	0	0	0	0	0	0
20	6	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	7	500	0	0	0	0	0	0	0	0
	7	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	7	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	7	60	0	0	0	0	0	0	0	0
25	7	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	7	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	500	0	0	0	0	0	0	60	0
	8	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	130	0	0	0	0	0	0	0	0
30	8	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	9	500	10	20	80	0	0	0	50	0
	9	250	0	30	10	0	0	0	10	0
35	9	130	0	0	0	0	0	0	10	0
	9	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	9	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	9	15	0	0	0	0	0	0	0	0

	14	500	0	80	60	20	0	50	80	80
	14	250	0	50	10	0	0	0	80	50
	14	130	0	40	0	0	0	0	20	20
	14	60	0	30	0	0	0	0	0	10
5	14	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	14	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	17	500	20	80	60	90	30	70	90	30
	17	250	0	80	30	60	10	60	80	20
	17	130	0	40	10	30	0	50	70	0
10	17	60	0	20	0	0	0	–	30	0
	17	30	0	0	0	0	0	0	20	0
	17	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	18	500	20	70	10	50	0	30	90	0
	18	250	30	50	20	60	0	20	70	0
15	18	130	10	20	10	20	0	20	60	0
	18	60	0	10	0	10	0	0	40	0
	18	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	18	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	19	500	0	80	60	70	0	20	80	10
20	19	250	0	30	10	60	0	10	80	0
	19	130	0	0	0	0	0	0	20	0
	19	60	0	0	0	0	0	0	10	0
	19	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	19	15	0	0	0	0	0	0	0	0
25	22	500	0	30	40	100	0	40	60	20
	22	250	0	20	30	30	0	80	40	10
	22	130	0	10	10	20	0	10	20	0
	22	60	0	0	10	0	0	20	0	0
	22	30	0	0	0	0	0	0	0	0
30	22	15	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla D1: "Cereales" Preemergente (continuación)

	Comp. N.º	Tasas	TRZAW	HORVW	AVEFA	SINAR	BEAVA	ALOMY	BRSNN	BROTE
	24	500	10	20	10	0	0	10	0	0
35	24	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	24	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	24	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	24	30	0	0	0	0	0	0	0	0

	24	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	500	0	0	0	0	0	0	20	10
	25	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	130	0	0	0	0	0	0	0	0
5	25	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	26	500	30	30	90	0	0	70	10	10
	26	250	70	40	50	0	0	70	0	–
10	26	130	10	10	10	0	0	10	0	0
	26	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	26	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	26	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	31	500	0	20	10	20	0	0	0	10
15	31	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	31	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	31	60	0	0	0	0	0	0	0	0
	31	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	31	15	0	0	0	0	0	0	0	0
20										

Tabla D1: "Cereales" Preemergente (continuación)

	Comp. N.º	Tasas	GALAP	LOLPE	STEME	VERPE	KCHSC	CHEAL	POAAN
	24	500	0	10	70	60	10	50	40
	24	250	0	0	10	50	0	40	20
25	24	130	0	0	0	0	0	0	0
	24	60	0	0	0	0	0	0	0
	24	30	0	0	0	0	0	0	0
	24	15	0	0	0	0	0	0	0
	25	500	0	0	50	10	0	50	0
30	25	250	0	0	0	0	0	20	0
	25	130	0	0	0	0	0	0	0
	25	60	0	0	0	0	0	0	0
	25	30	0	0	0	0	0	0	0
	25	15	0	0	0	0	0	0	0
35	26	500	20	90	70	80	0	10	100
	26	250	0	90	40	10	0	10	60
	26	130	0	30	10	0	0	0	30
	26	60	0	0	0	0	0	0	0

	26	30	0	0	0	0	0	0	0
	26	15	0	0	0	0	0	0	0
	31	500	0	0	10	50	0	20	10
	31	250	0	0	0	30	0	0	0
5	31	130	0	0	0	0	0	0	0
	31	60	0	0	0	0	0	0	0
	31	30	0	0	0	0	0	0	0
	31	15	0	0	0	0	0	0	0

10

Tabla D2: "Cereales" Postemergente

	Comp. N.º	Tasas	TRZAW	HORVW	AVEFA	SINAR	BEAVA	ALOMY	BRSNN	BROTE
	2	500	60	30	40	—	10	30	40	30
	2	250	20	20	10	—	20	10	50	0
15	2	130	20	0	0	—	10	0	40	0
	3	500	50	30	30	10	10	20	0	0
	3	250	0	0	0	0	10	0	10	0
	3	130	0	0	0	0	0	0	10	0
	6	500	20	30	10	40	0	0	10	10
20	6	250	10	10	0	—	0	0	0	0
	6	130	0	0	0	—	0	0	0	0
	14	500	80	70	80	—	20	70	40	30
	14	250	70	70	70	—	30	60	50	10
	14	130	10	20	30	—	30	40	40	0
25	17	500	70	80	60	60	20	70	20	20
	17	250	40	40	30	—	20	50	20	10
	17	130	0	10	0	—	10	30	0	0
	18	500	40	50	40	40	0	40	20	0
	18	250	10	30	20	—	0	30	10	0
30	18	130	0	0	0	—	0	10	10	0
	19	500	20	40	40	20	10	30	10	0
	19	250	0	0	10	—	10	0	20	0
	19	130	0	0	0	—	0	0	0	0
	22	500	10	20	10	20	10	10	10	0
35	22	250	0	10	0	—	0	0	10	0
	22	130	0	0	0	—	0	0	10	0
	24	500	0	0	0	0	0	0	0	0
	24	250	0	0	0	0	0	0	0	0

24	130	0	0	0	0	0	0	0	0
26	500	40	40	60	10	0	40	0	0
26	250	0	0	10	0	0	0	0	0
26	130	0	0	0	0	0	0	0	0

5

Tabla D2: "Cereales" Postemergente (continuación)

	Comp. N.º	Tasas	GALAP	LOLPE	STEME	VERPE	KCHSC	CHEAL	POAAN	POLCO
10	2	500	0	0	0	0	0	20	80	40
	2	250	10	0	0	10	0	0	70	20
	2	130	0	0	0	0	0	—	20	0
	3	500	0	0	10	60	0	0	50	0
	3	250	0	0	0	0	0	0	20	0
	3	130	0	0	0	0	0	0	0	0
15	6	500	20	0	10	20	10	0	10	0
	6	250	10	0	0	10	0	0	0	0
	6	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	14	500	20	50	70	60	20	40	90	40
	14	250	10	20	50	50	20	—	90	30
	14	130	0	0	—	50	10	50	80	20
20	17	500	30	60	30	60	20	50	90	10
	17	250	40	30	0	70	0	60	80	0
	17	130	0	0	0	30	0	0	60	0
	18	500	40	10	20	40	0	20	70	0
	18	250	0	0	0	0	0	0	50	0
	18	130	0	0	0	0	0	0	0	0
25	19	500	20	10	0	10	0	40	40	0
	19	250	0	0	0	0	0	0	30	0
	19	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	22	500	10	0	30	60	0	30	0	10
	22	250	40	0	0	50	0	20	0	0
	22	130	0	0	0	0	0	0	0	0
30	24	500	20	0	0	20	0	40	0	0
	24	250	0	0	0	0	0	10	0	0
	24	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	26	500	60	60	0	80	0	10	80	0
	26	250	0	0	0	0	0	0	20	0
	26	130	0	0	0	0	0	0	30	0

35

	Comp. N.º	Tasas	GLXMA	ZEAMX	IPOHE	BIDPI	CYPES	SORVU	BRAPL	EPHHL
5	2	500	0	10	0	0	0	0	90	10
	2	250	0	0	0	0	0	0	90	0
	2	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	2	60	0	0	0	0	0	0	80	0
	2	30	0	0	0	0	0	0	70	0
	2	15	0	0	0	0	0	0	0	0
10	3	500	10	0	0	0	10	0	100	10
	3	250	0	0	0	0	0	0	100	10
	3	130	0	0	0	0	0	0	100	0
	3	60	0	0	0	0	0	0	90	0
	3	30	0	0	0	0	0	0	50	0
	3	15	0	0	0	0	0	0	20	0
15	4	500	0	10	10	0	0	50	90	10
	4	250	0	0	0	0	0	40	90	0
	4	130	0	0	0	0	0	10	80	0
	4	60	0	0	0	0	0	10	60	0
	4	30	0	0	0	0	0	0	40	0
	4	15	0	0	0	0	0	0	40	0
20	6	500	0	0	0	0	80	0	90	0
	6	250	0	0	0	0	10	0	80	0
	6	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	6	60	0	0	0	0	0	0	60	0
	6	30	0	0	0	0	0	0	50	0
	6	15	0	0	0	0	0	0	0	0
25	7	500	0	10	0	0	20	80	100	40
	7	250	0	0	0	0	0	70	90	10
	7	130	0	0	0	0	0	20	80	—
	7	60	0	0	0	0	0	0	80	0
	7	30	0	0	0	0	0	0	60	0
	7	15	0	0	0	0	0	0	0	0
30	8	500	0	10	0	0	0	30	100	70
	8	250	0	0	0	0	0	20	90	0
	8	130	0	0	0	0	0	10	80	0
	8	60	0	0	0	0	0	—	70	0
	8	30	0	0	0	0	0	—	70	0
	8	15	0	0	0	0	0	0	20	0

5	9	500	0	0	0	0	0	0	100	10
	9	250	0	0	0	0	0	0	100	–
	9	130	0	0	0	0	0	0	90	0
	9	60	0	0	0	0	0	0	30	0
	9	30	0	0	0	0	0	0	10	0
	9	15	0	0	0	0	0	0	0	0
10	14	500	0	50	0	0	0	30	90	20
	14	250	0	20	0	0	0	0	90	10
	14	130	0	10	0	0	0	0	90	0
	14	60	0	0	0	0	0	0	60	0
	14	30	0	0	0	0	0	0	40	0
	14	15	0	0	0	0	0	0	30	0
15	17	500	0	30	0	0	0	0	90	10
	17	250	0	10	0	0	0	0	80	0
	17	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	17	60	0	0	0	0	0	0	80	0
	17	30	0	0	0	0	0	0	60	0
	17	15	0	0	0	0	0	0	20	0
20	18	500	0	0	0	0	0	10	90	20
	18	250	0	0	0	0	0	0	80	10
	18	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	18	60	0	0	0	0	0	0	70	0
	18	30	0	0	0	0	0	0	60	0
	18	15	0	0	0	0	0	0	10	0
25	19	500	0	0	0	0	0	0	90	0
	19	250	0	0	0	0	0	0	80	0
	19	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	19	60	0	0	0	0	0	0	70	0
	19	30	0	0	0	0	0	0	40	0
	19	15	0	0	0	0	0	0	0	0
30	22	500	0	0	0	0	0	0	90	0
	22	250	0	0	0	0	0	0	90	0
	22	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	22	60	0	0	0	0	0	0	70	0
	22	30	0	0	0	0	0	0	20	0
	22	15	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla D3: "Maíz" Preemergente (continuación)

	Comp.	Tasa	ORYS	ECHC	SETF	ABUT	DIGS	AMAR	PANM	SIDS	ELEI
	N.º	s	A	G	A	H	A	E	I	P	N
5	2	500	0	90	90	20	90	0	0	0	0
	2	250	0	90	80	0	90	0	0	0	0
	2	130	0	90	80	0	90	0	0	0	0
	2	60	0	80	80	0	90	0	0	0	0
	2	30	0	50	80	0	90	0	0	0	0
10	2	15	0	50	0	0	0	0	0	0	0
	3	500	0	100	90	0	100	–	0	60	0
	3	250	0	100	90	0	100	–	0	60	0
	3	130	0	90	90	0	100	–	0	0	0
	3	60	0	90	80	0	90	–	0	–	0
15	3	30	0	90	30	0	90	–	0	0	0
	3	15	0	20	0	0	20	–	0	0	0
	4	500	0	90	90	0	90	–	40	0	10
	4	250	0	90	90	0	90	–	20	–	10
	4	130	0	90	80	0	90	–	0	–	–
20	4	60	0	80	70	0	80	–	0	0	–
	4	30	0	40	70	0	60	–	0	0	0
	4	15	0	0	10	0	0	–	0	0	0
	6	500	0	100	90	0	100	0	0		0
	6	250	0	90	90	0	90	0	0		0
25	6	130	0	80	80	0	90	0	0		0
	6	60	0	20	10	0	90	0	0		0
	6	30	0	20	0	0	30	0	0		0
	6	15	0	0	0	0	0	0	0		0
	7	500	0	100	100	10	100	0	20	10	70
30	7	250	0	100	90	0	100	0	0	0	50
	7	130	0	100	90	0	100	0	0	0	60
	7	60	0	90	80	0	90	0	0	0	10
	7	30	0	90	80	0	80	0	0	0	0
	7	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	8	500	0	100	100	0	100	0	30	0	0
	8	250	0	90	100	0	100	0	0	0	0
	8	130	0	90	90	0	100	0	0	0	0
	8	60	0	90	70	0	100	0	0	0	0
	8	30	0	90	80	0	90	0	0	0	0
	8	15	0	30	10	0	10	0	0	0	0

5	9	500	0	90	90	10	100	0	0	0	0
	9	250	0	90	70	10	90	—	0	0	0
	9	130	0	90	50	0	100	—	0	0	0
	9	60	0	80	0	0	80	—	0	0	0
	9	30	0	20	0	0	80	0	0	0	0
	9	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	14	500	0	90	90	20	90	0	80	80	0
	14	250	0	90	90	10	90	0	30	80	0
	14	130	0	90	80	0	90	0	0	30	0
	14	60	0	70	80	0	90	0	0	30	0
	14	30	0	50	70	0	80	0	0	10	0
	14	15	0	30	30	0	60	0	0	10	0
15	17	500	0	100	90	10	90	0	0		0
	17	250	0	100	90	0	90	0	0		0
	17	130	0	90	90	0	90	0	0		0
	17	60	0	90	90	0	90	0	0		0
	17	30	0	90	80	0	90	0	0		0
	17	15	0	0	0	0	30	0	0		0
20	18	500	0	90	90	30	100	0	0		0
	18	250	0	90	90	10	90	0	0		0
	18	130	0	90	90	0	90	0	0		0
	18	60	0	70	80	0	90	0	0		0
	18	30	0	30	0	0	80	0	0		0
	18	15	0	0	0	0	0	0	0		0
25	19	500	0	90	90	10	100	0	0		0
	19	250	0	90	90	0	90	0	0		0
	19	130	0	90	90	0	90	0	0		0
	19	60	0	80	80	0	90	0	0		0
	19	30	0	20	60	0	90	0	0		0
	19	15	0	0	0	0	70	0	0		0
30	22	500	0	100	90	0	100	0	0		0
	22	250	0	90	60	0	100	0	0		0
	22	130	0	80	30	0	80	0	0		0
	22	60	0	60	0	0	80	0	0		0
	22	30	0	0	0	0	20	0	0		0
	22	15	0	0	0	0	0	0	0		0

Tabla D3: "Maíz" Preemergente (continuación)

	Comp. N.º	Tasas	GLXMA	ZEAMX	IPOHE	BIDPI	CYPES	SORVU	BRAPL	EPHHL
5	24	500	0	0	0	0	0	0	90	10
	24	250	0	0	0	0	0	0	80	0
	24	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	24	60	0	0	0	0	0	0	30	0
	24	30	0	0	0	0	0	0	20	0
	24	15	0	0	0	0	0	0	0	0
10	25	500	0	0	0	0	0	0	90	0
	25	250	0	0	0	0	0	0	90	0
	25	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	25	60	0	0	0	0	0	0	30	0
	25	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	15	0	0	0	0	0	0	0	0
15	26	500	0	0	0	0	10	0	80	0
	26	250	0	0	0	0	0	0	80	0
	26	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	26	60	0	0	0	0	0	0	80	0
	26	30	0	0	0	0	0	0	70	0
	26	15	0	0	0	0	0	0	0	0
20	31	500	0	0	0	0	0	0	90	0
	31	250	0	0	0	0	0	0	80	0
	31	130	0	0	0	0	0	0	80	0
	31	60	0	0	0	0	0	0	60	0
	31	30	0	0	0	0	0	0	10	0
25	31	15	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla D3: "Maíz" Preemergente (continuación)

	Comp. N.º	Tasas	ORYSA	ECHCG	SETFA	ABUTH	DIGSA	AMARE	PANMI
30	24	500	0	90	90	20	90	10	0
	24	250	0	90	60	20	90	0	0
	24	130	0	70	30	0	90	0	0
	24	60	0	50	0	0	80	0	0
	24	30	0	10	0	0	30	0	0
	24	15	0	0	0	0	0	0	0
35	25	500	0	90	90	0	90	0	0
	25	250	0	90	60	0	90	0	0
	25	130	0	90	60	0	90	0	0
	25	60	0	60	10	0	80	0	0

	25	30	0	20	0	0	60	0	0
	25	15	0	0	0	0	0	0	0
	26	500	0	90	90	0	90	60	0
	26	250	0	60	90	0	90	70	0
5	26	130	0	20	90	0	90	0	0
	26	60	0	30	70	0	90	0	0
	26	30	0	10	20	0	90	0	0
	26	15	0	0	0	0	20	0	0
	31	500	0	90	90	0	90	0	0
10	31	250	0	80	20	0	90	0	0
	31	130	0	30	30	0	90	0	0
	31	60	0	30	10	0	50	0	0
	31	30	0	0	0	0	10	0	0
	31	15	0	0	0	0	0	0	0
15									

Tabla D4: "Maíz" Postemergente

	Comp. N.º	Tasas	GLXMA	ZEAMX	IPOHE	BIDPI	CYPES	SORVU	BRAPL	EPHHL
	2	500	10	20	30	10	0	0	80	40
	2	250	0	0	20	0	0	0	80	10
20	2	130	0	0	10	0	0	0	70	0
	3	500	20	10	0	0	10	0	70	0
	3	250	10	0	0	0	0	0	60	0
	3	130	10	0	0	0	0	0	40	0
	6	500	0	20	20	0	0	0	70	30
25	6	250	0	10	10	0	0	0	60	20
	6	130	0	0	0	0	0	0	50	10
	14	500	0	20	20	30	0	20	80	50
	14	250	0	0	10	20	0	0	70	30
	14	130	0	0	0	10	0	0	80	20
30	17	500	10	0	10	0	10	0	80	30
	17	250	0	0	0	0	0	0	80	20
	17	130	0	0	0	0	0	0	70	10
	18	500	0	10	30	20	0	0	80	20
	18	250	0	0	20	0	0	0	70	10
35	18	130	0	0	0	0	0	0	60	0
	19	500	20	30	20	10	0	20	80	30
	19	250	0	0	0	0	0	0	70	10
	19	130	0	0	0	0	0	0	60	0

	22	500	40	20	50	20	10	0	70	30
	22	250	10	0	30	0	0	0	50	20
	22	130	0	0	10	0	0	0	0	0
	24	500	10	20	10	0	10	0	50	20
5	24	250	0	0	0	0	0	0	40	0
	24	130	0	0	0	0	0	0	0	0
	26	500	0	10	0	0	0	0	80	10
	26	250	0	0	0	0	0	0	60	10
	26	130	0	0	0	0	0	0	50	0

10

Tabla D4: "Maíz" Postemergente (continuación)

	Comp.	Tasa	ORYS	ECHC	SETF	ABUT	DIGS	AMAR	PANM	SIDS	ELEI
	N.º	s	A	G	A	H	A	E	I	P	N
	2	500	10	80	80	0	70	30	0	0	0
15	2	250	0	80	70	—	70	10	0	0	0
	2	130	0	—	70	—	60	0	0	0	0
	3	500	20	80	60	0	60	10	0	0	0
	3	250	0	60	0	0	10	0	0	0	0
	3	130	0	40	0	0	0	0	0	0	0
20	6	500	0	70	70	20	70	20	0	—	0
	6	250	0	50	20	10	60	—	0	—	0
	6	130	0	0	0	0	0	0	0	—	0
	14	500	0	80	70	10	70	30	0	30	0
	14	250	0	80	70	0	70	0	0	0	0
25	14	130	0	—	70	0	60	0	0	0	0
	17	500	10	80	70	20	80	40	0	—	20
	17	250	0	80	70	0	80	20	0	—	10
	17	130	0	80	60	0	70	—	0	—	0
	18	500	0	70	70	30	70	20	10	—	0
30	18	250	0	60	30	0	60	10	10	—	0
	18	130	0	0	0	0	30	0	0	—	0
	19	500	10	70	70	20	80	20	40	—	60
	19	250	0	20	50	10	70	10	10	—	10
	19	130	0	10	0	0	60	0	0	—	10
35	22	500	0	50	20	30	60	0	40	—	40
	22	250	0	40	0	10	60	0	20	—	10
	22	130	0	0	0	0	40	0	70	—	10
	24	500	10	0	10	10	0	0	10	—	0

Comp. N.º	Tasas	GLXMA	ZEAMX	IPOHE	BIDPI	CYPES	SORVU	BRAPL	EPHHL
7	500	0	10	0	0	0	60	80	40
7	250	0	0	0	0	0	0	80	20
7	130	0	0	0	0	0	0	0	0
8	500	0	0	0	0	0	0	70	20
8	250	0	0	0	0	0	0	70	30
8	130	0	0	0	0	0	0	10	—

Comp. N.º	Tasas	ORYSA	ECHCG	SETFA	ABUTH	DIGSA	AMARE	PANMI	SIDSP
7	500	0	70	70	20	80	10	0	30
7	250	0	70	70	10	80	0	0	–
7	130	0	20	0	0	0	0	0	–
8	500	10	80	80	0	80	0	0	10
8	250	0	80	60	0	80	0	0	0
8	130	0	0	0	0	0	0	0	0

35