



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 596**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08716354 .9**

96 Fecha de presentación : **07.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2134699**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.12.2009**

54 Título: **Compuestos de 2-aril-5-heterociclil-ciclohexano-1,3-diona y su uso como herbicidas.**

30 Prioridad: **09.03.2007 GB 0704653**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73 Titular/es: **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.**
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH
SYNGENTA LIMITED

72 Inventor/es: **Mathews, Christopher, John;**
Finney, John;
Robinson, Louisa;
Tyte, Melloney;
Muehlebach, Michel y
Wenger, Jean

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

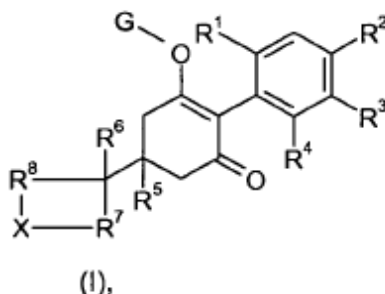
Compuestos de 2-aril-5-heterocicilil-ciclohexano-1,3-diona y su uso como herbicidas

La presente invención se refiere a nuevas dionas cíclicas, activas como herbicidas, y a sus derivados, a procedimientos para su preparación, a composiciones que comprenden dichos compuestos, y a su uso para controlar las malas hierbas, especialmente en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento de las plantas.

Las dionas cíclicas que tienen acción herbicida están descritas, por ejemplo, en los documentos WO 01/74770 y US 4.659.372.

Se han encontrado ahora nuevos compuestos de ciclohexanodiona, y derivados de los mismos, que tienen propiedades herbicidas e inhibidoras del crecimiento.

La presente invención se refiere por tanto a compuestos de la fórmula (I)



en la que

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

R^2 y R^3 son, independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , alquenilo C_3-C_6 , haloalquenilo C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , alquil C_1-C_6 -tio, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, haloalquil C_1-C_6 -sulfonilo, ciano, nitro, fenilo; fenilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro, halógeno, alquil C_1-C_3 -tio, alquil C_1-C_3 -sulfonilo o alquil C_1-C_3 -sulfonilo; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro, halógeno, alquil C_1-C_3 -tio, alquil C_1-C_3 -sulfonilo o alquil C_1-C_3 -sulfonilo;

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

X es O, S, S(O) o S(O)₂;

R^5 es hidrógeno o metilo;

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

R^7 y R^8 son independientemente uno de otro, alquilenilo C_1-C_5 , que está sin sustituir o sustituido con metilo o etilo, o alquenilenilo C_2-C_5 , que está sin sustituir o sustituido con metilo o etilo; y

G es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, sulfonio, amonio o un grupo protector, como se define en esta memoria.

En las definiciones de sustituyentes de los compuestos de la fórmula (I), los sustituyentes alquilo y los restos alquilo de alcoxi, alquilamino etc. que tienen 1 a 6 átomos de carbono son preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo así como sus isómeros lineales y ramificados. Los grupos alquilo superiores de hasta 18 átomos de carbono comprenden preferiblemente octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo. Los radicales alquenilo y alquinilo que tienen 2 a 6 átomos de carbono así como hasta 18 átomos de carbono pueden ser lineales o ramificados y pueden contener más de 1 doble o triple enlace, respectivamente. Son ejemplos vinilo, alilo, propargilo, butenilo, butinilo, pentenilo y pentinilo. Los grupos cicloalquilo adecuados contienen 3 a 6 átomos de carbono y son por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Son preferidos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Son ejemplos preferidos de heteroarilos los grupos tienilo, furilo, pirrolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piridilo,

- pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, benzofurilo, benzotienilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, indolilo, quinolinilo y quinoxalinilo, y, cuando sea apropiado, los N-óxidos y las sales de los mismos. El grupo G es hidrógeno o un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, sulfonio ($-\text{S}(\text{alquil } \text{C}_1\text{-C}_6)_3^+$), amonio ($-\text{NH}_4^+$ o $-\text{N}(\text{alquil } \text{C}_1\text{-C}_6)_4^+$) o un grupo saliente. Este grupo protector G se selecciona de forma que se pueda realizar su separación mediante uno o una combinación de procedimientos bioquímicos, químicos o físicos para obtener los compuestos de la fórmula (I) en la que G es H antes, durante o después de la aplicación al área o a las plantas a tratar. Los ejemplos de estos procedimientos incluyen la escisión enzimática, la hidrólisis química y la fotólisis. Los compuestos que llevan grupos protectores G pueden ofrecer ciertas ventajas, tales como una mejor penetración de la cutícula de las plantas a tratar, un aumento de la tolerancia de los cultivos, mejor compatibilidad o estabilidad de las mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, antidotos (*safeners*) de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas, o reducción de la lixiviación en los suelos. En los nuevos compuestos se puede usar un gran número de grupos protectores, que son conocidos en la técnica.
- En un grupo preferido de compuestos de la fórmula I, R^1 es metilo, etilo, vinilo, etinilo, metoxi o halógeno. Más preferiblemente, R^1 es metilo o etilo.
- Preferiblemente, R^2 y R^3 son independientemente hidrógeno, metilo, etilo, halógeno, fenilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.
- Preferiblemente, R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o etinilo y, más preferiblemente, R^4 es hidrógeno, metilo o etilo.
- En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I) R^1 , R^2 y R^4 son independientemente uno de otro, metilo o etilo y R^3 es hidrógeno.
- En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I) R^1 es metilo o etilo, R^2 es hidrógeno, R^3 es fenilo o fenilo sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, ciano, nitro o halógeno, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, ciano, nitro o halógeno.
- En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I) R^1 es metilo o etilo, R^2 es fenilo o fenilo sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, ciano, nitro o halógeno, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, ciano, nitro o halógeno, R^3 es hidrógeno y R^4 es hidrógeno, metilo o etilo.
- El sustituyente R^5 es preferiblemente hidrógeno.
- El sustituyente R^6 es preferiblemente hidrógeno.
- En un grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), R^7 y R^8 son independientemente uno de otro, metileno, etileno, propileno o propenileno.
- Más preferiblemente, R^7 y R^8 son etileno.
- Cuando G es el grupo protector, entonces G es: alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, haloalquilo $\text{C}_2\text{-C}_8$, fenilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -tio, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -sulfinilo, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -tio, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -sulfinilo, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), alquenilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, haloalquenilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alquinilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, $\text{C}(\text{X}^a)\text{-R}^a$, $\text{C}(\text{X}^b)\text{-X}^c\text{-R}^b$, $\text{C}(\text{X}^d)\text{-N}(\text{R}^c)\text{-R}^d$, $-\text{SO}_2\text{-R}^e$, $-\text{P}(\text{X}^e)(\text{R}^f)\text{-R}^g$ o $\text{CH}_2\text{-X}^f\text{-R}^h$ donde X^a , X^b , X^c , X^d , X^e y X^f son independientemente uno de otro, oxígeno o azufre; y donde
- R^a es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, cianoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, nitroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, aminoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -aminoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, dialquil $\text{C}_2\text{-C}_8$ -aminoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, cicloalquil $\text{C}_3\text{-C}_7$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alqueniloxi $\text{C}_3\text{-C}_5$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alquinil $\text{C}_3\text{-C}_5$ -oxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -tioalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -sulfinilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -sulfonilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alquiliden $\text{C}_2\text{-C}_8$ -aminoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -carbonilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_5$ -carbonilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, aminocarbonilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -aminocarbonilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, dialquil $\text{C}_2\text{-C}_8$ -aminocarbonilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -carbonilamino-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, N-alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -carbonil-N-alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -aminoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, trialquil $\text{C}_3\text{-C}_6$ -sililalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, fenilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -tio, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -sulfinilo, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -tio, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -sulfinilo, alquil $\text{C}_1\text{-C}_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo $\text{C}_2\text{-C}_5$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$; fenilo o fenilo sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, halógeno, ciano o nitro; y
- R^b es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alquenilo $\text{C}_3\text{-C}_{18}$, alquinilo $\text{C}_3\text{-C}_{18}$, haloalquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, cianoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, nitroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, aminoalquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_5$ -aminoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, dialquil $\text{C}_2\text{-C}_8$ -aminoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, cicloalquil $\text{C}_3\text{-C}_7$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$,

5

15

30

35

55

- haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo C₁-C₅ (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro; heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; difenilamino, o difenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquil C₃-C₇-amino, diciticloalquil C₃-C₇-amino, cicloalcoxi C₃-C₇, haloalcoxi C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino o dialquil C₂-C₈-amino; o benciloxi o fenoxi, donde los grupos bencilo y fenilo pueden estar a su vez sustituidos con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y
- R^h es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₃-C₁₀, alquinilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₂-C₁₀, alquil C₁-C₅-aminoalquilo C₁-C₅, dialquil C₂-C₈-aminoalquilo C₁-C₅, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅-alquilo C₁-C₅, alqueniloxi C₃-C₅-alquilo C₁-C₅, alquiniloxi C₃-C₅-alquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-tioalquilo, alquil C₁-C₅-sulfonilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-sulfonilalquilo C₁-C₅, alquiliden C₂-C₈-aminooxialquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-carbonilalquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅-carbonilalquilo C₁-C₅, aminocarbonilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-aminocarbonilalquilo C₁-C₅, dialquil C₂-C₈-aminocarbonilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo C₁-C₅, N-alquil C₁-C₅-carbonil-N-alquil C₁-C₅-aminoalquilo C₁-C₅, trialquil C₃-C₆-sililalquilo C₁-C₅, fenilalquilo C₁-C₅ (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo C₁-C₅ (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), fenoxialquilo C₁-C₅ (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroariloxialquilo C₁-C₅ (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), haloalquenilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno o con nitro; o heteroarilo, o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro.

En particular, el grupo protector G es un grupo -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^b-R^b, y los significados de X^a, R^a, X^b, X^e y R^b son como se han definido antes.

Se prefiere que G sea hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, donde el hidrógeno es especialmente preferido.

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

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

- La invención se refiere también a las sales que los compuestos de la fórmula I pueden formar con bases de aminas, metales alcalinos y metales alcalino-térreos o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalino-térreos como formadores de sales, se deben citar especialmente los hidróxidos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente los hidróxidos de sodio y potasio. Los compuestos de la fórmula I según la invención incluyen también los hidratos que se pueden formar durante la formación de sales.

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

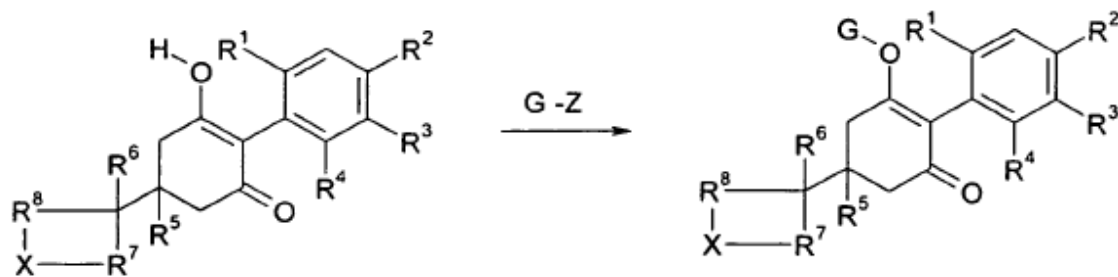
Las bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sales corresponden, por ejemplo, a la

fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ en la que R_a , R_b , R_c y R_d son cada uno independientemente de los otros, alquilo C_1-C_4 . Se pueden obtener otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes G , R^c , R^2 , R^3 y R^4 , los compuestos de la fórmula I pueden existir en diferentes formas isoméricas. Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de la fórmula I pueden existir en diferentes formas tautoméricas. Esta invención engloba todos estos isómeros y tautómeros y sus mezclas en todas las proporciones. También, cuando los sustituyentes contienen dobles enlaces, pueden existir los isómeros *cis*- y *trans*-. Estos isómeros, están también dentro del alcance de los compuestos reivindicados de la fórmula (I).

Los compuestos de la fórmula (I), en los que los sustituyentes tienen los significados que se les han asignado antes, se pueden preparar por medio de procedimientos conocidos *per se*, por ejemplo, tratando los compuestos de la fórmula A con un agente alquilante, acilante, fosforilante o sulfonilante.

Un compuesto de la fórmula (I) en la que G es alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_2-C_8 , fenilalquilo C_1-C_8 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 -tio, alquil C_1-C_3 -sufinilo, alquil C_1-C_3 -sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo C_1-C_8 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 -tio, alquil C_1-C_3 -sufinilo, alquil C_1-C_3 -sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), alqueno C_3-C_8 , haloalqueno C_3-C_8 , alquino C_3-C_8 , $C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$, $C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ o $CH_2-X^f-R^h$ donde X^a , X^b , X^c , X^d , X^e , X^f , R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g y R^h son como se han definido antes, se puede preparar tratando un compuesto de la fórmula (A), que es un compuesto de la fórmula (I) en el que G es H, con un reactivo $G-Z$, donde $G-Z$ es un agente alquilante tal como un haluro de alquilo (la definición de haluros de alquilo incluye haluros de alquilo C_1-C_8 sencillos tales como yoduro de metilo y yoduro de etilo, haluros de alquilo sustituido tales como haluros de fenilalquilo C_1-C_8 , éteres de clorometil-alquilo, $Cl-CH_2-X^f-R^h$, donde X^f es oxígeno, y sulfuros de clorometil-alquilo $Cl-CH_2-X^f-R^h$, donde X^f es azufre), un sulfonato de alquilo C_1-C_8 , o un sulfato de di-alquilo C_1-C_8 , o con un haluro de alqueno C_3-C_8 , o con un haluro de alquino C_3-C_8 , o con un agente acilante tal como un ácido carboxílico, $HO-C(X^a)R^a$, donde X^a es oxígeno, un cloruro de ácido, $Cl-C(X^a)R^a$, en el que X^a es oxígeno, o anhídrido de ácido, $[R^aC(X^a)]_2O$, en el que X^a es oxígeno, o un isocianato, $R^cN=C=O$, o un cloruro de carbamoilo, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (donde X^d es oxígeno y con la condición de que ni R^c ni R^d son hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoilo, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (donde X^d es azufre y con la condición de que ni R^c ni R^d son hidrógeno) o un cloroformiato, $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$, (donde X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformiato $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (donde X^b es oxígeno y X^c es azufre), o un cloroditioformiato $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$, (donde X^b y X^c son azufre), o un isotiocianato, $R^cN=C=S$, o por tratamiento secuencial con disulfuro de carbono y un agente alquilante, o con un agente fosforilante tal como un cloruro de fosforilo, $Cl-P(X^e)(R^f)-R^g$ o con un agente sulfonilante tal como un cloruro de sulfonilo $Cl-SO_2-R^e$, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de una base.



Fórmula A

Fórmula (I)

La O-alquilación de las 1,3-dionas cíclicas es conocida; por ejemplo, han sido descritos métodos adecuados por T. Wheeler, US4436666. Procedimientos alternativos han sido publicados por M. Pizzorno and S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425-426; H. Born *et al.*, J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; M. G. Constantino *et al.*, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian *et al.*, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy *et al.*, Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha *et al.*, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

La O-acilación de las 1,3-dionas cíclicas se puede efectuar por procedimientos similares a los descritos, por ejemplo, por R. Haines, US4175135, y por T. Wheeler, US4422870, US4659372 y US4436666. Típicamente, las dionas de la fórmula (A) se pueden tratar con un agente acilante preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de una base adecuada, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado. La base puede ser inorgánica, tal como un carbonato o hidróxido de un metal alcalino, o un hidruro metálico, o una base orgánica tal como una amina terciaria o un alcóxido metálico. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio, y las bases orgánicas adecuadas incluyen trietilaminas, tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas u otras bases amínicas tales como 1,4-diazobis[2.2.2]octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Las

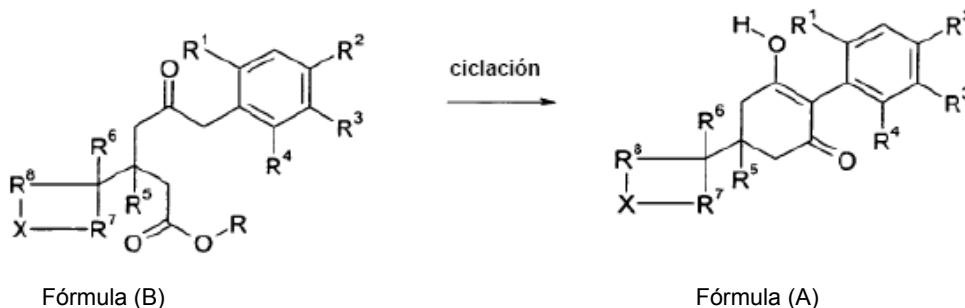
bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan de forma que sean compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahidrofurano y 1,2-dimetoxietano y disolventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo. Se pueden emplear ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, de forma satisfactoria tanto como bases como disolventes. Para los casos en que el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un agente de acoplamiento conocido tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, N,N'-diciclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y N,N'-carbodiimidazol, y opcionalmente en presencia de una base tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Procedimientos adecuados están descritos, por ejemplo, por W. Zhang and G. Pugh, *Tetrahedron Lett.*, (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe and T. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, (1999), 64 (19), 6984-6988 y K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127(24), 8872-8888.

La fosforilación de las 1,3-dionas cíclicas se puede efectuar utilizando un haluro de fosforilo o haluro de tiofosforilo y una base por procedimientos análogos a los descritos por L. Hodakowski, US4409153.

La sulfonilación de un compuesto de la fórmula (A) se puede llevar a cabo utilizando un haluro de alquilsulfonilo o arilsulfonilo, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de una base, por ejemplo por el procedimiento de C. Kowalski and K. Fields, *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 197-201.

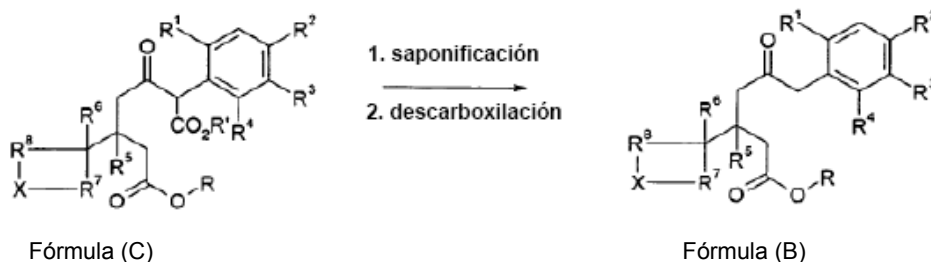
Los compuestos de la fórmula (A), en los que X es S(O) o X es S(O)₂ se pueden preparar a partir de los compuestos de la fórmula (A) en los que X es S por oxidación, según procedimientos conocidos, por ejemplo por tratamiento con peróxido de hidrógeno, o con un perácido tal como ácido peracético o ácido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

Un compuesto de la fórmula (A) se puede preparar por la ciclación de un compuesto de la fórmula (B), en el que R es hidrógeno o un grupo alquilo, preferiblemente en presencia de un ácido o una base, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, por métodos análogos a los descritos por T. Wheeler, US4209532. Los compuestos de la fórmula (B) han sido particularmente diseñados como intermedios en la síntesis de los compuestos de la fórmula (I). Un compuesto de la fórmula (B) en el que R es hidrógeno puede ser ciclado en condiciones ácidas, preferiblemente en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano.



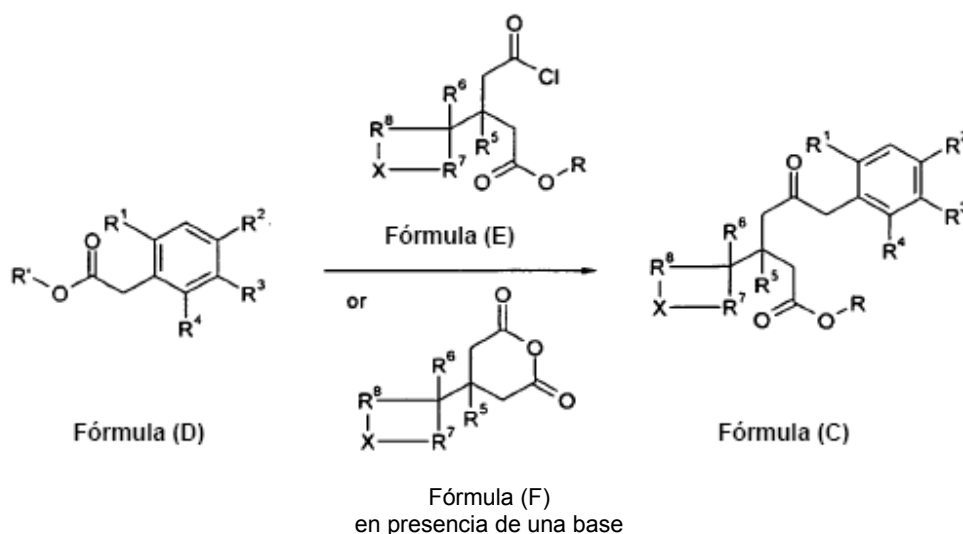
Un compuesto de la fórmula (B) en la que R es alquilo (preferiblemente metilo o etilo), se puede ciclar en condiciones ácidas o básicas, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de una base fuerte tal como *tert*-butóxido de potasio, diisopropilamido de litio o hidruro de sodio y en un disolvente tal como tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido o N,N-dimetilformamida.

Un compuesto de la fórmula (B), en la que R es H, se puede preparar por saponificación de un compuesto de la fórmula (C) en la que R' es alquilo (preferiblemente metilo o etilo), en condiciones convencionales, seguido por acidificación de la mezcla de reacción para efectuar la descarboxilación, por procedimientos similares a los descritos, por ejemplo, por T. Wheeler, US4209532.



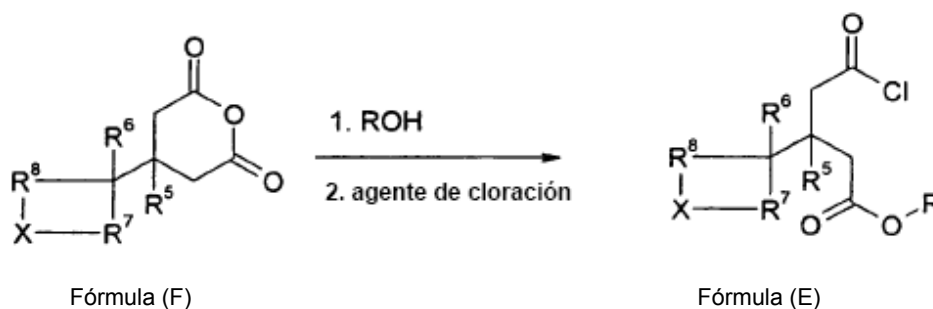
Un compuesto de la fórmula (B), en la que R es H, se puede esterificar hasta un compuesto de la fórmula (B), en la que R es alquilo, en condiciones conocidas, por ejemplo calentando con un alcohol alquílico, ROH, en presencia de un catalizador ácido.

- 5 Un compuesto de la fórmula (C), en la que R es alquilo, se puede preparar tratando un compuesto de la fórmula (D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de la fórmula (E) en condiciones básicas. Las bases adecuadas incluyen *tert*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amiduro de sodio y diisopropilamiduro de litio y la reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura entre -80 °C y 30 °C.
- 10 Alternativamente, un compuesto de la fórmula (C), en la que R es H, se puede preparar tratando un compuesto de la fórmula (D) con una base adecuada (tal como *tert*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amiduro de sodio y diisopropilamiduro de litio) en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura adecuada (entre -80 °C y 30 °C) y haciendo reaccionar el anión resultante con un anhídrido adecuado de la fórmula (F):



- 15 Los compuestos de la fórmula (D) son compuestos conocidos, o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

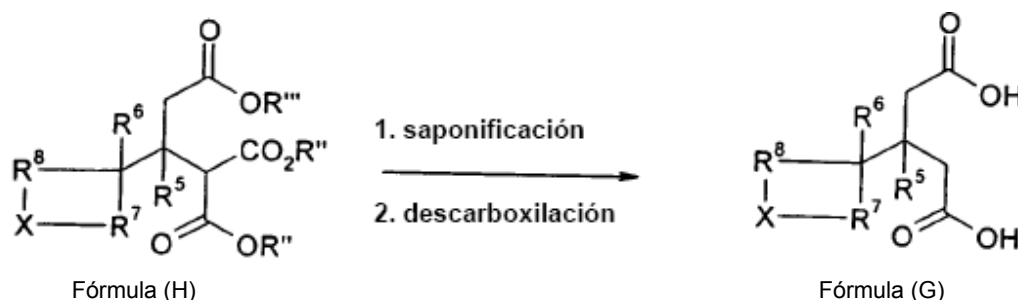
- Un compuesto de la fórmula (E) se puede preparar a partir de un compuesto de la fórmula (F) por tratamiento con un alcohol alquílico, R-OH, seguido por tratamiento del ácido resultante con un reactivo de cloración tal como cloruro de oxalilo o cloruro de tionilo en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, C. Rouvier, *Tetrahedron Lett.*, (1984), 25 (39), 4371; D. Walba and M. Wand, *Tetrahedron Lett.*, (1982), 23, 4995; J. Cason, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, (1955), 169).
- 20



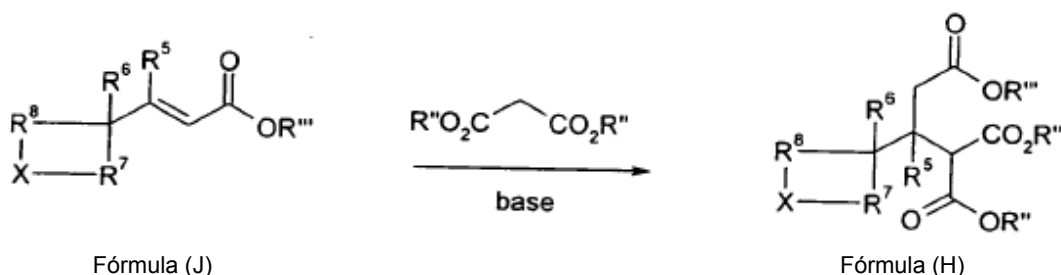
- Un compuesto de la fórmula (F) se puede preparar tratando un compuesto de la fórmula (G) con un agente deshidratante tal como un anhídrido de ácido (como se describe, por ejemplo por J. Cason, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, (1963), 630). Un anhídrido de ácido preferido es el anhídrido acético.
- 25



Un compuesto de la fórmula (G) se puede preparar por saponificación de un éster de la fórmula (H), en la que R" y R"' son grupos alquilo adecuados seguido por la descarboxilación del ácido resultante. Los grupos alquilo adecuados son alquilo C₁-C₆, especialmente metilo o etilo. Los métodos adecuados para realizar la saponificación son conocidos, e incluyen, por ejemplo, tratar un éster de la fórmula (H) con una solución acuosa de una base adecuada tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, y acidificar la mezcla de reacción con un ácido tal como ácido clorhídrico para promover la descarboxilación.

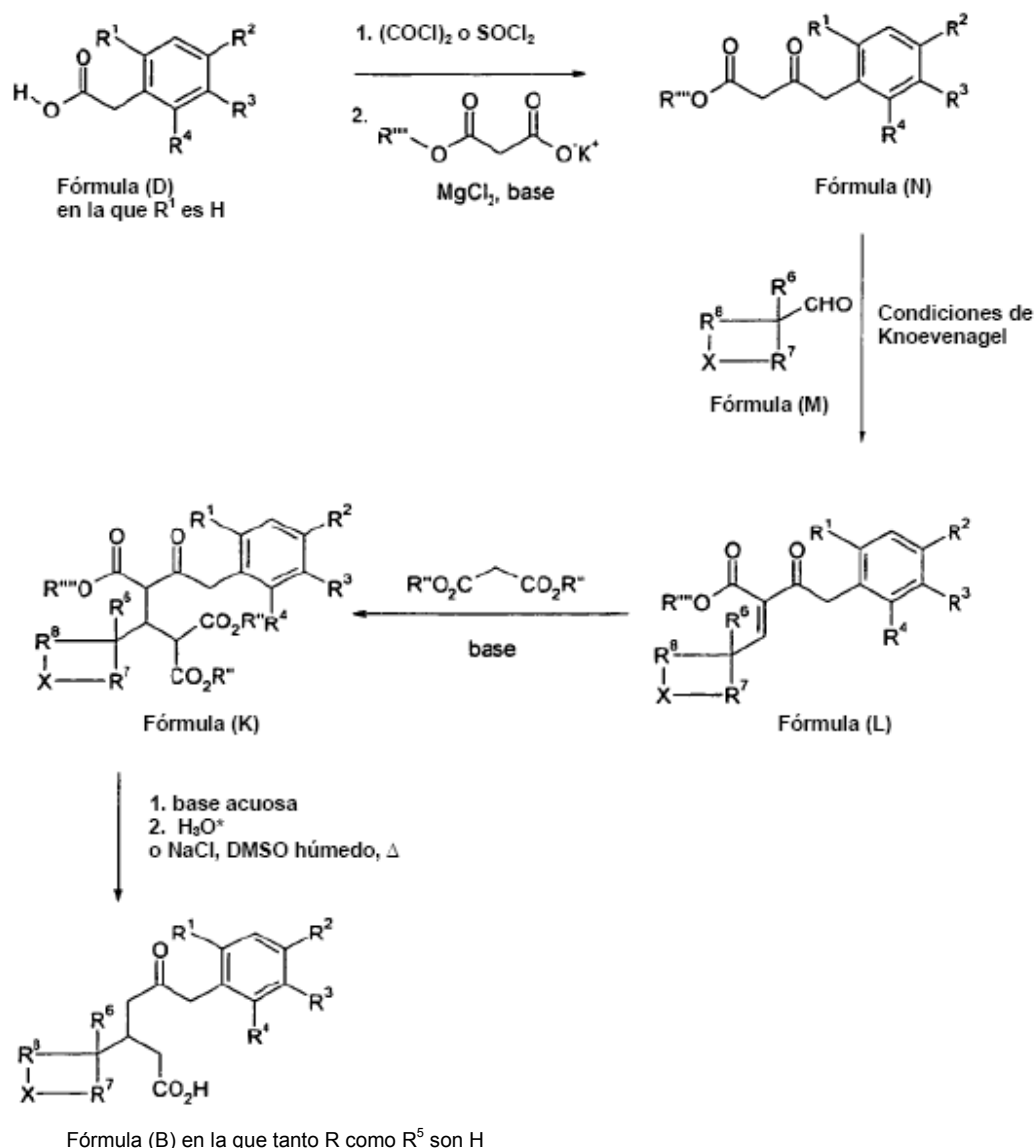


Un compuesto de la fórmula (H) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (J) con un malonato de dialquilo, tal como malonato de dimetilo o malonato de dietilo, en condiciones básicas. Las bases preferidas incluyen bases de alcóxido de sodio tales como metóxido de sodio y etóxido de sodio, y la reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente tal como metanol, etanol o tolueno.



Los compuestos de la fórmula (J) son compuestos conocidos, o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

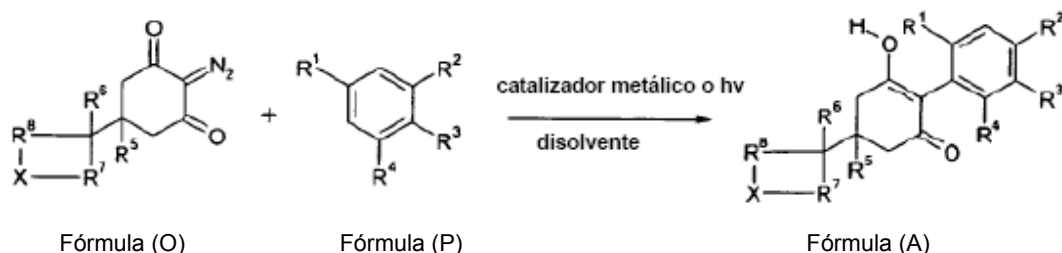
Un compuesto de la fórmula (B) en la que R y R⁵ son ambos H se puede preparar también mediante hidrólisis y descarboxilación de un compuesto de la fórmula (K), que a su vez se puede preparar por adición de un malonato de dialquilo (preferiblemente malonato de dimetilo o malonato de dietilo) a un compuesto de la fórmula (L) en presencia de una base adecuada, tal como metóxido de sodio o etóxido de sodio en un disolvente adecuado tal como metanol, etanol o tolueno. Un compuesto de la fórmula (L) se puede preparar por la condensación de Knoevenagel de un aldehído de la fórmula (M) con un β-cetoéster de la fórmula (N), donde R"' es alquilo, según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, pp 835-841, John Wiley and Sons Inc. 1985). Un compuesto de la fórmula (N) se puede preparar a partir de un compuesto de la fórmula (D), en la que R es H, a través de la conversión en el correspondiente cloruro de ácido y subsiguiente reacción para dar el β-cetoéster de la fórmula (N) de acuerdo con los procedimientos descritos en las publicaciones científicas (véase, por ejemplo, J. Wemple *et al.*, *Synthesis*, (1993), 290-292; J. Bowman, *J. Chem. Soc.*, (1950), 322).



Los compuestos de la fórmula (M) son compuestos conocidos, o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

- 5 Compuestos adicionales de la fórmula (A) se pueden preparar haciendo reaccionar una 2-diazociclohexano-1,3-diona de la fórmula (O) con un compuesto de la fórmula (P) en condiciones conocidas. Los procedimientos adecuados incluyen la descomposición fotosensibilizada de las diazocetonas (véase, por ejemplo, T. Wheeler, J. Org. Chem., (1979), 44, 4906), o utilizando un catalizador de metal adecuado tal como acetato de rodio, cloruro de cobre o triflato de cobre en un disolvente adecuado en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, M. Oda *et al.*, Chem. Lett., (1987), 1263). Cuando los compuestos de la fórmula (P) son líquidos a temperatura ambiente, estas reacciones se pueden llevar a cabo en ausencia de cualquier disolvente.
- 10

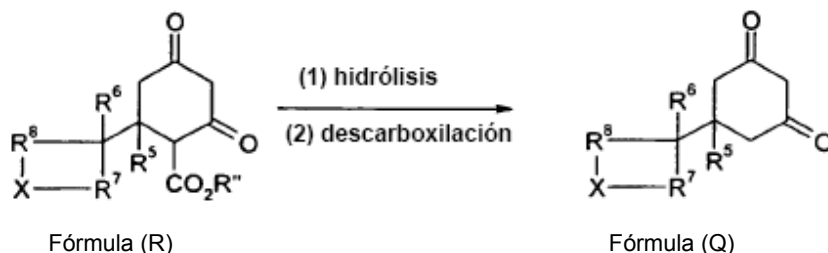
Los compuestos de la fórmula (P) son conocidos, o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.



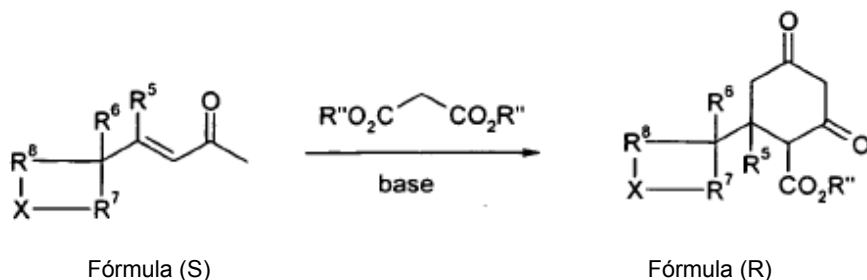
Un compuesto de la fórmula (O) se puede preparar a través del tratamiento de un compuesto de la fórmula (Q) con un reactivo de transferencia diazo tal como una tosil-azida o una mesil-azida y una base, como se describe, por ejemplo, por T. Ye and M. McKervey (Chem. Rev., (1994), 94, 1091-1160), por H. Stetter and K. Kiehs (Chem. Ber., (1965), 98, 1181) y por D. Taber *et al.* (J. Org. Chem., (1986), 51, 4077).



Un compuesto de la fórmula (Q) se puede preparar mediante hidrólisis y descarboxilación de un compuesto de la fórmula (R), en condiciones conocidas. Preferiblemente R'' es metilo o etilo.

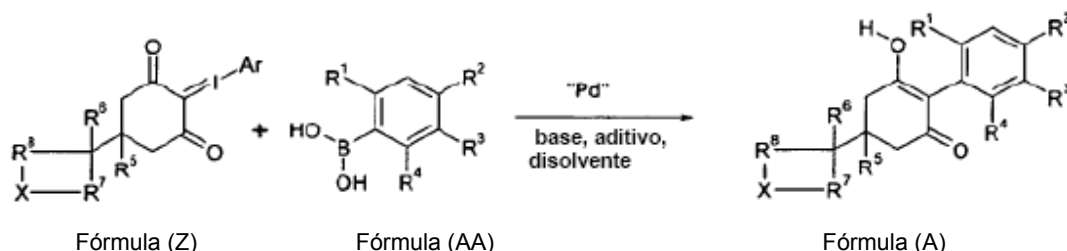


Un compuesto de la fórmula (R) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (S) con un malonato de dialquilo en condiciones básicas. Preferiblemente el malonato de dialquilo es malonato de dimetilo o malonato de dietilo, la base es un alcóxido de un metal tal como metóxido de sodio o etóxido de sodio y la reacción se lleva a cabo en un disolvente adecuado tal como metanol, etanol o tolueno.



Los compuestos de la fórmula (S) son conocidos, o se pueden preparar por métodos conocidos a partir de compuestos conocidos.

Compuestos adicionales de la fórmula (A) se pueden preparar haciendo reaccionar un iluro de yodonio de la fórmula (Z), en la que Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido, y un ácido arilborónico de la fórmula (AA) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base y en un disolvente adecuado.

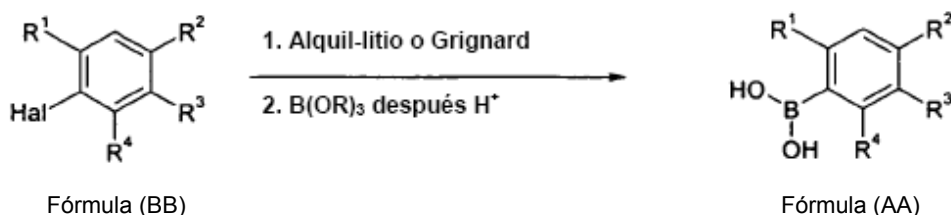


Los catalizadores de paladio adecuados son generalmente complejos de paladio(II) o paladio(0), por ejemplo dihaluros de paladio(II), acetato de paladio(II), sulfato de paladio(II), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II), dicloruro de bis(triciclopentilfosfina)paladio(II), dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)paladio(II), bis(dibencilidenacetona)paladio(0) o tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0). El catalizador de paladio se puede preparar también *"in situ"* a partir de compuestos de paladio(II) o paladio(0) mediante formación de complejos con los ligandos deseados, por ejemplo, combinando la sal de paladio(II) a complejar, por ejemplo dicloruro de paladio(II) (PdCl_2) o acetato de paladio(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), junto con el ligando deseado, por ejemplo trifenilfosfina (PPh_3), triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclohexil-fosfina-2',6'-dimetoxibifenilo o 2-diciclohexilfosfina-2',4',6'-triisopropilbifenilo y el disolvente seleccionado, con un compuesto de la fórmula (Z), el ácido arilborónico de la fórmula (AA), y una base. También son adecuados los ligandos bidentados, por ejemplo 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno o 1,2-bis(difenilfosfina)etano. Calentando el medio de reacción, se forma de este modo *"in situ"* el complejo de paladio(II) o el complejo de paladio(0) deseado para la reacción de acoplamiento de C-C y después se inicia la reacción de acoplamiento de C-C.

Los catalizadores de paladio se usan en una cantidad de 0,001 a 50 % en moles, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 15 % en moles, basada en el compuesto de la fórmula (Z). La reacción se puede realizar también en presencia de otros aditivos, tales como las sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. Preferiblemente el catalizador de paladio es acetato de paladio, la base es hidróxido de litio y el disolvente es 1,2-dimetoxietano acuoso.

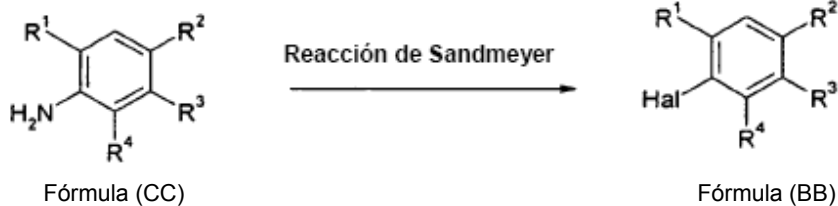
Un compuesto de la fórmula (Z) se puede preparar a partir de un compuesto de la fórmula (Q) por tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como un (diacetoxi)yodobenceno o un yodosilbenceno y una base tal como carbonato de sodio acuoso, hidróxido de litio o hidróxido de sodio en un disolvente tal como agua o un alcohol acuoso tal como etanol acuoso según los procedimientos de K. Schank and C. Lick, *Synthesis*, (1983), 392, R. Moriarty *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 1375, o de Z. Yang *et al.*, *Org. Lett.*, (2002), 4 (19), 3333.

Un ácido arilborónico de la fórmula (AA) se puede preparar a partir de un haluro de arilo de la fórmula (BB), en la que Hal es bromo o yodo, por métodos conocidos (véase, por ejemplo, W. Thompson and J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 5237 y R. Hawkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 3053). Por ejemplo, un haluro de arilo de la fórmula (BB) se puede tratar con un haluro de alquil-litio o de alquil-magnesio en un disolvente adecuado, preferiblemente éter dietílico o tetrahidrofurano, a una temperatura entre -80°C y 30°C , y el reactivo de aril-magnesio o aril-litio obtenido se puede hacer reaccionar entonces con un borato de trialquilo (preferiblemente borato de trimetilo) para dar un dialquilboronato de arilo que se puede hidrolizar hasta el ácido borónico deseado de la fórmula (AA) en condiciones ácidas.



Alternativamente un compuesto de la fórmula (BB) se puede hacer reaccionar con bis(pinacolato)diboro en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, N. Miyaura *et al.*, *J. Org. Chem.*, (1995), 60, 7508) y el boronato de arilo resultante se puede hidrolizar en condiciones ácidas para dar un ácido borónico de la fórmula (AA). Los haluros de arilo de la fórmula (BB) se pueden preparar a partir de las anilinas de la fórmula (CC) por métodos conocidos, por ejemplo por la reacción de Sandmeyer, a través de las correspondientes sales de diazonio.

Las anilinas de la fórmula (CC) son compuestos conocidos, o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos, por métodos conocidos.



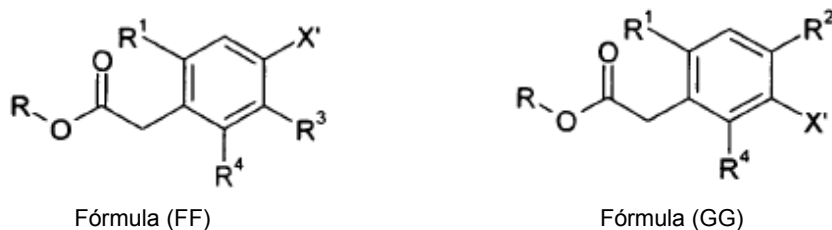
Compuestos adicionales de la fórmula (A) en la que R2 es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, se pueden preparar a partir de los compuestos de la fórmula (DD) en la que X' es un átomo o grupo adecuado para el acoplamiento cruzado con ácido aril-borónico o heteroaril-borónico en presencia de un catalizador de paladio adecuado y de una base en condiciones conocidas (véase, por ejemplo F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, *Synthesis*, (2004), 15, 2419 y A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 653, 83). Los átomos y grupos X' adecuados incluyen triflatos, y halógenos, especialmente cloro, bromo y yodo.



Similarmente, un compuesto de la fórmula (A) en la que R3 es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, se puede preparar a partir de un compuesto de la fórmula (EE) en la que X' es como se ha definido previamente y un ácido aril-borónico o heteroaril-borónico adecuado en condiciones similares catalizado por paladio.

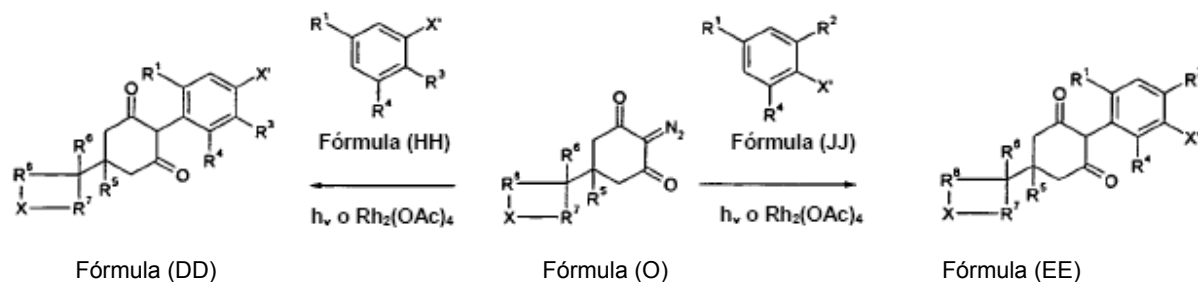


Los compuestos de la fórmula (DD) y de la fórmula (EE) se pueden preparar a partir de los compuestos de la fórmula (FF) y de la fórmula (GG) respectivamente, por uno o más de los procedimientos descritos previamente.



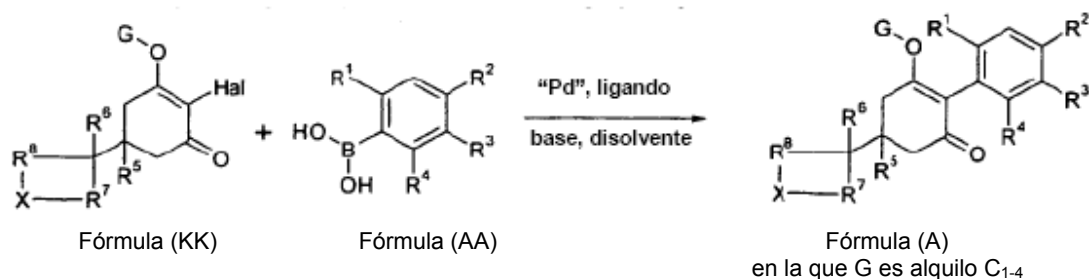
Los compuestos de la fórmula (FF) y de la fórmula (GG) se pueden preparar a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

Un compuesto de la fórmula (DD) se puede preparar también haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (O) con un compuesto de la fórmula (HH) en condiciones similares a las descritas anteriormente para la conversión de un compuesto de la fórmula (O) en un compuesto de la fórmula (A).

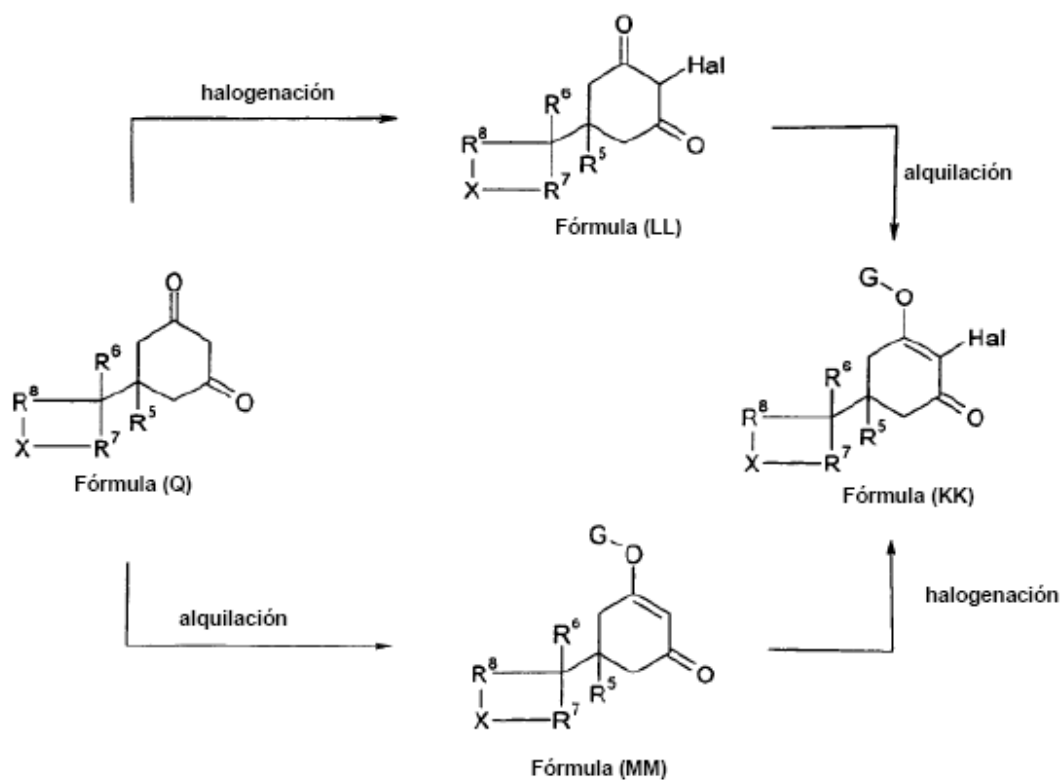


Similarmente, un compuesto de la fórmula (EE) se puede preparar a partir de un compuesto de la fórmula (O) y de un compuesto de la fórmula (JJ) en condiciones similares.

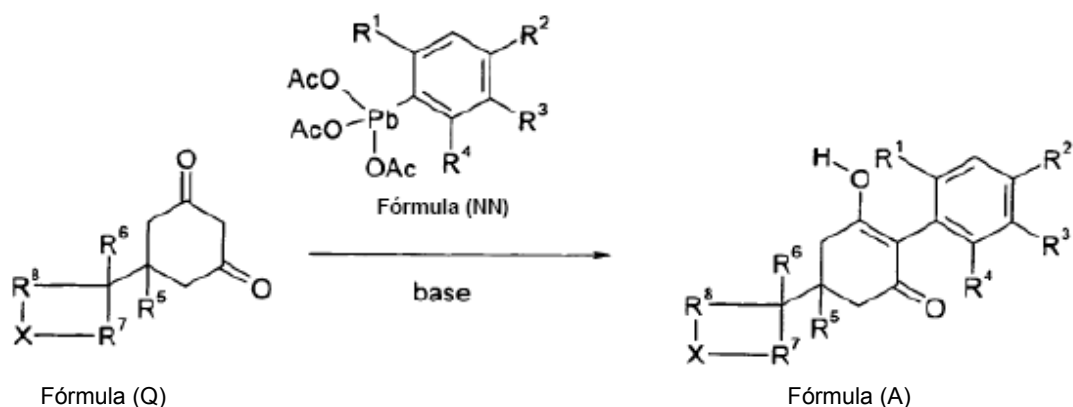
- 5 Compuestos adicionales de la fórmula (I) en la que G es alquilo C₁₋₄ se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (KK), en la que G es alquilo C₁₋₄ y Hal es un halógeno, preferiblemente bromo o yodo, con un ácido aril-borónico de la fórmula (AA) en presencia de un catalizador de paladio adecuado y una base y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado, y en un disolvente adecuado. Preferiblemente el catalizador de paladio es acetato de paladio, la base es fosfato de potasio, el ligando es 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo y el disolvente es tolueno.
- 10



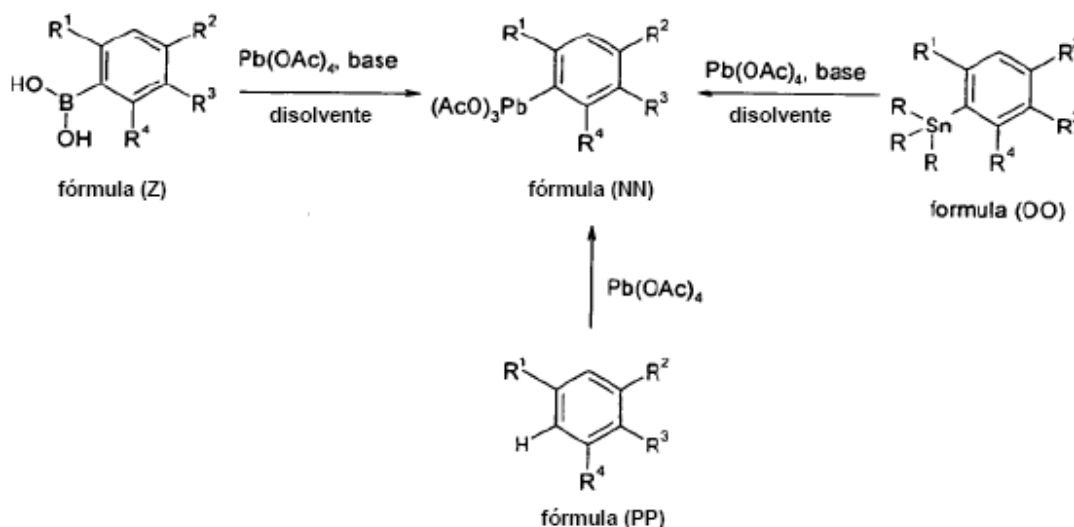
- 15 Un compuesto de la fórmula (KK) se puede preparar halogenando un compuesto de la fórmula (Q), seguido por la alquilación del haluro resultante de la fórmula (LL) con un haluro de alquilo C₁₋₄ o con ortoformiato de tri-alquilo C₁₋₄ en condiciones conocidas, por ejemplo por los procedimientos de R. Shepherd and A. White, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153, y Y.-L. Lin *et al.*, Bioorg. Med. Chem. 10 (2002), 685. Alternativamente, un compuesto de la fórmula (KK) se puede preparar alquilando un compuesto de la fórmula (Q) con un haluro de alquilo C₁₋₄ o con un ortoformiato de tri-alquilo C₁₋₄, y halogenando la enona resultante de la fórmula (MM) en condiciones conocidas.



Un compuesto de la fórmula (I) en la que G es H se puede preparar a partir de un compuesto de la fórmula (I) en la que G es alquilo C₁₋₄ por hidrólisis, preferiblemente en presencia de un catalizador ácido tal como ácido clorhídrico y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano. Compuestos adicionales de la fórmula (A) se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (Q) con un reactivo órgano-plumbífero de la fórmula (NN) en las condiciones descritas, por ejemplo, por J. Pinhey, *Pure and Appl. Chem.*, (1996), Vol. 68 (4), 819, y por M. Moloney *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2002), 43, 3407-3409.



El reactivo órgano-plumbífero de la fórmula (NN) se puede preparar a partir de un ácido borónico de la fórmula (Z) un estannano de la fórmula (OO), en la que R es alquilo C₁₋₄, o por plumbación directa de un compuesto de la fórmula (PP) con tetraacetato de plomo según procedimientos conocidos.



Otros compuestos de la fórmula (A) se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (Q) con un compuesto de triarilbismuto adecuado en las condiciones descritas, por ejemplo, por A. Yu. Fedorov *et al.*, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., (2005), 54 (11), 2602, y por P. Koech and M. Krische, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126 (17), 5350 y las referencias de los mismos.

Los compuestos de la fórmula (I) según la invención se pueden utilizar como herbicidas en forma no modificada, tal como se obtienen en la síntesis, pero generalmente se formulan en composiciones herbicidas en muy distintas formas utilizando adyuvantes de formulación, tal como vehículos, disolventes y sustancias tensioactivas. Las formulaciones pueden estar en diferentes formas físicas, por ejemplo en la forma de polvos para espolvorear, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, comprimidos efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones aceite-en-agua, aceites autosuspendibles, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones en cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o con un disolvente orgánico miscible en agua como vehículo), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, las descritas en el Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. Dichas formulaciones se pueden utilizar directamente o se pueden diluir antes de su uso. Se pueden preparar formulaciones diluidas, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Se pueden preparar las formulaciones, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con adyuvantes de la formulación con el fin de obtener composiciones en la forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos se pueden formular también con otros adyuvantes, por ejemplo sólidos finamente divididos, aceites minerales, aceites vegetales, aceites vegetales modificados, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas o combinaciones de los mismos. Los ingredientes activos pueden estar contenidos también en microcápsulas muy finas que consisten en un polímero. Las microcápsulas contienen los ingredientes activos en un soporte poroso. Esto permite que los ingredientes activos sean liberados en su entorno en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Las microcápsulas usualmente tienen un diámetro de 0,1 a 500 micras. Estas microcápsulas contienen los ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente 25 a 95 % en peso del peso de la cápsula. Los ingredientes activos se pueden presentar en la forma de un sólido monolítico, en la forma de partículas finas en una dispersión sólida o líquida o en la forma de una solución adecuada. Las membranas de encapsulación comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno, poliácridonitrilo, poliácridato, poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros que son conocidos por los expertos en la técnica relacionada con esta materia. Alternativamente es posible formar microcápsulas muy finas en las que el ingrediente activo está presente en la forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero en ese caso la microcápsula no es encapsulada.

Los adyuvantes de la formulación adecuados para la preparación de las composiciones según la invención son conocidos *per se*. Como vehículos líquidos se pueden usar: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanona, anhídridos de ácido, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butilenos, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos de ácido acético, alcohol-diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, dietilenglicol-butiril-éter, dietilenglicol-etil-éter, dietilenglicol-metil-éter, N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol-metil-éter, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etil-hexanol,

carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, etilenglicol-butil-éter, etilenglicol-metil-éter, gamma-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxipropanol, metil-isoamil-cetona, metil-isobutil-cetona, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, *m*-xileno, *n*-hexano, *n*-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, *o*-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG 400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, propilenglicol-metil-éter, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, propilenglicol-metil-éter, dietilenglicol-metil-éter, metanol, etanol, isopropanol, y alcoholes de alto peso molecular, tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidona y similares. Generalmente el agua es el vehículo de elección para la dilución de los concentrados. Los vehículos sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, kiéselgur, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montomorillonita de calcio, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras de nueces trituradas, lignina y materiales similares como se describe, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) & (d).

Un gran número de sustancias tensioactivas se puede usar ventajosamente en las formulaciones tanto sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que se pueden diluir con un vehículo antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no-iónicas o poliméricas y se pueden usar como agentes emulsionantes, humectantes o de suspensión o para otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de sulfatos de alquilo, tal como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de sulfonatos de alquilarilo, tales como dodecylbencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileño tal como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de alcohol-óxido de alquileño, tal como etoxilato de alcohol tridecílico; jabones, tal como estearato de sodio; sales de alquilnaftalensulfonatos, tal como dibutilnaftalensulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales sulfosuccinato, tal como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tal como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tal como cloruro de lauriltrimetilamonio, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tal como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de fosfato de mono- y di-alquilo; y también otras sustancias descritas por ejemplo, en "McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, N.J., 1981.

Otros adyuvantes que se pueden utilizar normalmente en las formulaciones de pesticidas incluyen inhibidores de la cristalización, sustancias modificadoras de la viscosidad, agentes de suspensión, colorantes, anti-oxidantes, agentes espumantes, absorbentes ligeros, ayudas para la mezcla, anti-espumas, agentes complejantes, sustancias neutralizantes o modificadoras del pH y tampones, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas, y también fertilizantes líquidos y sólidos.

Las formulaciones pueden comprender también sustancias activas adicionales, por ejemplo otros herbicidas, antidotos (*safeners*) de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas.

Las composiciones según la invención pueden incluir adicionalmente un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres alquílicos de dichos aceites o mezclas de tales aceites y derivados oleosos. La cantidad de aditivo oleoso utilizada en la composición según la invención generalmente es de 0,01 a 10 %, basada en la mezcla a pulverizar. Por ejemplo, se puede añadir el aditivo oleoso al tanque de pulverización a la concentración deseada una vez que ha sido preparada la mezcla de pulverización. Los aditivos oleosos preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de vaca. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos esencialmente 80 % en peso de ésteres alquílicos de aceites de pescado y 15 % en peso de aceite de colza metilado, y también 5 % en peso de los emulsionantes y modificadores de pH habituales. Los aditivos oleosos especialmente preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C₈-C₂₂, especialmente los derivados metílicos de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, siendo importantes por ejemplo los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Estos ésteres son conocidos como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado preferido de éster de ácido graso y metilo es Emery® 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados oleosos son conocidos también según el Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos oleosos se puede mejorar además combinándolos con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos. Ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos o catiónicos adecuados están listados en las páginas 7 y 8 del documento WO 97/34485. Las sustancias tensioactivas preferidas son los tensioactivos aniónicos del tipo de dodecylbencilsulfonato, especialmente las sales de calcio de los mismos, y también los tensioactivos no iónicos del tipo de etoxilato de alcoholes grasos. Se da especial preferencia a los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensioactivos comercialmente disponibles

son los tipos Genapol (Clariant AG). También son preferidos los tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados por óxido de polialquilo, que están comercialmente disponibles por ejemplo como Silwet L-77®, y también los tensioactivos perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el total de aditivos es generalmente de 1 a 30 % en peso. Ejemplos de aditivos oleosos que consisten en mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de los mismos con tensioactivos son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) y Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Las sustancias tensioactivas mencionadas se pueden usar también en las formulaciones solas, es decir sin aditivos oleosos.

Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso/tensioactivo puede contribuir a un aumento adicional de la acción. Son disolventes adecuados, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) y Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de estos disolventes puede variar de 10 a 80 % en peso del peso total. Dichos aditivos oleosos, que pueden estar en mezcla con disolventes, se describen, por ejemplo, en el documento US-A-4.834.908. Un aditivo oleoso comercialmente disponible descrito en ese documento es conocido por el nombre de MERGE® (BASF Corporation). Otro aditivo oleoso que es preferido según la invención es SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada.)

En adición a los aditivos oleosos listados antes, con el fin de aumentar la actividad de las composiciones según la invención es posible también añadir a la mezcla de pulverización formulaciones de alquilpirrolidonas, (por ejemplo, Agrimax®). Se pueden usar también formulaciones de redes sintéticas, tales como, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, Bond®, Courier® o Emerald®). Se pueden mezclar también soluciones que contienen ácido propiónico, por ejemplo Eurogkem Pen-e-trate®, con la mezcla de pulverización, como agentes que aumentan la actividad.

Las formulaciones herbicidas generalmente contienen de 0,1 a 99 % en peso, especialmente de 0,1 a 95 % en peso, de un compuesto de la fórmula I y de 1 a 99,9 % en peso de una formulación adyuvante, que preferiblemente incluye de 0 a 25 % en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales preferiblemente serán formulados como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

La proporción de aplicación de los compuestos de la fórmula I puede variar dentro de límites amplios y depende de la naturaleza del suelo, del método de aplicación (pre- o post-emergencia; tratamiento de las semillas; aplicación a los surcos de sembrado; sin aplicación al cultivo etc.), de la planta de cultivo, de las malas hierbas a controlar, de las condiciones climáticas prevalentes, y de otros factores determinados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivos. Los compuestos de la fórmula I según la invención se aplican generalmente a una proporción de 1 a 4000 g/ha, especialmente de 5 a 1000 g/ha. Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones:

(% = por ciento en peso):

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo:	1 a 95 %, preferiblemente 60 a 90 %
agente tensioactivo:	1 a 30 %, preferiblemente 5 a 20 %
vehículo líquido:	1 a 80 %, preferiblemente 1 a 35 %

Polvos:

ingrediente activo:	0,1 a 10 %, preferiblemente 0,1 a 5 %
vehículo sólido:	99,9 a 90 %, preferiblemente 99,9 a 99 %

Concentrados para suspensión:

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

Polvos humectables:

ingrediente activo:	0,5 a 90 %, preferiblemente 1 a 80 %
agente tensioactivo:	0,5 a 20 %, preferiblemente 1 a 15 %
vehículo sólido:	5 a 95 %, preferiblemente 15 a 90 %

Gránulos:

ingrediente activo: 0,1 a 30 %, preferiblemente 0,1 a 15 %

vehículo sólido: 99,5 a 70 %, preferiblemente 97 a 85 %

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

F1. Concentrados emulsionables

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5 %	10 %	25 %	50 %
dodecilbencenosulfonato de calcio	6 %	8 %	6 %	8 %
éter de aceite de ricino y poliglicol (36 mol de óxido de etileno)	4 %	-	4 %	4 %
octilfenol-poliglicol-éter (7-8 mol de óxido de etileno)	-	4 %	-	2 %
NMP	-	-	10 %	20 %
mezcla de hidrocarburos aromáticos C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %

Las emulsiones de de cualquier concentración deseada se pueden preparar a partir de tales concentrados por dilución con agua.

F2. Soluciones

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5 %	10 %	50 %	90 %
1-metoxi-3-(3-metoxi-propoxi)-propano	-	20 %	20 %	-
polietilenglicol MW 400	20 %	10 %	-	-
NMP	-	-	30 %	10 %
mezcla de hidrocarburos aromáticos C ₉ -C ₁₂	75 %	60 %	-	-

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

F3. Polvos humectables

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5 %	25 %	50 %	80 %
lignosulfonato de sodio	4 %	-	3 %	-
laurilsulfato de sodio	2 %	3 %	-	4 %
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6 %	5 %	6 %
octilfenol-poliglicol-éter (7-8 mol de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
ácido silícico altamente dispersado	1 %	3 %	5 %	10 %
caolín	88 %	62 %	35 %	-

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

F4. Gránulos recubiertos

	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1 %	5 %	15 %
ácido silícico altamente dispersado	0,9 %	2 %	2 %
vehículo inorgánico (diámetro 0,1-1 mm)	99,0 %	93 %	83 %

p. ej. CaCO₃ o SiO₂

El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, la solución se dispersa sobre el vehículo y seguidamente se

evapora el disolvente a vacío.

<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1 %	5 %	15 %
polietilenglicol MW 200	1,0 %	2 %	3 %
ácido silícico altamente dispersado	0,9 %	1 %	2 %
vehículo inorgánico (diámetro 0,1-1 mm) p. ej. CaCO_3 o SiO_2	98,0 %	92 %	80 %

El ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente, en un mezclador, al vehículo humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos no pulverulentos.

<u>F6. Gránulos extruidos</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	0,1 %	3 %	5 %	15 %
lignosulfonato de sodio	1,5 %	2 %	3 %	4 %
carboximetilcelulosa	1,4 %	2 %	2 %	2 %
caolín	97,0 %	93 %	90 %	79 %

El ingrediente activo se mezcla y se tritura con los adyuvantes y la mezcla se humedece con agua. Se somete a extrusión la mezcla resultante y después se seca en una corriente de agua.

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

Los polvos listos para usar se obtienen mezclando el ingrediente activo con los vehículos y moliendo la mezcla en un molino adecuado.

<u>F8. Concentrados para suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	3 %	10 %	25 %	50 %
etilenglicol	5 %	5 %	5 %	5 %
nonilfenol-poliglicol-éter (15 mol de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
lignosulfonato de sodio	3 %	3 %	4 %	5 %
carboximetilcelulosa	1 %	1 %	1 %	1 %
solución acuosa de formaldehído al 37 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
emulsión oleosa de silicona	0,8 %	0,8 %	0,8 %	0,8 %
agua	87 %	79 %	62 %	38 %

El ingrediente activo finamente triturado se mezcla íntimamente con los adyuvantes, dando un concentrado para suspensión a partir del cual se pueden preparar suspensiones de cualquier concentración deseada por dilución con agua.

La invención se refiere también a un método para el control selectivo de hierbas y malas hierbas en cultivos de plantas útiles, que comprende tratar las plantas útiles o el área de cultivo o el lugar de los mismos con un compuesto de la fórmula I.

- 5 Los cultivos de plantas útiles en los que se pueden usar las composiciones según la invención incluyen especialmente cereales, algodón, soja, remolacha de azúcar, caña de azúcar, plantaciones, colza, maíz y arroz, y para el control no selectivo de las malas hierbas. El término "cultivo" se debe entender también que incluye los cultivos que se han hecho

tolerantes para los herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo los inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante por ejemplo a las imidazolinonas, tales como imazamox, por métodos convencionales de reproducción, es la colza de verano Clearfield® (Canola). Los ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a los herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen por ejemplo variedades de maíz resistentes a glifosato y a glufosinato comercialmente disponibles con los nombre de fábrica RoundupReady® y LibertyLink®. Las malas hierbas a controlar pueden ser tanto malas hierbas monocotiledóneas como malas hierbas dicotiledóneas, tales como, por ejemplo, Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola y Veronica.

Se debe entender también como cultivos aquellos que se han hecho resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo el maíz Bt (resistente al taladrador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de la patata). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt-176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas están descritos en los documentos EP-A-451.878, EP-A-374.753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427.529. Son ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia a insecticidas y que expresan una o más toxinas KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33Be (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas y sus semillas pueden ser resistentes a los herbicidas y al mismo tiempo a la alimentación de insectos (sucesos transgénicos "apilados"). Las semillas pueden tener, por ejemplo, la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticidamente activa y al mismo tiempo ser tolerantes al glifosato. El término "cultivo" se debe entender que incluye también los cultivos obtenidos como resultado de métodos convencionales de producción o energía genética que contienen las llamadas características de producción (por ejemplo mejora del sabor, estabilidad de almacenamiento, contenido nutricional).

Las áreas para cultivo se debe entender que incluyen la tierra en la que las plantas de cultivo ya están creciendo así como la tierra que se destina para el cultivo de estas plantas de cultivo.

Los compuestos de la fórmula (I) según la invención se pueden usar también en combinación con uno o más herbicidas diferentes. En particular, las siguientes mezclas del compuesto de la fórmula (I) son importantes. Preferiblemente, el compuesto de la fórmula (I) es un compuesto listado en las tablas 1 a 35 que siguen:

compuesto de la fórmula (I) + acetoclor, compuesto de la fórmula (I) + acifluorfen, compuesto de la fórmula (I) + acifluorfen-sodio, compuesto de la fórmula (I) + aclonifen, compuesto de la fórmula (I) + acroleína, compuesto de la fórmula (I) + alaclor, compuesto de la fórmula (I) + aloxidima, compuesto de la fórmula (I) + alcohol alílico, compuesto de la fórmula (I) + ametrina, compuesto de la fórmula (I) + amicarbazona, compuesto de la fórmula (I) + amidosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + aminopirialid, compuesto de la fórmula (I) + amitrol, compuesto de la fórmula (I) + sulfamato de amonio, compuesto de la fórmula (I) + anilofos, compuesto de la fórmula (I) + asulam, compuesto de la fórmula (I) + atraton, compuesto de la fórmula (I) + atrazina, compuesto de la fórmula (I) + azimsulfuron, compuesto de la fórmula (I) + BCPC, compuesto de la fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de la fórmula (I) + benazolina, compuesto de la fórmula (I) + benfluralina, compuesto de la fórmula (I) + benfuresato, compuesto de la fórmula (I) + bensulfuron, compuesto de la fórmula (I) + bensulfuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + bensulida, compuesto de la fórmula (I) + bentazona, compuesto de la fórmula (I) + benzofendizona, compuesto de la fórmula (I) + benzobiciclon, compuesto de la fórmula (I) + benzofenap, compuesto de la fórmula (I) + bifenox, compuesto de la fórmula (I) + bilanafos, compuesto de la fórmula (I) + bispiribac, compuesto de la fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de la fórmula (I) + borax, compuesto de la fórmula (I) + bromacil, compuesto de la fórmula (I) + bromobutida, compuesto de la fórmula (I) + bromoxinil, compuesto de la fórmula (I) + butaclor, compuesto de la fórmula (I) + butafenacil, compuesto de la fórmula (I) + butamifos, compuesto de la fórmula (I) + butralin, compuesto de la fórmula (I) + butoxidim, compuesto de la fórmula (I) + butilato, compuesto de la fórmula (I) + ácido cacodílico, compuesto de la fórmula (I) + clorato de calcio, compuesto de la fórmula (I) + cafenstrol, compuesto de la fórmula (I) + carbetamida, compuesto de la fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de la fórmula (I) + carfentrazona-etil, compuesto de la fórmula (I) + CDEA, compuesto de la fórmula (I) + CEPC, compuesto de la fórmula (I) + clorflurenol, compuesto de la fórmula (I) + clorflurenol-metil, compuesto de la fórmula (I) + cloridazon, compuesto de la fórmula (I) + clorimuron, compuesto de la fórmula (I) + clorimuron-etil, compuesto de la fórmula (I) + ácido cloroacético, compuesto de la fórmula (I) + clortoluron, compuesto de la fórmula (I) + clorprofam, compuesto de la fórmula (I) + clorsulfuron, compuesto de la fórmula (I) + clortal, compuesto de la fórmula (I) + clortal-dimetilo, compuesto de la fórmula (I) + cinidon-etil, compuesto de la fórmula (I) + cinmetilil, compuesto de la fórmula (I) + cinosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + cisanilida, compuesto de la fórmula (I) + cletodim, compuesto de la fórmula (I) + clodinafop, compuesto de la fórmula (I) + clodinafop-propargilo, compuesto de la fórmula (I) + clomazona, compuesto de la fórmula (I) + clomeprop, compuesto de la fórmula (I) + clopiralid, compuesto de la fórmula (I) + cloransulam, compuesto de la fórmula (I) + cloransulam-metil, compuesto de la fórmula (I) + CMA, compuesto de la fórmula (I) + 4-CPB, compuesto de la fórmula (I) + CPMF, compuesto de la fórmula (I) + 4-CPP, compuesto de la fórmula (I) + CPPC, compuesto de la fórmula (I) + cresol, compuesto de la fórmula (I) + cumiluron, compuesto de la fórmula (I) + cianamida, compuesto de la fórmula (I) +

cianazina, compuesto de la fórmula (I) + cicloato, compuesto de la fórmula (I) + ciclosulfamuron, compuesto de la fórmula (I) + cicloxidim, compuesto de la fórmula (I) + cihalofop, compuesto de la fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de la fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de la fórmula (I) + 3,4-DA, compuesto de la fórmula (I) + daimuron, compuesto de la fórmula (I) + dalapon, compuesto de la fórmula (I) + dazomet, compuesto de la fórmula (I) + 2,4-DB, compuesto de la fórmula (I) + 3,4-DB, compuesto de la fórmula (I) + 2,4-DEB, compuesto de la fórmula (I) + desmedifam, compuesto de la fórmula (I) + dicamba, compuesto de la fórmula (I) + diclobenil, compuesto de la fórmula (I) + *orto*-diclorobenceno, compuesto de la fórmula (I) + *para*-diclorobenceno, compuesto de la fórmula (I) + diclorprop, compuesto de la fórmula (I) + diclorprop-P, compuesto de la fórmula (I) + diclofop, compuesto de la fórmula (I) + diclofop-metil, compuesto de la fórmula (I) + diclosulam, compuesto de la fórmula (I) + difenzoquat, compuesto de la fórmula (I) + metilsulfato de difenzoquat, compuesto de la fórmula (I) + diflufenican, compuesto de la fórmula (I) + diflufenzopir, compuesto de la fórmula (I) + dimefuron, compuesto de la fórmula (I) + dimepiperato, compuesto de la fórmula (I) + dimetaclor, compuesto de la fórmula (I) + dimetametrina, compuesto de la fórmula (I) + dimetenamid, compuesto de la fórmula (I) + dimetenamid-P, compuesto de la fórmula (I) + dimetipin, compuesto de la fórmula (I) + ácido dimetilarsínico, compuesto de la fórmula (I) + dinitramina, compuesto de la fórmula (I) + dinoterb, compuesto de la fórmula (I) + difenamid, compuesto de la fórmula (I) + diquat, compuesto de la fórmula (I) + dibromuro de diquat, compuesto de la fórmula (I) + ditiopir, compuesto de la fórmula (I) + diuron, compuesto de la fórmula (I) + DNOC, compuesto de la fórmula (I) + 3,4-DP, compuesto de la fórmula (I) + DSMA, compuesto de la fórmula (I) + EBEP, compuesto de la fórmula (I) + endotal, compuesto de la fórmula (I) + EPTC, compuesto de la fórmula (I) + esprocarb, compuesto de la fórmula (I) + etalfuralin, compuesto de la fórmula (I) + etametsulfuron, compuesto de la fórmula (I) + etametsulfuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + etofumesato, compuesto de la fórmula (I) + etoxifen, compuesto de la fórmula (I) + etoxisulfuron, compuesto de la fórmula (I) + etobenzanid, compuesto de la fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de la fórmula (I) + fenoxaprop-P-etil, compuesto de la fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de la fórmula (I) + sulfato ferroso, compuesto de la fórmula (I) + flamprop-M, compuesto de la fórmula (I) + flazasulfuron, compuesto de la fórmula (I) + florasulam, compuesto de la fórmula (I) + fluazifop, compuesto de la fórmula (I) + fluazifop-butil, compuesto de la fórmula (I) + fluazifop-P, compuesto de la fórmula (I) + fluazifop-P-butil, compuesto de la fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de la fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de la fórmula (I) + flucetosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + flucloralin, compuesto de la fórmula (I) + flufenacet, compuesto de la fórmula (I) + flufenpir, compuesto de la fórmula (I) + flufenpir-etil, compuesto de la fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de la fórmula (I) + flumiclorac, compuesto de la fórmula (I) + flumiclorac-pentilo, compuesto de la fórmula (I) + flumioxazin, compuesto de la fórmula (I) + fluometuron, compuesto de la fórmula (I) + fluoroglicofen, compuesto de la fórmula (I) + fluoroglicofen-etil, compuesto de la fórmula (I) + flupropanato, compuesto de la fórmula (I) + flupirsulfuron, compuesto de la fórmula (I) + flupirsulfuron-metil-sodio, compuesto de la fórmula (I) + flurenol, compuesto de la fórmula (I) + fluridona, compuesto de la fórmula (I) + fluorocloridona, compuesto de la fórmula (I) + fluoroxipir, compuesto de la fórmula (I) + flurtamona, compuesto de la fórmula (I) + flutiacet, compuesto de la fórmula (I) + flutiacet-metil, compuesto de la fórmula (I) + fomesafen, compuesto de la fórmula (I) + foramsulfuron, compuesto de la fórmula (I) + fosamina, compuesto de la fórmula (I) + glufosinato, compuesto de la fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de la fórmula (I) + glifosato, compuesto de la fórmula (I) + halosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + halosulfuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + haloxifop, compuesto de la fórmula (I) + haloxifop-P, compuesto de la fórmula (I) + HC-252, compuesto de la fórmula (I) + hexazinona, compuesto de la fórmula (I) + imazametabenz, compuesto de la fórmula (I) + imazametabenz-metil, compuesto de la fórmula (I) + imazamox, compuesto de la fórmula (I) + imazapic, compuesto de la fórmula (I) + imazapir, compuesto de la fórmula (I) + imazaquin, compuesto de la fórmula (I) + imazetapir, compuesto de la fórmula (I) + imazosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + indanofan, compuesto de la fórmula (I) + yodometano, compuesto de la fórmula (I) + yodosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + yodosulfuron-metil-sodio, compuesto de la fórmula (I) + ioxinil, compuesto de la fórmula (I) + isoproturon, compuesto de la fórmula (I) + isouron, compuesto de la fórmula (I) + isoxaben, compuesto de la fórmula (I) + isoxaclortol, compuesto de la fórmula (I) + isoxaflutol, compuesto de la fórmula (I) + karbutilato, compuesto de la fórmula (I) + lactofen, compuesto de la fórmula (I) + lenacil, compuesto de la fórmula (I) + linuron, compuesto de la fórmula (I) + MAA, compuesto de la fórmula (I) + MAMA, compuesto de la fórmula (I) + MCPA, compuesto de la fórmula (I) + MCPA-tioetilo, compuesto de la fórmula (I) + MCPB, compuesto de la fórmula (I) + mecoprop, compuesto de la fórmula (I) + mecoprop-P, compuesto de la fórmula (I) + mefenacet, compuesto de la fórmula (I) + mefluidida, compuesto de la fórmula (I) + mesosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + mesosulfuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + mesotriona, compuesto de la fórmula (I) + metam, compuesto de la fórmula (I) + metamifop, compuesto de la fórmula (I) + metamitron, compuesto de la fórmula (I) + metazaclor, compuesto de la fórmula (I) + metabenztiазuron, compuesto de la fórmula (I) + ácido metilarsónico, compuesto de la fórmula (I) + metildimron, compuesto de la fórmula (I) + isotiocianato de metilo, compuesto de la fórmula (I) + metobenzuron, compuesto de la fórmula (I) + metolaclor, compuesto de la fórmula (I) + S-metolaclor, compuesto de la fórmula (I) + metosulam, compuesto de la fórmula (I) + metoxuron, compuesto de la fórmula (I) + metribuzin, compuesto de la fórmula (I) + metsulfuron, compuesto de la fórmula (I) + metsulfuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + MK-616, compuesto de la fórmula (I) + molinato, compuesto de la fórmula (I) + monolinuron, compuesto de la fórmula (I) + MSMA, compuesto de la fórmula (I) + naproanilida, compuesto de la fórmula (I) + napropamida, compuesto de la fórmula (I) + naptalam, compuesto de la fórmula (I) + neburon, compuesto de la fórmula (I) + nicosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + ácido nonanoico, compuesto de la fórmula (I) + norflurazon, compuesto de la fórmula (I) + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de la fórmula (I) + orbencarb, compuesto de la fórmula (I) +

- ortosulfamuron, compuesto de la fórmula (I) + orizalin, compuesto de la fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de la fórmula (I) + oxadiazon, compuesto de la fórmula (I) + oxasulfuron, compuesto de la fórmula (I) + oxaziclonofona, compuesto de la fórmula (I) + oxifluorfen, compuesto de la fórmula (I) + paraquat, compuesto de la fórmula (I) + dicloruro de paraquat, compuesto de la fórmula (I) + pebulato, compuesto de la fórmula (I) + pendimetalin, compuesto de la fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de la fórmula (I) + pentaclorofenol, compuesto de la fórmula (I) + pentanoclor, compuesto de la fórmula (I) + pentoxazona, compuesto de la fórmula (I) + petoxamid, compuesto de la fórmula (I) + aceites de petróleo, compuesto de la fórmula (I) + fenmedifam, compuesto de la fórmula (I) + fenmedifam-etil, compuesto de la fórmula (I) + picloram, compuesto de la fórmula (I) + picolinafen, compuesto de la fórmula (I) + pinoxaden, compuesto de la fórmula (I) + piperofos, compuesto de la fórmula (I) + arsenito de potasio, compuesto de la fórmula (I) + azida de potasio, compuesto de la fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de la fórmula (I) + primisulfuron, compuesto de la fórmula (I) + primisulfuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + prodiamina, compuesto de la fórmula (I) + profluazol, compuesto de la fórmula (I) + profoxidim, compuesto de la fórmula (I) + prometon, compuesto de la fórmula (I) + prometrin, compuesto de la fórmula (I) + propaclor, compuesto de la fórmula (I) + propanil, compuesto de la fórmula (I) + propaquizafop, compuesto de la fórmula (I) + propazina, compuesto de la fórmula (I) + profam, compuesto de la fórmula (I) + propisoclor, compuesto de la fórmula (I) + propoxicarbazona, compuesto de la fórmula (I) + propoxicarbazona-sodio, compuesto de la fórmula (I) + propizamida, compuesto de la fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto de la fórmula (I) + prosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + piraclonil, compuesto de la fórmula (I) + piraflufen, compuesto de la fórmula (I) + piraflufen-etil, compuesto de la fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de la fórmula (I) + pirazosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + pirazosulfuron-etil, compuesto de la fórmula (I) + pirazoxifen, compuesto de la fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de la fórmula (I) + piributicarb, compuesto de la fórmula (I) + piridafol, compuesto de la fórmula (I) + piridato, compuesto de la fórmula (I) + piriftalid, compuesto de la fórmula (I) + piriminobac, compuesto de la fórmula (I) + piriminobac-metil, compuesto de la fórmula (I) + pirimisulfan, compuesto de la fórmula (I) + piritiobac, compuesto de la fórmula (I) + piritiobac-sodio, compuesto de la fórmula (I) + quinclorac, compuesto de la fórmula (I) + quinmerac, compuesto de la fórmula (I) + quincloclamina, compuesto de la fórmula (I) + quizalofop, compuesto de la fórmula (I) + quizalofop-P, compuesto de la fórmula (I) + rimsulfuron, compuesto de la fórmula (I) + setoxidim, compuesto de la fórmula (I) + siduron, compuesto de la fórmula (I) + simazina, compuesto de la fórmula (I) + simetrin, compuesto de la fórmula (I) + SMA, compuesto de la fórmula (I) + arsenito de sodio, compuesto de la fórmula (I) + azida de sodio, compuesto de la fórmula (I) + clorato de sodio, compuesto de la fórmula (I) + sulcotriona, compuesto de la fórmula (I) + sulfentrazona, compuesto de la fórmula (I) + sulfometuron, compuesto de la fórmula (I) + sulfometuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + sulfosato, compuesto de la fórmula (I) + sulfosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + ácido sulfúrico, compuesto de la fórmula (I) + aceites de alquitrán, compuesto de la fórmula (I) + 2,3,6-TBA, compuesto de la fórmula (I) + TCA, compuesto de la fórmula (I) + TCA-sodio, compuesto de la fórmula (I) + tebutiuron, compuesto de la fórmula (I) + tepraloxidim, compuesto de la fórmula (I) + terbacil, compuesto de la fórmula (I) + terbumeton, compuesto de la fórmula (I) + terbutilazina, compuesto de la fórmula (I) + terbutrin, compuesto de la fórmula (I) + tenilclor, compuesto de la fórmula (I) + tiazopir, compuesto de la fórmula (I) + tifensulfuron, compuesto de la fórmula (I) + tifensulfuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + tiobencarb, compuesto de la fórmula (I) + tiocarbazil, compuesto de la fórmula (I) + topamezona, compuesto de la fórmula (I) + tralcoxidim, compuesto de la fórmula (I) + tri-allato, compuesto de la fórmula (I) + triasulfuron, compuesto de la fórmula (I) + triaziflam, compuesto de la fórmula (I) + tribenuron, compuesto de la fórmula (I) + tribenuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + tricamba, compuesto de la fórmula (I) + triclopir, compuesto de la fórmula (I) + trietazina, compuesto de la fórmula (I) + trifloxisulfuron, compuesto de la fórmula (I) + trifloxisulfuron-sodio, compuesto de la fórmula (I) + trifluralina, compuesto de la fórmula (I) + triflusulfuron, compuesto de la fórmula (I) + triflusulfuron-metil, compuesto de la fórmula (I) + trihidroxitriazina, compuesto de la fórmula (I) + tritosulfuron, compuesto de la fórmula (I) + éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético (CAS RN 353292-31-6), compuesto de la fórmula (I) + ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ilcarbon- il sulfamoi]-5-metiltiofen-3-carboxílico (BAY636), compuesto de la fórmula (I) + BAY747 (CAS RN 335104-84-2), compuesto de la fórmula (I) + topamezona (CAS RN 210631-68-8), compuesto de la fórmula (I) + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5), y compuesto de la fórmula (I) + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.
- Los compañeros de mezcla del compuesto de la fórmula (I) pueden estar también en forma de ésteres o sales, como se menciona por ejemplo, en The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC), 2000.

La relación de mezcla del compuesto de la fórmula (I) al compañero de mezcla es preferiblemente de 1:100 a 1000:1.

Las mezclas se pueden usar ventajosamente en las formulaciones mencionadas antes (en cuyo caso "ingrediente activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de la fórmula (I) con el compañero de mezcla).

- Los compuestos de la fórmula (I) según la invención se pueden usar también en combinación con antidotos de herbicidas. Preferiblemente, en estas mezclas, el compuesto de la fórmula (I) es uno de los compuestos listados en las tablas 1 a 35 que siguen. Especialmente, se toman en consideración las siguientes mezclas con antidotos (*safeners*) de herbicidas:

compuesto de la fórmula (I) + cloquintocet-mexil, compuesto de la fórmula (I) + cloquintocet ácido y sus sales, compuesto de la fórmula (I) + fenclorazol-etil, compuesto de la fórmula (I) + fenclorazol ácido y sus sales, compuesto de la fórmula (I) + mefenpir-dietil, compuesto de la fórmula (I) + mefenpir diácido, compuesto de la fórmula (I) + isoxadifen-etil, compuesto de la fórmula (I) + isoxadifen ácido, compuesto de la fórmula (I) + furilazol, compuesto de la fórmula (I) + furilazol isómero R, compuesto de la fórmula (I) + benoxacor, compuesto de la fórmula (I) + diclormid, compuesto de la fórmula (I) + AD-67, compuesto de la fórmula (I) + oxabetrinil, compuesto de la fórmula (I) + ciometrinil, compuesto de la fórmula (I) + ciometrinil isómero Z, compuesto de la fórmula (I) + fenclorim, compuesto de la fórmula (I) + cipro sulfamida, compuesto de la fórmula (I) + anhídrido naftálico, compuesto de la fórmula (I) + flurazol, compuesto de la fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de la fórmula (I) + CL 304,415, compuesto de la fórmula (I) + diclonon, compuesto de la fórmula (I) + fluxofenim, compuesto de la fórmula (I) + DKA-24, compuesto de la fórmula (I) + R-29148 y compuesto de la fórmula (I) + PPG-1292. Se puede observar un efecto de protección contra herbicidas para las mezclas de compuesto de la fórmula (I) + dimron, compuesto de la fórmula (I) + MCPA, compuesto de la fórmula (I) + mecoprop y compuesto de la fórmula (I) + mecoprop-P.

Los antídotos y herbicidas mencionados antes, están descritos, por ejemplo, en el Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000. El R-29148 está descrito, por ejemplo por P. B. Goldsbrough *et al.*, Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 y las referencias indicadas allí, el PPG-1292 es conocido a partir del documento WO9211761, y la N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida es conocida por el documento EP365484.

Los compuestos de la fórmula (I) según la invención se pueden usar también en combinación con los co-herbicidas y antídotos mencionados antes para formar una mezcla a tres bandas que contiene un compuesto de la fórmula (I), un co-herbicida y un antídoto.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención adicionalmente.

Ejemplos de preparación:

Ejemplo 1

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

Etapas

Se suspende cloruro de metoximetiltrifenilfosfonio (81,8 g) en THF seco (200 ml) y se agita bajo nitrógeno a 0 °C. Se transfiere una solución 1 molar de bis(trimetilsilil)amiduro de litio en THF (239 ml) a un embudo de adición mediante una cánula bajo nitrógeno y se añade a lo largo de 20 minutos. La solución pardo-rojiza resultante se agita a 0-20 °C durante 1 hora. Se enfría después la mezcla a -25 °C y se añade tetrahidro-4H-piran-4-ona (20 ml) a lo largo de 10 minutos. Se separa el baño de enfriamiento y se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente, después se agita durante 22 horas. Se vierte la mezcla de reacción sobre agua (400 ml) y se extrae con éter (2×400 ml). Se reúnen los extractos orgánicos, se lavan con agua (2×400 ml) y salmuera (400 ml), se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío. Se trata el residuo con 800 ml de éter:hexano (1:1), se agita durante 15 minutos, después se enfría en un baño de hielo durante 10 minutos y se filtra a vacío para separar el óxido de trifenilfosfina precipitado. Se concentra el filtrado, se trata de nuevo con 400 ml de éter:hexano (1:1), se agita durante 15 minutos, después se enfría en un baño de hielo y se separa el precipitado adicional por filtración. Se concentra el filtrado dando 25,371 g de un aceite pardo. Se purifica el material crudo por destilación a vacío para obtener 4-(metoximetilen)tetrahidropirano (punto de ebullición 66 °C/20 mm de Hg).

Etapas

Se agita a temperatura ambiente durante 4 ½ horas, una mezcla de 4-(metoximetilen)tetrahidropirano (17,18 g, 134 mmol) y ácido tolueno-4-sulfónico hidratado (35,76 g, 188 mmol) en una mezcla de agua (90 ml) y THF (90 ml). Se trata la mezcla con una solución acuosa saturada de NaHCO₃ (300 ml) y se agita hasta que cesa la efervescencia. Se transfiere la mezcla a un embudo de separación, se añade salmuera (100 ml), y se extrae la reacción con diclorometano (4×150 ml). Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se concentra el filtrado a vacío para obtener tetrahidropiran-4-carboxaldehído.

Etapas

A una solución de tetrahidropiran-4-carboxaldehído (12,0 g, 105 mmol) en diclorometano (300 ml) se añade trifenilfosforaniliden-2-propanona (33,43 g, 105 mmol) en una porción. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 16 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se concentra a vacío. Se añade hexano (300 ml) al residuo, y se agita la mezcla y después se filtra a vacío. Se suspende el sólido en hexano (100 ml), se agita y después se filtra y se desprecia el sólido restante. Se reúnen los filtrados y se concentran a vacío dando un aceite amarillo. Se disuelve el aceite en diclorometano (250 ml), se añade trifenilfosforaniliden-2-propanona (9,55 g, 30 mmol) y se calienta la mezcla a reflujo

durante 7 días más.

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

5 Etapa 4

Se añade malonato de dietilo (8,86 ml, 58 mmol) gota a gota a lo largo de 3 minutos a una solución de sodio (1,48 g, 64 mmol) en etanol (80 ml) enfriada en un baño de hielo. Una vez que se ha completado la adición se separa el baño de enfriamiento y se agita la reacción durante 25 minutos a temperatura ambiente, después se enfría de nuevo la mezcla de reacción en un baño de hielo. Se añade a la mezcla de reacción mediante un embudo de adición a lo largo de 15 minutos, una solución de 4-(tetrahidropiran-4-il)-3-buten-2-ona (7,50 g, 49 mmol) en etanol (45 ml). Una vez que se ha completado la adición se separa el baño de enfriamiento y se agita la solución amarilla a temperatura ambiente durante 19 horas. Se acidifica la mezcla de reacción a pH 3 mediante la adición gota a gota de ácido clorhídrico 2 M acuoso, se añade agua para disolver el precipitado y se extrae la mezcla de reacción con diclorometano. Los extractos orgánicos se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se concentra el filtrado a vacío. El residuo se recoge en isopropanol (50 ml) y se añade una solución acuosa 2 M de hidróxido de sodio (140 ml). Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 20 horas. Se concentra a vacío la mezcla de reacción para separar el isopropanol, y después se calienta a 70 °C. Se añade cuidadosamente una solución acuosa 2 M de ácido clorhídrico hasta que la mezcla de reacción alcanza pH 2. La mezcla de reacción se calienta durante 2 ½ horas a 75 °C, después se enfría a temperatura ambiente y el producto se extrae con acetato de etilo. Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío para dar la 5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona.

Etapa 5

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

Etapa 6

Una porción del iluro (0,70 g, 1,76 mmol) preparado en la etapa 5, ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico (0,372 g, 1,93 mmol), acetato de paladio (0,02 g, 0,09 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (0,583 g, 1,76 mmol) e hidróxido de litio monohidratado (0,222 g, 5,28 mmol) se añaden a una mezcla de 1,2-dimetoxietano (20 ml) y agua (5 ml) y se calienta la mezcla a 50 °C durante 5 ¼ horas. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se filtra a través de tierra de diatomeas para separar el catalizador, y el filtrado se somete a reparto entre acetato de etilo y agua. Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y hexano para dar la 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona.

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

Ejemplo 2

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

Etapa 1

Se añade (2-oxopropil)fosfonato de dimetilo (32,06 g, 193 mmol) a una solución enfriada en baño de hielo de hidróxido de potasio (10,83 g, 193 mmol) en agua (30 ml) y etanol (170 ml) y se agita la mezcla. Se añade gota a gota tetrahidrofurano-3-carboxaldehído (solución al 50 % en peso en agua, 25 ml, 138 mmol) y se agita la mezcla de reacción a 5 °C durante 10 minutos. Se separa el baño de enfriamiento y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 7 horas. Se separa la mayor parte del disolvente a vacío, se añaden agua (100 ml) y éter dietílico (200 ml), se vierte la mezcla en un embudo de separación y se recoge la fase orgánica. Se extrae tres veces la fase acuosa con éter dietílico, y se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y hexano para dar la 4-(tetrahidrofurano-3-il)-3-buten-2-ona como un líquido amarillo pálido.

Etapa 2

Se añade gota a gota malonato de dietilo (6,50 ml, 43 mmol) a una solución enfriada en baño de hielo de sodio (1,07 g, 46 mmol) en etanol anhidro (60 ml) y una vez completada la adición se separa el baño de enfriamiento y se agita la

mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 25 minutos. Se enfría la mezcla en un baño de hielo y se añade gota a gota una solución de 4-(tetrahydrofurano-3-il)-3-buten-2-ona (5,0 g, 36 mmol) en etanol (30 ml). Una vez completada la adición se separa el baño de enfriamiento y se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 19 horas. Se acidifica la mezcla de reacción a pH 3 mediante la adición gota a gota de ácido clorhídrico 2 M acuoso, se añade agua para disolver cualquier precipitado formado y se extrae la mezcla de reacción con diclorometano. Los extractos orgánicos se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío para obtener un aceite amarillo que se recoge en isopropanol (35 ml) y se añade una solución 2 M acuosa de hidróxido de sodio (100 ml). Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla de reacción se concentra a vacío para separar el isopropanol y después se calienta a 70 °C. Se añade cuidadosamente una solución 2 M acuosa de ácido clorhídrico hasta que la mezcla de reacción alcance pH 1. Se calienta la mezcla de reacción durante 1 ½ horas a 70 °C y después se enfría a temperatura ambiente, se diluye con agua y el producto se extrae con acetato de etilo. Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío para dar la 5-(tetrahydrofurano-3-il)ciclohexano-1,3-diona como un sólido amarillo.

Etapa 3

Se añade gota a gota una solución de 5-(tetrahydrofurano-3-il)ciclohexano-1,3-diona (1,82 g, 10 mmol) y carbonato de sodio (1,06 g, 10 mol) en agua (25 ml) a una suspensión de diacetato de yodobenceno (3,22 g, 10 mmol) y carbonato de sodio (1,06 g, 10 mmol) en agua (35 ml) y se agita a temperatura ambiente durante 3 ½ horas. Se somete a reparto la mezcla entre salmuera y diclorometano y el extracto orgánico se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y el filtrado se evapora para dar una espuma amarilla. Se recoge el residuo en éter dietílico y se evapora el éter para dar el iluro de yodonio deseado, como un sólido amarillo.

Etapa 4

Una porción del iluro (0,85 g, 2,21 mmol), ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico (0,467 g, 2,43 mmol), acetato de paladio (0,025 g, 0,11 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (0,734 g, 2,21 mmol) e hidróxido de litio monohidratado (0,278 g, 6,63 mmol), se añaden a una mezcla de 1,2-dimetoxietano (24 ml) y agua (6 ml) y se calienta la mezcla a 50 °C durante 5 ¼ horas. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se filtra a través de tierra de diatomeas para separar el catalizador, y el filtrado se somete a reparto entre acetato de etilo y agua. Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y hexano para dar la 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-5-(tetrahydrofurano-3-il)ciclohexano-1,3-diona.

Datos ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ_{H} 6,94 (s, 2H), 3,93-3,89 (t, 1H), 3,87-3,83 (m, 1H), 3,76-3,70 (q, 1H), 3,44-3,39 (t, 1H), 2,64-2,62 (m, 1H), 2,53-2,48 (m, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,34-2,24 (m, 6H), 2,21-2,12 (m, 1H), 2,11-1,99 (m, 2H), 1,65-1,55 (m, 1H), 1,05-1,01 (m, 6H)

Ejemplo 3

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

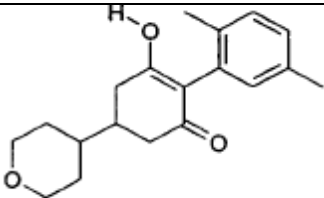
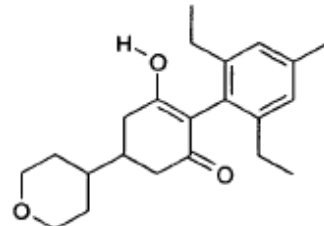
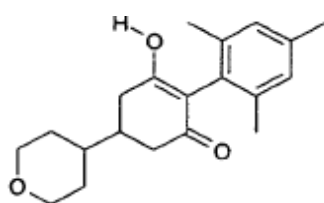
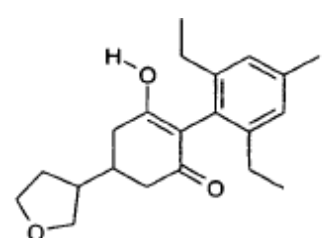
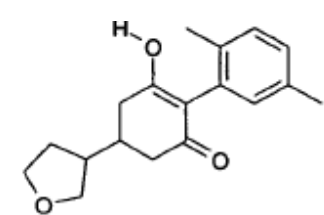
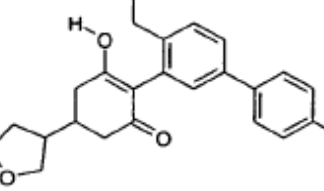
A una mezcla de 5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona (196 mg; 1 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (610 mg; 5 mmol) se añade cloroformo seco (4 ml) en atmósfera de nitrógeno, y se agita la mezcla a temperatura ambiente hasta que se disuelvan todos los sólidos. Se añaden entonces a esta solución tolueno seco (2 ml) y una solución de triacetato de 3,5-dimetilbifen-4-il-plomo (1,2 mmol) en cloroformo. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 1 hora. Se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se acidifica hasta pH 1 con ácido clorhídrico 2 N acuoso, se filtra y el filtrado se extrae con diclorometano (2×40 ml). Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a vacío. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar la 2-(3,5-dimetilbifen-4-il)-5-(tetrahidropiran-4-il)ciclohexano-1,3-diona.

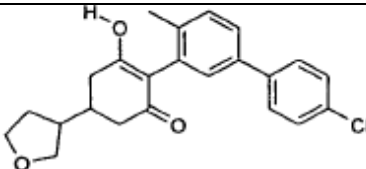
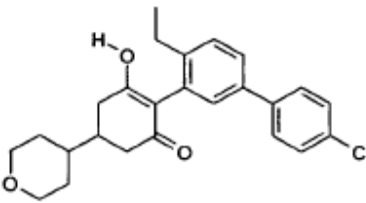
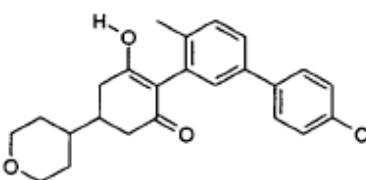
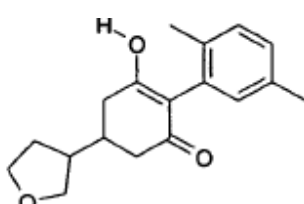
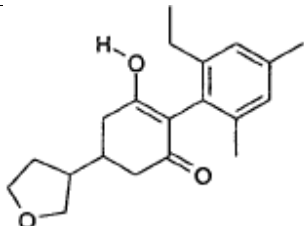
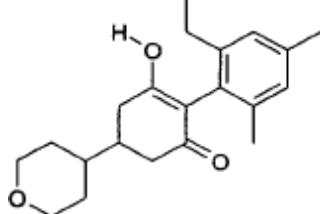
Datos ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ_{H} 7,58 (d, 2H), 7,43 (dd, 2H); 7,34 (d, 1H), 7,33 (s, 2H), 5,92 (br s, 1H), 4,03 (m, 2H), 3,39 (m, 2H), 2,69 (m, 2H), 2,44 (dd, 1H), 2,26 (dd, 1H), 2,17 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,09 (m, 1H), 1,70 (m, 2H), 1,56 (m, 1H), 1,43 (m, 2H)

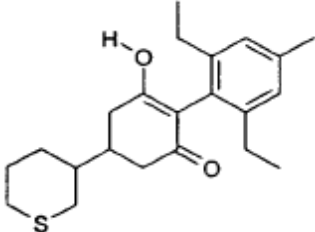
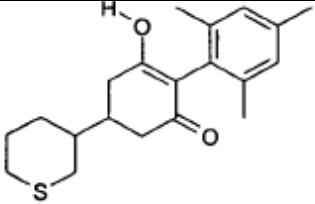
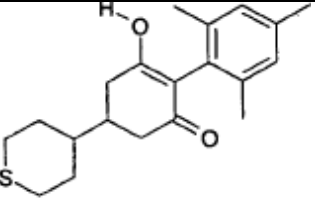
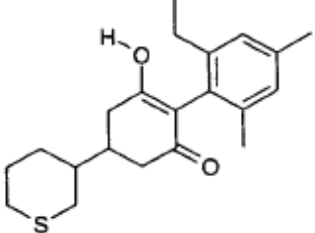
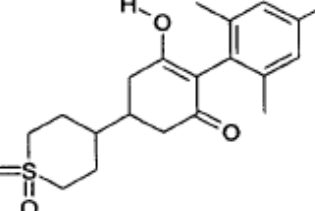
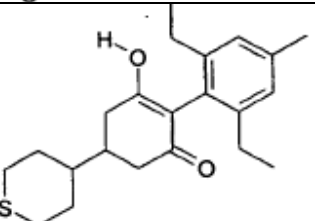
Los compuestos de la Tabla T1 que sigue se preparan por métodos similares utilizando materiales de partida apropiados.

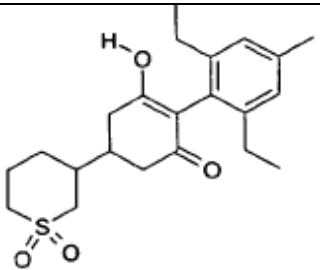
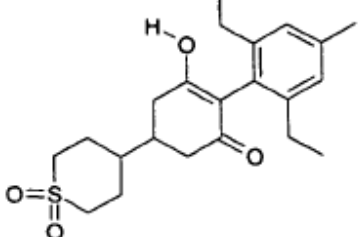
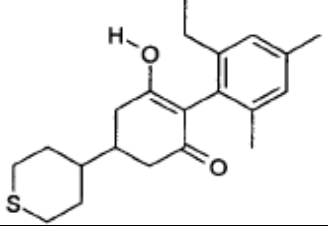
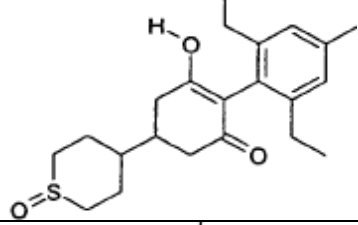
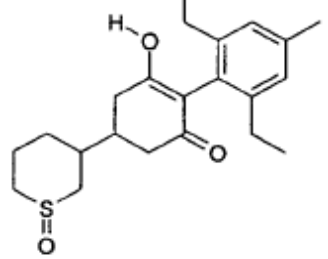
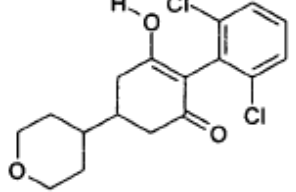
Tabla T1

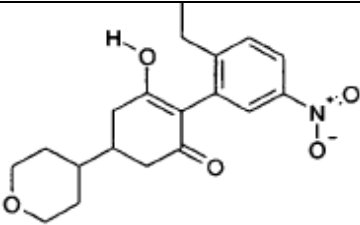
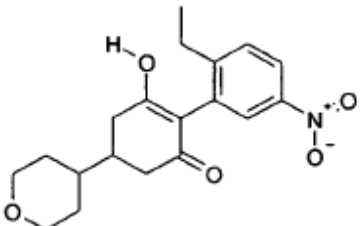
Compuesto Número	Estructura	^1H NMR- CDCl_3 a menos que se indique otra cosa
T1		δ 7,17 (dd, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,86 (s, 1H), 5,30 (br s, 1H), 4,03 (dd, 2H), 3,39 (t, 2H), 2,68-2,62

Compuesto Número	Estructura	¹ H NMR-CDCl ₃ a menos que se indique otra cosa
		(m, 2H), 2,35-2,26 (m, 5H), 2,08-1,99 (m, 4H), 1,68 (d, 2H), 1,59-1,51 (m, 1H), 1,45-1,34 (m, 2H)
T2		δ 6,98 (s, 2H), 5,54 (br s, 1H), 4,04 (d, 2H), 3,40 (t, 2H), 2,71-2,64 (m, 2H), 2,47-2,23 (m, 9H), 2,11-2,00 (m, 1H), 1,72-1,69 (m, 2H), 1,60 (m, 1H), 1,50-1,35 (m, 2H), 1,08 (m, 6H)
T3		δ 6,94 (s, 2H), 5,55 (s, 1H), 4,04 (d, 2H), 3,40 (t, 2H), 2,70-2,63 (m, 2H), 2,46-2,39 (m, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,25-2,21 (m, 1H), 2,07 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 2,11-2,01 (m, 1H), 1,70 (d, 2H), 1,62-1,56 (m, 1H), 1,48-1,34 (m, 2H)
T4		δ 6,94 (s, 2H), 3,93-3,89 (t, 1H), 3,87-3,83 (m, 1H), 3,76-3,70 (q, 1H), 3,44-3,39 (t, 1H), 2,64-2,62 (m, 1H), 2,53-2,48 (m, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,34-2,24 (m, 6H), 2,21-2,12 (m, 1H), 2,11-1,99 (m, 2H), 1,65-1,55 (m, 1H), 1,05-1,01 (m, 6H)
T5		δ 7,18 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 6,86 (s, 1H), 5,79 (br d, 1H), 4,01-3,96 (m, 1H), 3,95-3,89 (m, 1H), 3,82-3,76 (m, 1H), 3,52-3,43 (m, 1H), 2,73-2,62 (m, 1H), 2,59-2,39 (m, 3H), 2,29 (s, 3H), 2,34-2,04 (m, 6H), 1,70-1,58 (m, 1H)
T6		δ 7,55-7,37 (m, 6H), 7,22 (m, 1H), 5,75 (br d, 1H), 4,02-3,97 (m, 1H), 3,95-3,90 (m, 1H), 3,83-3,77 (m, 1H), 3,55-3,45 (m, 1H), 2,74-2,68 (m, 1H), 2,62-2,09 (m, 7H), 1,72-1,58 (m, 2H), 1,16-1,11 (m, 3H)
T7		δ 7,48 (d, 3H), 7,37 (d, 3H), 7,24 (m, 1H), 5,89 (br s, 1H), 3,99 (m, 1H), 3,92 (t, 1H), 3,79 (q, 1H), 3,49 (m, 1H), 2,73-2,66 (m, 1H), 2,61-2,43 (m, 2H), 2,36-2,11 (m, 7H), 1,71-1,58 (m, 1H)

Compuesto Número	Estructura	^1H NMR- CDCl_3 a menos que se indique otra cosa
		
T8		δ 7,51-7,46 (m, 3H), 7,38-7,35 (m, 3H), 7,20-7,19 (m, 1H), 6,36 (br s, 1H), 3,98 (dd, 2H), 3,35 (m, 2H), 2,63 (m, 2H), 2,44-2,13 (br m, 4H), 2,08-2,00 (m, 1H), 1,65-1,62 (m, 2H), 1,56-1,47 (m, 1H), 1,40-1,31 (m, 2H), 1,11 (q, 3H)
T9		δ 7,48-7,45 (m, 3H), 7,38-7,33 (m, 3H), 7,24-7,23 (m, 1H), 6,14 (br s, 1H), 4,01 (dd, 2H), 3,37 (t, 2H), 2,64 (m, 2H), 2,41 (m, 1H), 2,13 (m, 1H), 2,12 (d, 3H), 2,08-2,04 (m, 1H), 1,67-1,64 (m, 2H), 1,56-1,49 (m, 1H), 1,39 (m, 2H)
T10		δ 6,94 (s, 2H), 5,55 (dd, 1H), 4,01-3,96 (m, 1H), 3,95-3,89 (m, 1H), 3,83-3,76 (m, 1H), 3,49 (m, 1H), 2,73-2,67 (m, 1H), 2,61-2,41 (m, 2H), 2,27 (s, 3H), 2,34-2,08 (m, 4H), 2,05 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,71-1,61 (m, 1H)
T11		δ 6,97 (m, 2H), 5,59 (d, 1H), 4,02-3,98 (1H, m), 3,84-3,77 (1H, m), 3,55-3,46 (m, 1H), 2,73-2,68 (m, 1H), 2,61-2,44 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,41-2,10 (m, 5H), 2,05-2,02 (m, 4H), 1,74-1,62 (m, 1H), 1,10-1,05 (m, 3H)
T12		δ 6,97 (s, 2H), 5,57 (s, 1H), 4,04 (d, 2H), 3,40 (t, 2H), 2,69-2,64 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,49-2,20 (m, 4H), 2,11-2,02 (m, 4H), 1,72-1,68 (m, 2H), 1,60 (m, 1H), 1,48-1,36 (m, 2H), 1,10-1,05 (m, 3H)

Compuesto Número	Estructura	¹ H NMR-CDCl ₃ a menos que se indique otra cosa
T13		δ 7,00 (2 s, 2H), 2,67 (m, 4H), 2,55 (m, 2H), 2,45 (m, 2H), 2,35 (m, 7H), 2,17 (m, 2H), 1,95 (m, 1H), 1,75 (m, 2H), 1,55 (m, 1H), 1,05 (2 t, 6H)
T14		δ 6,94 (s, 2H), 5,55 (bs, 1H), 2,65 (m, 2H), 2,58 (m, 3H), 2,47 (m, 2H), 2,28 (s, 3H), 2,20 (m, 2H), 2,1 (m, 1H), 2,06 (2 t, 6H), 1,92 (m, 1H), 1,76 (m, 2H), 1,25 (m, 1H)
T15		δ 6,94 (s, 2H), 5,50 (s, 1H), 2,69 (m, 4H), 2,58 (m, 2H), 2,48 (m, 1H), 2,29 (m, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,10 (m, 3H), 2,06 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,43 (m, 1H)
T16		δ 6,96 (2 s, 2H), 5,60 (br s, 1H), 2,64 (m, 5H), 2,58 (m, 2H), 2,48 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,20 (m, 4H), 2,06 (s, 2H), 1,94 (m, 1H), 1,74 (m, 2H), 1,24 (m, 1H), 1,08 (2 t, 3H)
T17		δ 6,90 (s, 2H), 5,60 (s, 1H), 3,15 (m, 2H), 3,00 (m, 2H), 2,70 (m, 2H), 2,50 (m, 1H), 2,30 (m, 1H), 2,25 (s, 3H), 2,20 (m, 3H), 2,00 (m, 8H), 1,6 (m, 1H)
T18		δ 6,98 (s, 2H), 5,48 (br s, 1H), 2,69 (m, 4H), 2,59 (m, 2H), 2,47 (m, 2H), 2,33 (m, 7H), 2,12 (m, 3H), 1,53 (m, 2H), 1,43 (m, 1H), 1,08 (t, 6H)

Compuesto Número	Estructura	¹ H NMR-CDCl ₃ a menos que se indique otra cosa
T19		δ 6,99 (s, 2H), 5,67 (s, 1H), 3,12 (m, 2H), 2,92-2,76 (m, 2H), 2,62 (m, 3H), 2,37 (m, 2H), 2,33 (s, 3H), 2,27 (m, 8H), 2,08 (m, 1H), 1,08 (2 t, 6H)
T20		δ 6,99 (s, 2H), 5,57 (s, 1H), 3,12 (m, 4H), 2,64 (m, 2H), 2,50 (m, 1H), 2,33 (m, 7H), 2,21 (m, 4H), 2,05 (m, 2H), 1,62 (m, 1H), 1,07 (2 t, 6H)
T21		δ 6,96 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 5,53 (s, 1H), 2,61 (m, 4H), 2,59 (m, 2H), 2,50-2,25 (m, 5H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (m, 3H), 2,04 (m, 2H), 1,53 (m, 2H), 1,42 (m, 1H), 1,08 (2 t, 3H)
T22		δ 6,99 (s, 2H) 5,95 (2 × s, 1H), 3,39 (m, 1H), 3,08 (m, 1H), 2,66 (m, 3H), 2,38 (m, 2H), 2,35-2,13 (m, 12H), 1,84 (m, 1H), 1,58 (m, 1H), 1,08 (m, 6H)
T23		δ 6,99 (s, 2H) 5,74 (3 s, 1H) 3,47 (2 × s, 1H) 3,13-2,99 (m, 1H) 2,72-2,57 (m, 3H) 2,57-2,39 (m, 3H) 2,39-2,29 (m, 9H) 2,29-2,17 (m, 1H) 2,02-1,87 (m, 1H) 1,86-1,74 (m, 1H) 1,40-1,17 (m, 1H) 1,10 (m, 6H)
T24		δ 9,52 (br s, 1H), 7,34 (m, 2H), 7,18 (m, 1H), 4,05 (m, 2H), 3,40 (m, 2H), 2,67 (br s, 2H), 2,35 (m, 1H), 2,06 (m, 1H), 1,70 (m, 2H), 1,60 (m, 1H), 1,41 (m, 2H)

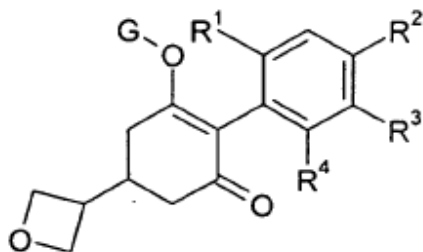
Compuesto Número	Estructura	¹ H NMR-CDCl ₃ a menos que se indique otra cosa
T25		δ 8,13 (dd, 1H), 7,88 (dd, 1H), 7,44 (dd, 1H), 6,89 (br d, 1H), 4,02 (dd, 2H), 3,39 (dt, 2H), 2,64 (dt, 2H), 2,48 (dq, 2H), 2,32 (m, 2H), 2,05 (m, 1H), 1,66 (d, 2H), 1,56 (m, 1H), 1,40 (m, 2H), 1,12 (q, 3H)
T26		δ 7,58 (d, 2H), 7,43 (dd, 2H), 7,34 (d, 1H), 7,33 (s, 2H), 5,92 (br s, 1H), 4,03 (m, 2H), 3,39 (m, 2H), 2,69 (m, 2H), 2,44 (dd, 1H), 2,26 (dd, 1H), 2,17 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,09 (m, 1H), 1,70 (m, 2H), 1,56 (m, 1H), 1,43 (m, 2H)

Los compuestos de las siguientes tablas 1 a 35 se pueden obtener de una manera análoga.

La grafía C.C usada en las siguientes tablas indica la presencia de un triple enlace entre estos 2 átomos de carbono. Por ejemplo, C.CH indica un grupo acetileno.

Tabla 1

5 Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



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

Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.001	CH ₃	H	H	H
1.002	CH ₃	CH ₃	H	H
1.003	CH ₃	H	CH ₃	H
1.004	CH ₃	H	H	CH ₃
1.005	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
1.006	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
1.007	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1.007	CH ₃	Cl	H	H
1.008	CH ₃	Cl	H	CH ₃
1.009	CH ₃	Cl	H	OCH ₃

Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.010	CH ₃	H	Cl	H
1.011	CH ₃	H	H	Cl
1.012	CH ₃	CH ₃	Cl	H
1.013	CH ₃	CH ₃	H	Cl
1.014	CH ₃	H	Cl	CH ₃
1.015	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃
1.016	CH ₃	Br	H	H
1.017	CH ₃	Br	H	CH ₃
1.018	CH ₃	Br	H	OCH ₃
1.019	CH ₃	H	Br	H
1.020	CH ₃	H	H	Br
1.021	CH ₃	CH ₃	Br	H
1.022	CH ₃	CH ₃	H	Br
1.023	CH ₃	H	Br	CH ₃
1.024	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃
1.025	CH ₃	CH ₃ O	H	H
1.026	CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₃
1.027	CH ₃	CH ₃ O	H	Cl
1.028	CH ₃	CH ₃ O	H	Br
1.029	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	H
1.030	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	CH ₃
1.031	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Cl
1.032	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Br
1.033	CH ₃	H	CH ₃ O	H
1.034	CH ₃	H	H	CH ₃ O
1.035	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	H
1.036	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O
1.037	CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃
1.038	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃
1.039	CH ₃	-CH=CH ₂	H	CH ₃
1.040	CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH ₂
1.041	CH ₃	-C.CH	H	CH ₃
1.042	CH ₃	CH ₃	H	-C.CH
1.043	CH ₃	-CH=CH ₂	H	-CH=CH ₂
1.044	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
1.045	CH ₃	Fenilo	H	CH ₃

Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.046	CH ₃	2-fluorofenilo	H	CH ₃
1.047	CH ₃	2-clorofenilo	H	CH ₃
1.048	CH ₃	2-trifluorometilfenilo	H	CH ₃
1.049	CH ₃	2-nitrofenilo	H	CH ₃
1.050	CH ₃	2-metilfenilo	H	CH ₃
1.051	CH ₃	2-metanosulfonilfenilo	H	CH ₃
1.052	CH ₃	2-cianofenilo	H	CH ₃
1.053	CH ₃	3-fluorofenilo	H	CH ₃
1.054	CH ₃	3-clorofenilo	H	CH ₃
1.055	CH ₃	3-trifluorometilfenilo	H	CH ₃
1.056	CH ₃	3-nitrofenilo	H	CH ₃
1.057	CH ₃	3-metilfenilo	H	CH ₃
1.058	CH ₃	3-metanosulfonilfenilo	H	CH ₃
1.059	CH ₃	3-cianofenilo	H	CH ₃
1.060	CH ₃	4-fluorofenilo	H	CH ₃
1.061	CH ₃	4-clorofenilo	H	CH ₃
1.062	CH ₃	4-trifluorometilfenilo	H	CH ₃
1.063	CH ₃	4-nitrofenilo	H	CH ₃
1.064	CH ₃	4-metilfenilo	H	CH ₃
1.065	CH ₃	4-metanosulfonilfenilo	H	CH ₃
1.066	CH ₃	4-cianofenilo	H	CH ₃
1.067	CH ₃	H	fenilo	H
1.068	CH ₃	H	2-fluorofenilo	H
1.069	CH ₃	H	2-clorofenilo	H
1.070	CH ₃	H	2-trifluorometilfenilo	H
1.071	CH ₃	H	2-nitrofenilo	H
1.072	CH ₃	H	2-metilfenilo	H
1.073	CH ₃	H	2-metilsulfonilfenilo	H
1.074	CH ₃	H	2-cianofenilo	H
1.075	CH ₃	H	3-fluorofenilo	H
1.076	CH ₃	H	3-clorofenilo	H
1.077	CH ₃	H	3-trifluorometilfenilo	H
1.078	CH ₃	H	3-nitrofenilo	H
1.080	CH ₃	H	3-metilfenilo	H
1.081	CH ₃	H	3-metilsulfonilfenilo	H
1.082	CH ₃	H	3-cianofenilo	H

Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.083	CH ₃	H	4-fluorofenilo	H
1.084	CH ₃	H	4-clorofenilo	H
1.085	CH ₃	H	4-trifluorometilfenilo	H
1.086	CH ₃	H	4-nitrofenilo	H
1.087	CH ₃	H	4-metilfenilo	H
1.088	CH ₃	H	4-metilsulfonilfenilo	H
1.089	CH ₃	H	4-cianofenilo	H
1.090	CH ₃	H	4-difluorometilo	H
1.091	CH ₃	H	2-fluoro-4-clorofenilo	H
1.092	CH ₃	H	2,4-diclorofenilo	H
1.093	CH ₃	H	2-metil-4-clorofenilo	H
1.094	CH ₃	H	2-metoxi-4-clorofenilo	H
1.095	CH ₃	H	2-ciano-4-clorofenilo	H
1.096	CH ₃	H	3-fluoro-4-clorofenilo	H
1.097	CH ₃	H	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.098	CH ₃	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H
1.099	CH ₂ CH ₃	H	H	H
1.100	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H
1.101	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	H
1.102	CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
1.103	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
1.104	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
1.105	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1.106	CH ₂ CH ₃	Cl	H	H
1.107	CH ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃
1.108	CH ₂ CH ₃	Cl	H	OCH ₃
1.109	CH ₂ CH ₃	H	Cl	H
1.110	CH ₂ CH ₃	H	H	Cl
1.111	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Cl	H
1.112	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	Cl
1.113	CH ₂ CH ₃	H	Cl	CH ₃
1.114	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃
1.115	CH ₂ CH ₃	Br	H	H
1.116	CH ₂ CH ₃	Br	H	CH ₃
1.117	CH ₂ CH ₃	Br	H	OCH ₃
1.118	CH ₂ CH ₃	H	Br	H

Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.119	CH ₂ CH ₃	H	H	Br
1.120	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Br	H
1.121	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	Br
1.122	CH ₂ CH ₃	H	Br	CH ₃
1.123	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃
1.124	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	H
1.125	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₃
1.126	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	Cl
1.127	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	Br
1.128	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	H
1.129	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	CH ₃
1.130	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Cl
1.131	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	H	Br
1.132	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃ O	H
1.133	CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃ O
1.134	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	H
1.135	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O
1.136	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃
1.137	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃
1.138	CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂	H	CH ₃
1.139	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH ₂
1.140	CH ₂ CH ₃	-C.CH	H	CH ₃
1.141	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	-C.CH
1.142	CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂	H	-CH=CH ₂
1.143	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
1.144	CH ₂ CH ₃	fenilo	H	CH ₃
1.145	CH ₂ CH ₃	2-fluorofenilo	H	CH ₃
1.146	CH ₂ CH ₃	2-clorofenilo	H	CH ₃
1.147	CH ₂ CH ₃	2-trifluorometilfenilo	H	CH ₃
1.148	CH ₂ CH ₃	2-nitrofenilo	H	CH ₃
1.149	CH ₂ CH ₃	2-metilfenilo	H	CH ₃
1.150	CH ₂ CH ₃	2-metilsulfonilfenilo	H	CH ₃
1.151	CH ₂ CH ₃	2-cianofenilo	H	CH ₃
1.152	CH ₂ CH ₃	3-fluorofenilo	H	CH ₃
1.153	CH ₂ CH ₃	3-clorofenilo	H	CH ₃
1.154	CH ₂ CH ₃	3-trifluorometilfenilo	H	CH ₃

Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.155	CH ₂ CH ₃	3-nitrofenilo	H	CH ₃
1.156	CH ₂ CH ₃	3-metilfenilo	H	CH ₃
1.157	CH ₂ CH ₃	3-metilsulfonilfenilo	H	CH ₃
1.158	CH ₂ CH ₃	3-cianofenilo	H	CH ₃
1.159	CH ₂ CH ₃	4-fluorofenilo	H	CH ₃
1.160	CH ₂ CH ₃	4-clorofenilo	H	CH ₃
1.161	CH ₂ CH ₃	4-trifluorometilfenilo	H	CH ₃
1.162	CH ₂ CH ₃	4-nitrofenilo	H	CH ₃
1.163	CH ₂ CH ₃	4-metilfenilo	H	CH ₃
1.164	CH ₂ CH ₃	4-metilsulfonilfenilo	H	CH ₃
1.165	CH ₂ CH ₃	4-cianofenilo	H	CH ₃
1.166	CH ₂ CH ₃	H	fenilo	H
1.167	CH ₂ CH ₃	H	2-fluorofenilo	H
1.168	CH ₂ CH ₃	H	2-clorofenilo	H
1.169	CH ₂ CH ₃	H	2-trifluorometilfenilo	H
1.170	CH ₂ CH ₃	H	2-nitrofenilo	H
1.171	CH ₂ CH ₃	H	2-metilfenilo	H
1.172	CH ₂ CH ₃	H	2-metilsulfonilfenilo	H
1.173	CH ₂ CH ₃	H	2-cianofenilo	H
1.174	CH ₂ CH ₃	H	3-fluorofenilo	H
1.175	CH ₂ CH ₃	H	3-clorofenilo	H
1.176	CH ₂ CH ₃	H	3-trifluorometilfenilo	H
1.177	CH ₂ CH ₃	H	3-nitrofenilo	H
1.178	CH ₂ CH ₃	H	3-metilfenilo	H
1.179	CH ₂ CH ₃	H	3-metilsulfonilfenilo	H
1.180	CH ₂ CH ₃	H	3-cianofenilo	H
1.181	CH ₂ CH ₃	H	4-fluorofenilo	H
1.182	CH ₂ CH ₃	H	4-clorofenilo	H
1.183	CH ₂ CH ₃	H	4-trifluorometilfenilo	H
1.184	CH ₂ CH ₃	H	4-nitrofenilo	H
1.185	CH ₂ CH ₃	H	4-metilfenilo	H
1.186	CH ₂ CH ₃	H	4-metilsulfonilfenilo	H
1.187	CH ₂ CH ₃	H	4-cianofenilo	H
1.188	CH ₂ CH ₃	H	4-difluorometilo	H
1.189	CH ₂ CH ₃	H	2-fluoro-4-clorofenilo	H
1.190	CH ₂ CH ₃	H	2,4-diclorofenilo	H

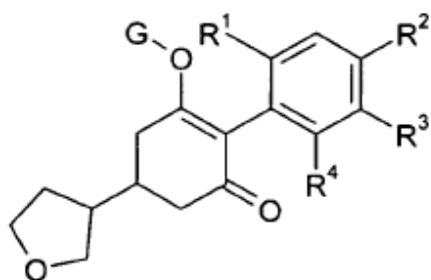
Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.191	CH ₂ CH ₃	H	2-metil-4-clorofenilo	H
1.192	CH ₂ CH ₃	H	2-metoxi-4-clorofenilo	H
1.193	CH ₂ CH ₃	H	2-ciano-4-clorofenilo	H
1.194	CH ₂ CH ₃	H	3-fluoro-4-clorofenilo	H
1.195	CH ₂ CH ₃	H	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.196	CH ₂ CH ₃	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H
1.197	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
1.198	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
1.199	CH ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₂ CH ₃
1.200	CH ₂ CH ₃	Br	H	CH ₂ CH ₃
1.201	CH ₂ CH ₃	NO ₂	H	CH ₂ CH ₃
1.202	CH ₂ CH ₃	CH ₃ O	H	CH ₂ CH ₃
1.203	CH ₂ CH ₃	CH ₃ S	H	CH ₂ CH ₃
1.204	CH ₂ CH ₃	CH ₃ SO ₂	H	CH ₂ CH ₃
1.205	CH ₂ CH ₃	CH ₂ =CH	H	CH ₂ CH ₃
1.206	CH ₂ CH ₃	-C.CH	H	CH ₂ CH ₃
1.207	CH ₂ CH ₃	fenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.208	CH ₂ CH ₃	2-fluorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.209	CH ₂ CH ₃	2-clorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.210	CH ₂ CH ₃	2-trifluorometilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.211	CH ₂ CH ₃	2-nitrofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.212	CH ₂ CH ₃	2-metilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.213	CH ₂ CH ₃	2-metilsulfonilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.214	CH ₂ CH ₃	2-cianofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.215	CH ₂ CH ₃	3-fluorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.216	CH ₂ CH ₃	3-clorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.217	CH ₂ CH ₃	3-trifluorometilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.218	CH ₂ CH ₃	3-nitrofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.219	CH ₂ CH ₃	3-metilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.220	CH ₂ CH ₃	3-metilsulfonilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.221	CH ₂ CH ₃	3-cianofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.222	CH ₂ CH ₃	4-fluorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.223	CH ₂ CH ₃	4-clorofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.224	CH ₂ CH ₃	4-trifluorometilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.225	CH ₂ CH ₃	4-nitrofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.226	CH ₂ CH ₃	4-metilfenilo	H	CH ₂ CH ₃

Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1.227	CH ₂ CH ₃	4-metilsulfonilfenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.228	CH ₂ CH ₃	4-cianofenilo	H	CH ₂ CH ₃
1.229	OCH ₃	H	fenilo	H
1.230	OCH ₃	H	2-fluorofenilo	H
1.231	OCH ₃	H	2-clorofenilo	H
1.232	OCH ₃	H	2-trifluorometilfenilo	H
1.233	OCH ₃	H	2-nitrofenilo	H
1.234	OCH ₃	H	2-metilfenilo	H
1.235	OCH ₃	H	2-metilsulfonilfenilo	H
1.236	OCH ₃	H	2-cianofenilo	H
1.237	OCH ₃	H	3-fluorofenilo	H
1.238	OCH ₃	H	3-clorofenilo	H
1.239	OCH ₃	H	3-trifluorometilfenilo	H
1.240	OCH ₃	H	3-nitrofenilo	H
1.241	OCH ₃	H	3-metilfenilo	H
1.242	OCH ₃	H	3-metilsulfonilfenilo	H
1.243	OCH ₃	H	3-cianofenilo	H
1.244	OCH ₃	H	4-fluorofenilo	H
1.245	OCH ₃	H	4-clorofenilo	H
1.246	OCH ₃	H	4-trifluorometilfenilo	H
1.247	OCH ₃	H	4-nitrofenilo	H
1.248	OCH ₃	H	4-metilfenilo	H
1.249	OCH ₃	H	4-metilsulfonilfenilo	H
1.250	OCH ₃	H	4-cianofenilo	H
1.251	OCH ₃	H	4-difluorometilo	H
1.252	OCH ₃	H	2-fluoro-4-clorofenilo	H
1.253	OCH ₃	H	2,4-diclorofenilo	H
1.254	OCH ₃	H	2-metil-4-clorofenilo	H
1.255	OCH ₃	H	2-metoxi-4-clorofenilo	H
1.256	OCH ₃	H	2-ciano-4-clorofenilo	H
1.257	OCH ₃	H	3-fluoro-4-clorofenilo	H
1.258	OCH ₃	H	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.259	OCH ₃	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H
1.260	Cl	H	fenilo	H
1.261	Cl	H	2-fluorofenilo	H
1.262	Cl	H	2-clorofenilo	H

Compuesto Número	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1 263	Cl	H	2-trifluorometilfenilo	H
1 264	Cl	H	2-nitrofenilo	H
1.265	Cl	H	2-metilfenilo	H
1.266	Cl	H	2-metilsulfonilfenilo	H
1.267	Cl	H	2-cianofenilo	H
1.268	Cl	H	3-fluorofenilo	H
1.269	Cl	H	3-clorofenilo	H
1.270	Cl	H	3-trifluorometilfenilo	H
1.271	Cl	H	3-nitrofenilo	H
1.272	Cl	H	3-metilfenilo	H
1.273	Cl	H	3-metilsulfonilfenilo	H
1.274	Cl	H	3-cianofenilo	H
1.275	Cl	H	4-fluorofenilo	H
1.276	Cl	H	4-clorofenilo	H
1.277	Cl	H	4-trifluorometilfenilo	H
1.278	Cl	H	4-nitrofenilo	H
1.279	Cl	H	4-metilfenilo	H
1.280	Cl	H	4-metilsulfonilfenilo	H
1.281	Cl	H	4-cianofenilo	H
1.282	Cl	H	4-difluorometilo	H
1.283	Cl	H	2-fluoro-4-clorofenilo	H
1.284	Cl	H	2,4-diclorofenilo	H
1.285	Cl	H	2-metil-4-clorofenilo	H
1.286	Cl	H	2-metoxi-4-clorofenilo	H
1.287	Cl	H	2-ciano-4-clorofenilo	H
1.288	Cl	H	3-fluoro-4-clorofenilo	H
1.289	Cl	H	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.290	Cl	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H

Tabla 2

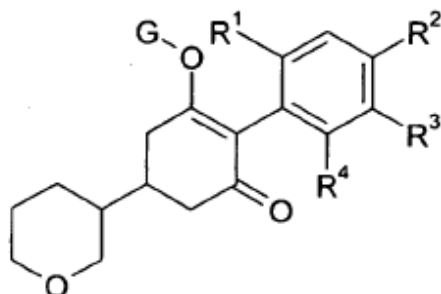
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



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

Tabla 3

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

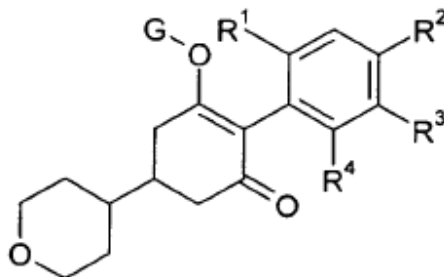


5

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

Tabla 4

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

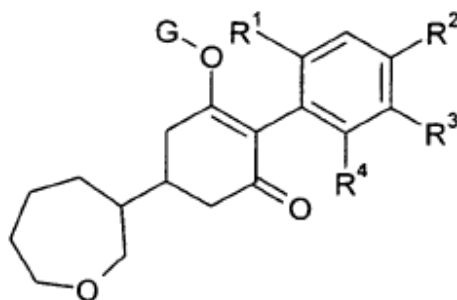


10

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

Tabla 5

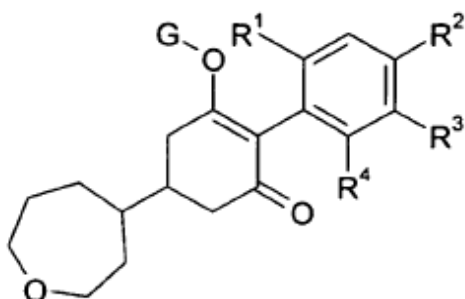
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



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

Tabla 6

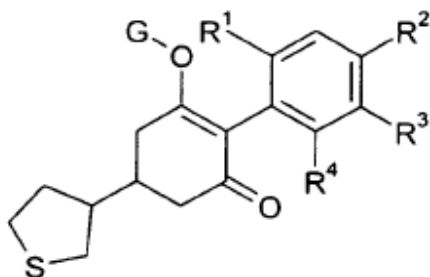
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

5 Tabla 7

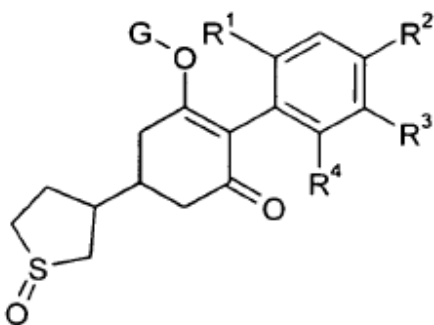
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 8

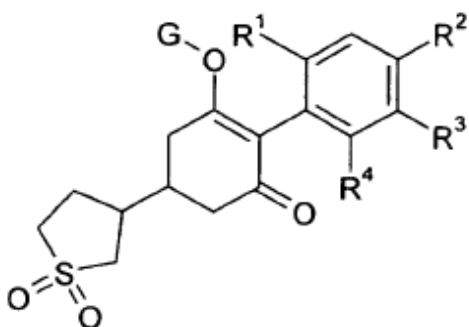
10 Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 9

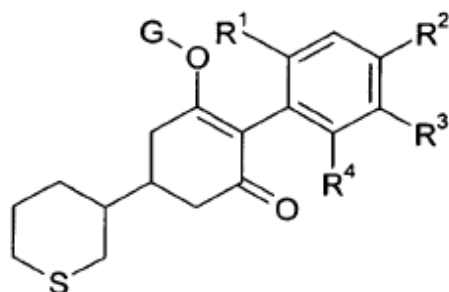
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 10

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

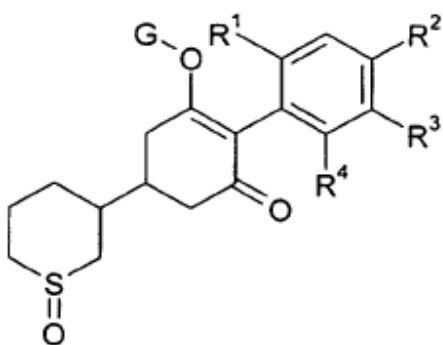


5

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 11

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

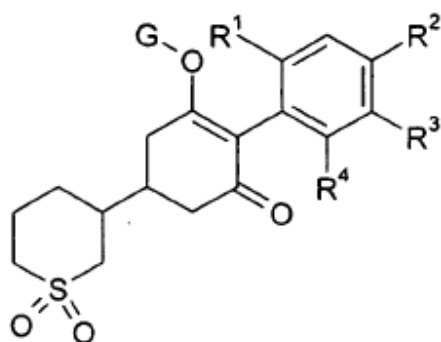


10

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 12

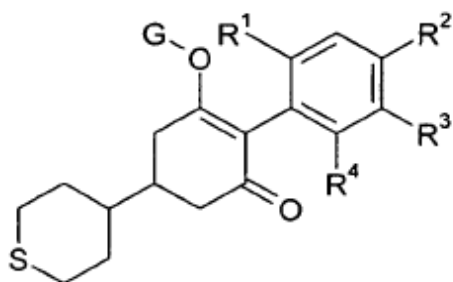
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 13

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

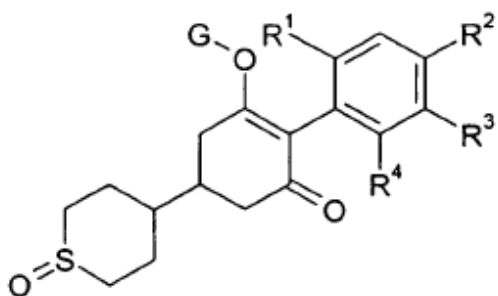


5

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 14

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

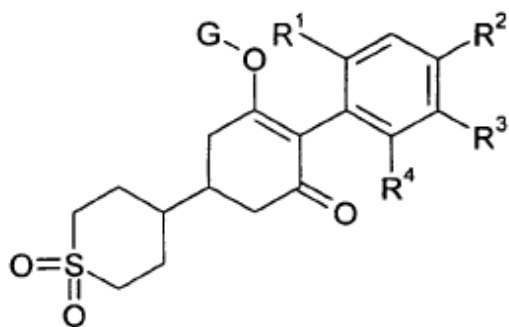


10

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 15

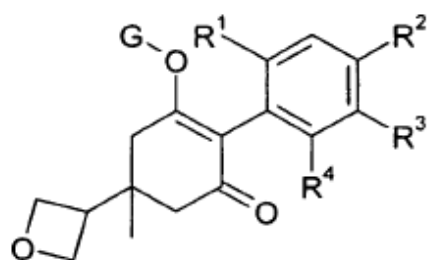
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 16

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

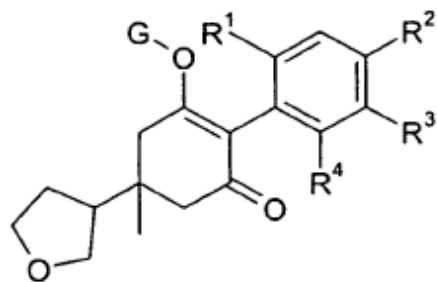


5

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 17

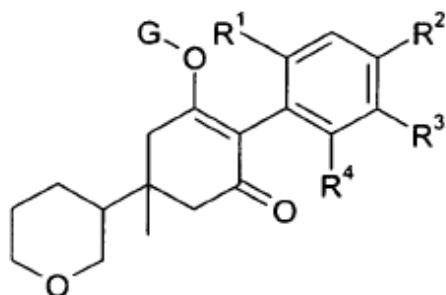
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



10 Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 18

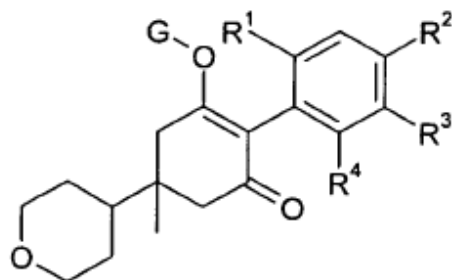
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

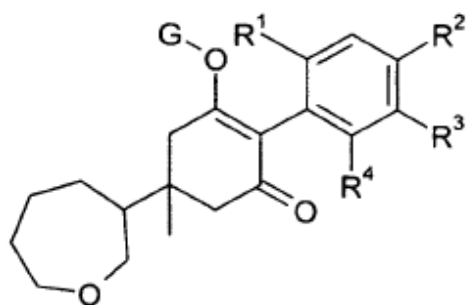
Tabla 19

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



- 5 Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1
Tabla 20

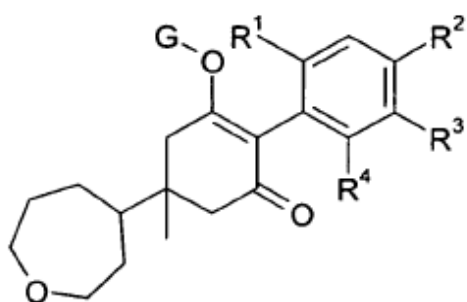
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

- 10 Tabla 21

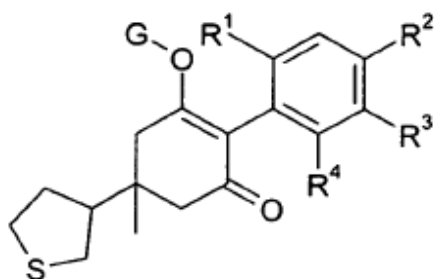
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y se definen en la Tabla 1

Tabla 22

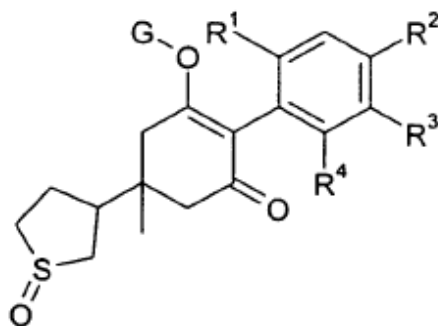
- 15 Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 23

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

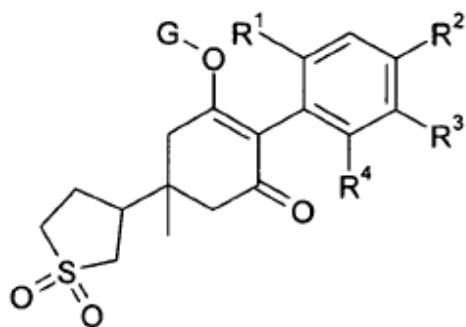


5

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 24

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo

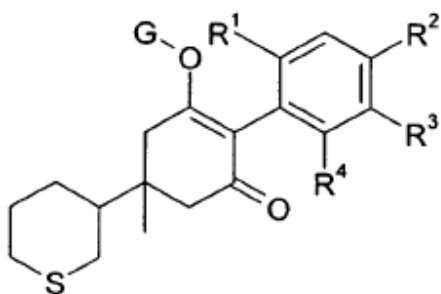


10

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 25

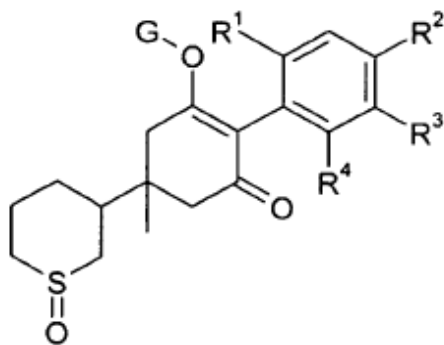
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 26

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

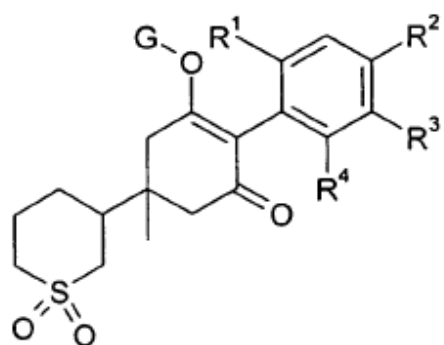


5

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 27

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

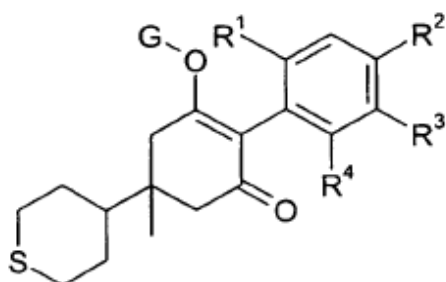


10

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 28

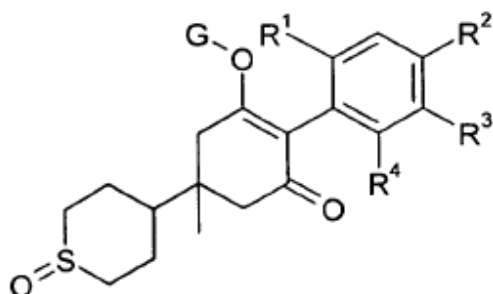
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 29

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

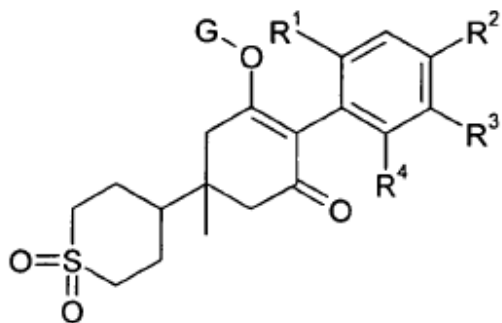


5

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 30

Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:

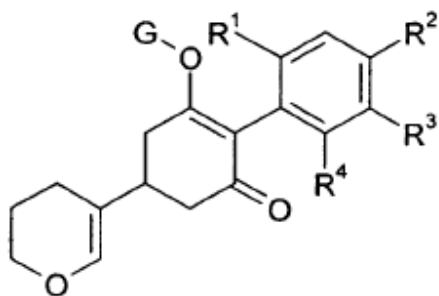


10

Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 31

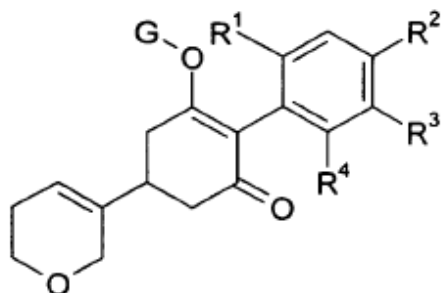
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 32

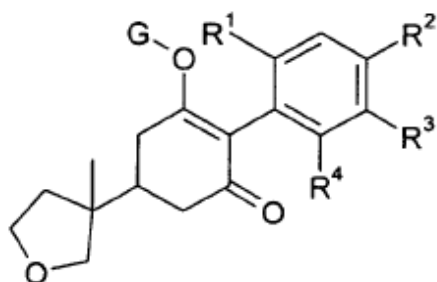
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



5 Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 33

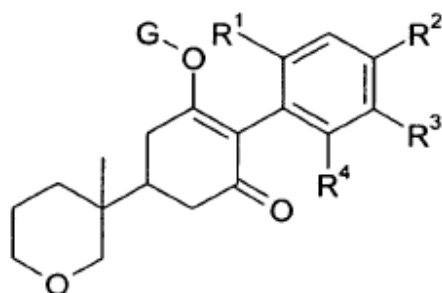
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

10 Tabla 34

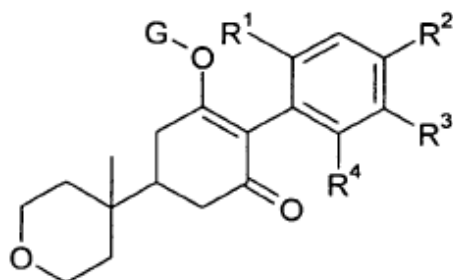
Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo



Donde G es hidrógeno y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se definen en la Tabla 1

Tabla 35

15 Esta tabla incluye 290 compuestos del siguiente tipo:



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

Ejemplo 4

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

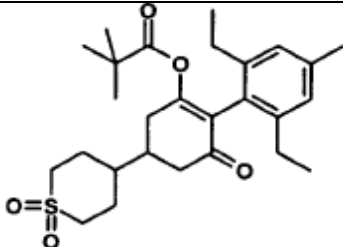
Una solución de trietilamina (0,11 ml, 0,79 mmol) en diclorometano (2 ml) se añade gota a gota a una solución enfriada en baño de hielo de 2-(2,4,6-trimetilfenil)-5-(tetrahidrofurano-3-il)ciclohexano-1,3-diona (preparada por un método análogo al descrito en el Ejemplo 2) y cloruro de acetilo (0,056 ml, 0,79 mmol) en diclorometano (4,5 ml). Una vez completada la adición se separa el baño de enfriamiento y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante la noche. Se diluye la mezcla de reacción con diclorometano (35 ml) y se lava con solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (20 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y el filtrado se evapora a vacío. Se purifica el residuo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetato de etilo y hexano para dar el acetato de 3-oxo-5-(tetrahidrofurano-3-il)-2-(2,4,6-trimetilfenil)ciclohex-1-enilo.

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

Los compuestos de la Tabla T2 que sigue se preparan por métodos similares utilizando materiales de partida apropiados.

Tabla T2

Compuesto Número	Estructura	¹ H NMR-CDCl ₃ a menos que se indique otra cosa
P1		δ 6,83 (s, 2H), 4,00-3,89 (m, 2H), 3,79 (m, 1H), 3,49 (m, 1H), 2,78-2,54 (m, 3H), 1,65 (m, 1H), 2,40 (m, 1H), 2,32-2,21 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 2,10 (m, 1H), 2,02 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,86 (d, 3H)
P2		δ 6,90 (s, 2H), 3,14 (m, 2H), 3,03 (m, 2H), 2,77 (m, 1H), 2,66 (m, 2H), 2,44 (m, 2H), 2,34- 2,25 (m, 8H), 2,18 (m, 1H), 2,05 (m, 2H), 1,89 (s, 3H), 1,64 (m, 1H), 1,10 (2 × t, 6H)

Compuesto Número	Estructura	¹ H NMR-CDCl ₃ a menos que se indique otra cosa
P3		δ 6,88 (s, 2H), 3,15 (m, 2H), 3,04-2,96 (m, 2H), 2,81-2,61 (m, 3H), 2,49-2,39 (m, 1H), 2,35-2,26 (m, 8H), 2,23 (m, 2H), 2,05 (m, 2H), 1,69 (m, 1H), 1,10 (2 × t, 6H), 0,88 (s, 9H)

Procedimientos experimentales para los intermedios clave

Ejemplo 1A

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

- 5 A una solución a -78 °C de 25 g (110 mmol) de 2,6-dietil-4-metilbromobenceno (preparación descrita en el documento WO 2000078712) en 240 ml de tetrahydrofurano, se añade una solución ~1,6 M de butyllitio en hexano (75 ml, 120 mmol) gota a gota a lo largo de 10 minutos. Se agita la mezcla durante 10 minutos a -78 °C, después se añade borato de trimetilo (24,6 ml, 22,9 g; 220 mmol) de una vez y se continúa agitando a -78 °C durante 30 minutos. Se separa el baño de enfriamiento y se deja que la solución se caliente hasta temperatura ambiente a lo largo de 1 hora y se sofoca con ácido clorhídrico 2 N acuoso (140 ml).
- 10 Se separa la capa orgánica, y se extrae la fase acuosa tres veces con éter dietílico:hexano 1:1. Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío. El residuo oleoso se recoge en hexano con agitación, y el sólido blanco se recoge por filtración para dar el ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico. Se concentra el filtrado y se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar una cantidad adicional del producto deseado. Se obtiene un rendimiento conjunto de 16,6 g (78 %) de ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico.
- 15

Ejemplo 1B

Preparación de ácido 5-(4-clorofenil)-2-metilfenilborónico

Etapas 1

- 20 Se añaden ácido 4-clorofenilborónico (20,2 g, 0,13 mol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (3,7 g, 0,003 mol) a una solución de 5-bromo-2-metilnilina (20 g, 0,1 mol) en 1,2-dimetoxietano (200 ml). Después de agitar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 20 °C, se añade a la mezcla una solución de carbonato de sodio acuoso al 20 % (300 ml), y la mezcla resultante se mantiene a reflujo durante 24 horas. Se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se diluye con agua (600 ml) y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos reunidos se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo al 7 % en hexano para dar la 5-(4-clorofenil)-2-metilnilina (21,0 g).
- 25

Etapas 2

- 30 Se añade ácido bromhídrico (al 48 % en peso, en agua, 120 ml) gota a gota a una suspensión de 5-(4-clorofenil)-2-metilnilina (21 g, 0,09 mol) en agua (80 ml), y se agita la mezcla hasta que se disuelva el sólido. Se enfría la mezcla a -5 °C y se añade gota a gota una solución de nitrito de sodio (10,12 g, 0,14 mol) en agua (50 ml), manteniendo la temperatura a 0-5 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 1 hora, después se añade a una solución pre-enfriada de bromuro cuproso (17,9 g, 0,12 mol) en ácido bromhídrico (al 48 % en peso, en agua, 120 ml) a 0 °C. Se agita la mezcla de reacción y se deja calentar hasta temperatura ambiente la noche. Se extrae la mezcla con acetato de etilo, y se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo al 2 % en hexano para dar 5-(4-clorofenil)-2-metil-1-bromobenceno (15,0 g).
- 35

Etapas 3

- 40 Se disuelve 5-(4-clorofenil)-2-metil-1-bromobenceno (5,0 g, 0,02 mol) en THF (125 ml), y se lleva la temperatura a -78 °C. Se añade *n*-butyllitio (solución 1,33 molar en hexano, 17,3 ml,) gota a gota a lo largo de 30 minutos, manteniendo la temperatura a aproximadamente -78 °C. La mezcla de reacción se agita durante una hora y media a -78 °C., después se añade gota a gota borato de trimetilo (2,58 g, 0,024 mol) y se agita la mezcla de reacción durante tres horas y media, dejando que se caliente a 0 °C. Se añade entonces gota a gota una solución de ácido clorhídrico 2 N acuoso (50 ml), y

una vez completada la adición se agita la mezcla durante 2 horas. Se concentra la mezcla a vacío para separar la mayor parte del tetrahidrofurano, después se diluye con agua (~ 80 ml) y se extrae con éter dietílico. Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía rápida en columna sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo al 7 % en hexano para dar el ácido 5-(4-clorofenil)-2-metilfenilborónico (2,5 g).

Ejemplo 1C

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

Etapas

Se añade nitrato de amonio (39,6 g, 0,49 mol) en porciones a una solución enfriada en un baño de hielo de 4-etilanilina (20 g, 0,16 mol) en ácido sulfúrico concentrado (100 ml, manteniendo la temperatura de -10 °C a 0 °C mediante enfriamiento externo. La mezcla de reacción se agita durante dos horas, después se vierte sobre hielo triturado, y se recoge el precipitado por filtración. Se recoge el sólido en agua, se neutraliza la solución por adición de solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y se extrae con acetato de etilo. Se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a vacío para dar 4-etil-3-nitroanilina (20 g).

Etapas

Se añade gota a gota ácido bromhídrico (al 48 % en peso, en agua, 240 ml) a una suspensión de 4-etil-3-nitroanilina (20 g, 0,12 mol) en agua (80 ml), y se agita la mezcla hasta que se disuelva el sólido. Se enfría la mezcla a -5 °C y se añade gota a gota una solución de nitrito de sodio (19,8 g, 0,28 mol) en agua (100 ml), manteniendo la temperatura a 0-5 °C. Una vez completada la adición, se separa el baño de enfriamiento y se agita la mezcla de reacción durante una hora a temperatura ambiente. Se añade gota a gota la mezcla a una solución pre-enfriada de bromuro cuproso (22,4 g, 0,16 mol) en ácido bromhídrico (al 48 % en peso, en agua) a 0 °C. Se agita la mezcla de reacción y se deja que se caliente a temperatura ambiente a lo largo de tres horas. Se extrae la mezcla con éter dietílico, y se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexano para dar el 4-bromo-1-etil-2-nitrobenceno (18 g).

Etapas

Una solución de cloruro de amonio (12,5 g, 0,2 mol) en agua (30 ml) se añade a una mezcla de polvo de cinc (35,7 g, 0,5 mol) y 4-bromo-1-etil-2-nitrobenceno (18 g, 0,07 mol) en metanol (720 ml) y agua (180 ml). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante una hora, después se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de un lecho de tierra de diatomeas. El filtrado se concentra a vacío, se diluye después con agua y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos reunidos se lavan con agua y salmuera, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío para dar la 5-bromo-2-etilanilina (14 g), que se usa sin purificación adicional en la siguiente etapa.

Etapas

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

Etapas

Se añade gota a gota ácido bromhídrico (al 48 % en peso, en agua, 85 ml) a una suspensión de 5-(4-clorofenil)-2-etilanilina (14,3 g, 0,062 mol) en agua (57 ml), y se agita la mezcla. Se enfría la mezcla a -5 °C y se añade gota a gota una solución de nitrito de sodio (5,07 g, 0,072 mol) en agua (25 ml), manteniendo la temperatura a 0-5 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 1 hora, después se añade a una solución pre-enfriada de bromuro cuproso (9 g, 0,062 mol) en ácido bromhídrico (al 48 % en peso, en agua, 64 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se agita y se deja calentar a temperatura ambiente durante la noche. Se diluye la mezcla con agua, se extrae con éter dietílico, y se reúnen los extractos orgánicos, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo al 2 % en hexano para dar el 5-(4-clorofenil)-2-etil-1-bromobenceno (10 g).

Etapas

Se disuelve el 5-(4-clorofenil)-2-etil-1-bromobenceno (10 g, 0,03 mol) en THF (250 ml), y se lleva la temperatura a -78 °C. Se añade *n*-butillitio (solución 1,33 molar en hexano, 34,6 ml) gota a gota a lo largo de 30 minutos, manteniendo la temperatura a aproximadamente -78 °C. La mezcla de reacción se agita durante una hora y media, después se añade

gota a gota borato de trimetilo (4,9 g, 0,05 mol) y la mezcla de reacción se agita durante dos horas. Se añade gota a gota una solución de ácido clorhídrico acuoso 2 N (100 ml), y una vez completada la adición se agita la mezcla durante dos horas. Se concentra la mezcla para separar la mayor parte del tetrahidrofurano, después se diluye con agua y se extrae con éter dietílico. Los extractos orgánicos se lavan con agua y salmuera, se reúnen, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora a vacío. Se purifica después el residuo por cromatografía rápida en columna sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo al 7 % en hexano para dar el ácido 5-(4-cloro-fenil)-2-metilfenilborónico (5,4 g).

Ejemplo 1D

Preparación de ácido 3,5-dimetilbifenilborónico

Se añade gota a gota *tert*-butillitio (solución 1,7 M en hexano, 36,2 ml, 62,6 mmol) a una solución de 3,5-dimetilbifenilo (7,27 g; 28 mmol) en tetrahidrofurano seco (150 ml) a -78 °C y se agita en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Se añade borato de trimetilo (9,54 ml; 84 mmol) y la mezcla resultante se agita a -78 °C durante 30 min y después se deja calentar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se acidifica con ácido clorhídrico acuoso y se extrae con éter (2×150 ml). Se reúnen las capas orgánicas, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora a vacío para dar un sólido amarillo. El producto crudo se tritura con *iso*-hexano y se filtra para dar el ácido 3,5-dimetilbifenilborónico (5,89 g) como un polvo blanco.

Ejemplo 1E

Preparación de triacetato de 3,5-dimetilbifen-4-il-plomo

A una solución de tetraacetato de plomo (4,3 g, 9,7 mmol) en cloroformo seco (15 ml) a 40 °C, se añade ácido 3,5-dimetilbifen-4-ilborónico (2,0 g; 8,8 mmol) en una porción en una atmósfera de nitrógeno. Se agita la mezcla a 40 °C durante 4 horas, y después se enfría a temperatura ambiente. Se separa el precipitado por filtración, y después se pasa el filtrado por un lecho de carbonato de potasio soportado sobre tierra de diatomeas para separar el ácido acético. Se evapora el filtrado a vacío para obtener el triacetato de 3,5-dimetilbifen-4-il-plomo (3,37 g) como un aceite pardo.

Ejemplos biológicos

Se sembraron plantas de ensayo monocotiledóneas y dicotiledóneas en tiestos con tierra estándar. Después de cultivo durante un día (pre-emergencia) o después de 10 días de cultivo (post-emergencia) en condiciones controladas en un invernadero, se pulverizaron las plantas con una solución de pulverización acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en 0,6 ml de acetona y 45 ml de la solución de formulación que contiene Emulsogen EL al 10,6 % (Número de registro 61791-12-6), N-metilpirrolidona al 42,2 %, dipropilenglicol-monometil-éter al 42,2 % (Número de registro 34590-94-8) y X-77 al 0,2 % (Número de registro 11097-66-8). Las plantas de ensayo se cultivaron entonces en un invernadero en condiciones óptimas hasta que fue evaluado el ensayo, 14 o 15 días más tarde para la post-emergencia y 19, 20 o 21 días para la pre-emergencia (100 = daño total para la planta; 0 = ningún daño para la planta).

Plantas de ensayo:

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

Actividad pre-emergencia

Compuesto Número	Proporción g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	500	100	100	100	100	100	90
T3	500	90	90	100	60	100	100
T4	500	100	70	100	100	90	100
T6	500	90	20	100	100	100	100
T7	500	70	30	100	100	100	100
T8	500	100	60	80	100	100	100
T9	500	60	60	100	100	80	100
T10	500	90	50	-	70	80	80
T11	500	80	70	80	100	100	100

ES 2 366 596 T3

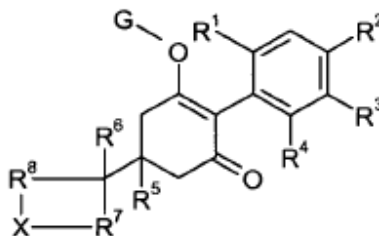
Compuesto Número	Proporción g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T12	500	90	90	100	100	100	100
T13	500	90	80	100	100	100	100
T14	500	60	20	70	90	90	70
T15	500	60	60	80	90	70	20
T16	500	0	100	100	100	100	100
T17	500	20	70	0	50	60	60
T18	500	100	100	100	100	100	100
T19	500	100	90	100	100	100	100
T20	500	100	100	100	100	100	100
T21	500	40	70	40	100	100	100
T22	500	90	90	90	-	-	70
T23	500	100	100	100	70	100	50
P1	500	60	20	70	0	60	30
P2	500	90	100	80	100	100	100
P3	500	90	80	90	90	100	100

Actividad post-emergencia

Compuesto Número	Proporción g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	500	90	100	90	90	100	100
T3	500	100	90	100	90	80	100
T4	500	100	100	100	100	100	80
T6	500	100	90	100	100	100	100
T7	500	90	90	80	100	100	100
T8	500	80	70	100	90	90	90
T9	500	80	70	100	80	90	100
T10	500	80	60	80	80	90	90
T11	500	90	90	90	100	100	100
T12	500	90	90	90	100	100	100
T13	500	100	100	100	100	90	90
T14	500	70	30	60	90	90	80
T15	500	60	20	60	90	80	70
T16	500	100	80	90	100	100	90
T17	500	20	20	0	90	90	90
T18	500	90	100	70	100	100	70
T19	500	80	90	80	100	100	100
T20	500	80	70	60	90	100	100
T21	500	80	70	70	90	80	100
T22	500	90	90	80	100	100	80
T23	125	90	90	90	50	70	80
P1	500	80	20	80	70	80	70
P2	125	10	20	0	20	90	20
P3	125	70	30	0	60	70	60

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula (I)



Fórmula (I)

5 en la que

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

10 R² y R³ son, independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alqueno C₃-C₆, haloalqueno C₃-C₆, alquino C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, haloalquil C₁-C₆-sulfonilo, ciano, nitro, fenilo; fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro, halógeno, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo o alquil C₁-C₃-sulfonilo; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro, halógeno, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo o alquil C₁-C₃-sulfonilo;

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

X es O, S, S(O) o S(O)₂;

R⁵ es hidrógeno o metilo;

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

R⁷ y R⁸ son independientemente uno de otro, alqueno C₁-C₅, que está sin sustituir o sustituido con metilo o etilo, o alqueno C₂-C₅, que está sin sustituir o sustituido con metilo o etilo; y

G es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, sulfonio, amonio o un grupo protector;

25 donde, cuando G es un grupo protector, entonces G es: alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₂-C₈, fenilalquilo C₁-C₈ (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo C₁-C₈ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), alqueno C₃-C₈, haloalqueno C₃-C₈, alquino C₃-C₈, C(X^a)-R^a, C(X^b)-X^c-R^b, C(X^d)-N(R^e)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g o CH₂-X^f-R^h;

30 donde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e y X^f son independientemente uno de otro, oxígeno o azufre; y donde

35 R^a es H, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquino C₂-C₁₈, haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-aminoalquilo C₁-C₅, dialquil C₂-C₈-aminoalquilo C₁-C₅, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅-alquilo C₁-C₅, alqueno C₃-C₅-alquilo C₁-C₅, alquino C₃-C₅-oxialquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-tioalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-sulfinilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-sulfonilalquilo C₁-C₅, alquiliden C₂-C₈-aminoalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-carbonilalquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅-carbonilalquilo C₁-C₅, aminocarbonilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-aminocarbonilalquilo C₁-C₅, dialquil C₂-C₈-aminocarbonilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo C₁-C₅, N-alquil C₁-C₅-carbonil-N-alquil C₁-C₅-aminoalquilo C₁-C₅, trialquil C₃-C₆-sililalquilo C₁-C₅, fenilalquilo C₁-C₅ (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo C₁-C₅, (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), haloalqueno C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y

- 5 C₅-carbonilamino-alquilo C₁-C₅, N-alquil C₁-C₅-carbonil-N-alquil C₂-C₅-aminoalquilo, trialquil C₃-C₆-sililalquilo C₁-C₅, fenilalquilo C₁-C₅ (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo C₁-C₅ (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro; heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; difenilamino o difenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquil C₃-C₇-amino, dicicloalquil C₃-C₇-amino, cicloalcoxi C₃-C₇, haloalcoxi C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino o dialquil C₂-C₈-amino; o benciloxi o fenoxi, donde los grupos bencilo y fenilo pueden estar a su vez sustituidos con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro, y
- 10 R^h es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₃-C₁₀, alquil C₃-C₁₀, haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₂-C₁₀, alquil C₁-C₅-aminoalquilo C₁-C₅, dialquil C₂-C₈-aminoalquilo C₁-C₅, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅-alquilo C₁-C₅, alqueniloxi C₃-C₅-alquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-alquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-tioalquilo, alquil C₁-C₅-sulfinilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-sulfinilalquilo C₁-C₅, alquiliden C₂-C₈-aminooxialquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-carbonilalquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅-carbonilalquilo C₁-C₅, aminocarbonilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-aminocarbonilalquilo C₁-C₅, dialquil C₂-C₈-aminocarbonilalquilo C₁-C₅, alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo C₁-C₅, N-alquil C₁-C₅-carbonil-N-alquil C₁-C₅-aminoalquilo C₁-C₅, trialquil C₃-C₆-sililalquilo C₁-C₅, fenilalquilo C₁-C₅ (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo C₁-C₅ (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroariloxialquilo C₁-C₅ (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), haloalquenilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno o con nitro; o heteroarilo, o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o con nitro.
- 15 2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que R¹ es metilo, etilo, vinilo, etinilo, metoxi o halógeno.
3. Un compuesto según la reivindicación 2, en el que R¹ es metilo o etilo.
- 35 4. Un compuesto según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que R² es hidrógeno, halógeno, metilo, etilo, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro, halógeno, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo o alquil C₁-C₃-sulfonilo.
5. Un compuesto según la reivindicación 4, en el que R² es hidrógeno o metilo.
- 40 6. Un compuesto según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que R³ es hidrógeno, halógeno, metilo, etilo, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro, halógeno, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo o alquil C₁-C₃-sulfonilo.
7. Un compuestos según la reivindicación 6, en el que R³ es hidrógeno o fenilo sustituido con halógeno.
8. Un compuesto según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que R² y R³ son independientemente hidrógeno, metilo, etilo, halógeno; fenilo opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro, halógeno, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo o alquil C₁-C₃-sulfonilo; o heteroarilo, opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro, halógeno, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo o alquil C₁-C₃-sulfonilo.
- 45 9. Un compuesto según la reivindicación 1, 2, 3 u 8, en el que R⁴ es hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o etinilo.
10. Un compuesto según la reivindicación 9, en el que R⁴ es hidrógeno, metilo o etilo.
- 50 11. Un compuesto según la reivindicación 1, 2, 3, 8, 9 ó 10, en el que R¹, R² y R⁴ son independientemente uno de otro, metilo o etilo y R³ es hidrógeno.
12. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que R¹ es metilo o etilo, R² es hidrógeno, R³ es fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro o halógeno; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, ciano, nitro o halógeno.

13. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que

R^1 es metilo o etilo,

R^2 es fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro o halógeno, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , ciano, nitro o halógeno,

R^3 es hidrógeno y

R^4 es hidrógeno, metilo o etilo.

14. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 8 a 13, en el que R^5 es hidrógeno.

15. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 8 a 14, en el que R^6 es hidrógeno.

16. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 8 a 15, en el que R^7 y R^8 son independientemente uno de otro, metileno, etileno, propileno, etenileno o propenileno.

17. Un compuesto según la reivindicación 16, en el que R^7 y R^8 son etileno.

18. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 8 a 17, en los que el grupo protector G es $C(X^a)-R^a$ o $C(X^b)-X^c-R^b$ y los significados de X^a , R^a , X^b , X^c y R^b son como se definen en la reivindicación 1.

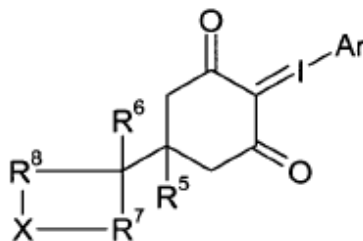
19. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 8 a 17, en el que G es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo.

20. Un compuesto según la reivindicación 19, en el que G es hidrógeno.

21. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 8 a 20, en el que X es O o S.

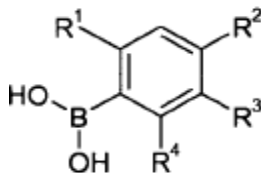
22. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 8 a 20, en el que X es $S(O)$ o $S(O)_2$.

23. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en el que G es hidrógeno, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (Z)



Fórmula (Z)

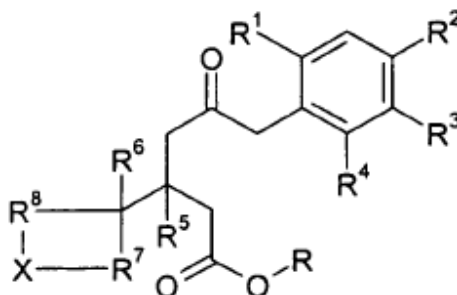
en la que R^6 , R^7 , R^8 y X tienen los significados que se les han asignado en la reivindicación 1, y Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un ácido arilborónico de la fórmula (AA)



Fórmula (AA)

en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen los significados que se les han asignado en la reivindicación 1, en presencia de un catalizador de paladio y una base.

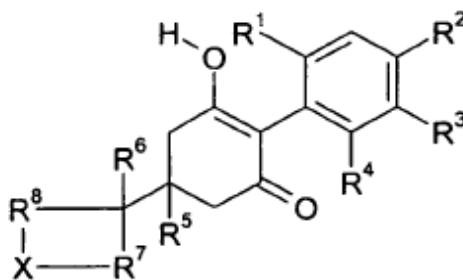
24. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en el que G es hidrógeno, que comprende la ciclación del compuesto de la fórmula (B)



Fórmula (B)

en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y X tienen los significados que se les han asignado en la reivindicación 1, y R es alquilo, en condiciones ácidas o básicas.

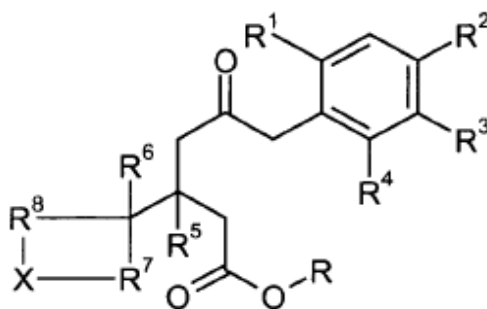
- 5 25. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en el que G es un grupo alquilo, acilo, fosforilo o sulfonilo, que comprende tratar el compuesto de la fórmula (A)



Fórmula (A)

- 10 en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y X tienen los significados que se les han asignado en la reivindicación 1, con un compuesto de la fórmula G-Y, en la que G representa el grupo alquilo, acilo, fosforilo o sulfonilo a incorporar e Y es un nucleófilo adecuado, en presencia de al menos un equivalente de una base.

26. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en el que G es hidrógeno, que comprende la ciclación de un compuesto de la fórmula (B)

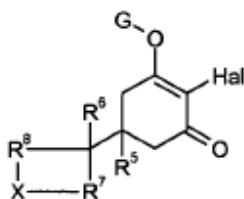


Fórmula (B)

15 en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y X tienen los significados que se les han asignado en la reivindicación 1 y R es hidrógeno, en condiciones ácidas.

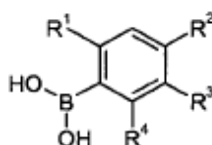
27. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en el que G es alquilo C₁-C₄ y R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ tienen los significados que se les han asignado en la reivindicación 1, que comprende

20



Fórmula (KK)

en la que G es alquilo C₁-C₄, Hal es cloro, bromo o yodo, con un ácido arilborónico de la fórmula (AA)



Fórmula (AA)

5

en la que R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados que se les han asignado en la reivindicación 1, en presencia de una base, un disolvente y un catalizador de paladio.

28. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula (I), en el que G es H, que comprende la hidrólisis de un compuesto de la fórmula (I) en la que G es alquilo C₁-C₄ en condiciones ácidas.

10 29. Un método para controlar hierbas y malas hierbas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de la fórmula (I) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, o de una composición que comprende dicho compuesto, a las plantas o al lugar de cultivo de las mismas.

30. Una composición herbicida, que, en adición a comprender adyuvantes de la formulación, comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de la fórmula (I) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

15 31. Una composición según la reivindicación 30, que, en adición a comprender el compuesto de la fórmula (I), comprende otro herbicida como compañero de la mezcla.

32. Una composición según la reivindicación 30, que, en adición a comprender el compuesto de la fórmula (I), comprende un antídoto (*safener*) de herbicidas.

20 33. Una composición según la reivindicación 30, que, en adición a comprender el compuesto de la fórmula (I), comprende otro herbicida como compañero de la mezcla y un antídoto de herbicidas.