

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 592**

51 Int. Cl.:

C07D 471/04 (2006.01)

A01N 43/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2007 E 07766239 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2057154**

54 Título: **Derivados de pirido[2,3-b]pirazina útiles como compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

20.07.2006 GB 0614471

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.03.2013

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (100.0%)
European Regional Centre - Priestley Road
Surrey Research Park
Guildford Surrey GU2 7YH , GB**

72 Inventor/es:

**CARTER, NEIL, BRIAN;
CORDINGLEY, MATTHEW, ROBERT;
CROWLEY, PATRICK, JELF y
TURNBULL, MICHAEL, DRYSDALE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 398 592 T3

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

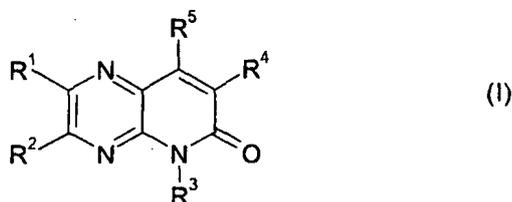
Derivados de pirido[2,3-b]pirazina útiles como compuestos herbicidas

La presente invención se refiere a nuevas pirido[2,3-b]pirazinas herbicidas, a procedimientos para su preparación, a composiciones que comprenden esos compuestos, y a su uso para controlar plantas o inhibir el crecimiento de las plantas.

Las pirido[2,3-b]pirazinas se describieron como compuestos intermedios en la síntesis de compuestos fungicidas, por ejemplo en los documentos WO 04/056825, WO 05/123698 y WO 05/123733. Las pirido[2,3-b]pirazinas se describieron como fungicidas en el documento WO 05/010000. Las 3-fenil-2,4-dioxoquinolinas se describieron como herbicidas en el documento WO 03/010145.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que ciertas pirido[2,3-b]pirazinas presentan excelentes propiedades herbicidas e inhibitoras del crecimiento.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para controlar plantas, que comprende aplicar a las plantas o al lugar de las mismas una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (I)



en la que

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

R^3 es hidrógeno, alquilo de C_1-C_{10} , alqueno de C_2-C_{10} , alquino de C_2-C_{10} , cicloalquilo de C_3-C_{10} , cicloalquil C_3-C_{10} -alquilo de C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_{10} -alquilo de C_1-C_6 , cianoalquilo de C_1-C_{10} , alcoxi C_1-C_{10} -carbonil-alquilo de C_1-C_6 , *N*-alquil C_1-C_3 -aminocarbonil-alquilo de C_1-C_6 , *N,N*-di-(alquil C_1-C_3)-aminocarbonil-alquilo de C_1-C_6 , aril-alquilo de C_1-C_6 o arilalquilo de C_1-C_6 en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclil-alquilo de C_1-C_6 o heterociclil-alquilo de C_1-C_6 en el que el resto de heterociclilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes;

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

R^5 es hidroxilo, R^9 -oxi-, R^{10} -carbonilo-, tri- R^{11} -siloxi- o R^{12} -sulfonilo-, cada R^6 , R^7 y R^8 es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo de C_1-C_{10} , haloalquilo de C_1-C_4 , alqueno de C_2-C_{10} , alquino de C_2-C_{10} , hidroxilo, alcoxi de C_1-C_{10} , haloalcoxi de C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_{10} -alquilo de C_1-C_4 , cicloalquilo de C_3-C_7 , cicloalcoxi de C_3-C_7 , cicloalquil C_3-C_7 -alquilo de C_1-C_4 , cicloalquil C_3-C_7 -alcoxi de C_1-C_4 , alquil C_1-C_6 -carbonilo-, formilo, alcoxi C_1-C_4 -carbonilo-, alquil C_1-C_4 -carbonilo-, alquil C_1-C_{10} -tio-, haloalquil C_1-C_4 -tio-, alquil C_1-C_{10} -sulfonilo-, haloalquil C_1-C_4 -sulfonilo-, alquil C_1-C_{10} -sulfonilo-, haloalquil C_1-C_4 -sulfonilo-, amino, alquil C_1-C_{10} -amino-, di-alquil C_1-C_{10} -amino-, alquil C_1-C_{10} -carbonilamino-, arilo o arilo sustituido con uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquilo de C_1-C_4 o aril-alquilo de C_1-C_4 en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilo de C_1-C_4 o heteroaril-alquilo de C_1-C_4 en el que el resto de heteroarilo está sustituido con uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, ariloxi- o ariloxi- sustituido con uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxi- o heteroariloxi- sustituido con uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, ariltio- o ariltio- sustituido con uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltio- o heteroariltio- sustituido con uno a tres R^{13} , que pueden ser iguales o diferentes;

R^9 es alquilo de C_1-C_{10} , alqueno de C_2-C_{10} , alquino de C_2-C_{10} o aril-alquilo de C_1-C_4 o aril-alquilo de C_1-C_4 en el que el resto de arilo está sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de halo, ciano, nitro, alquilo de C_1-C_6 , haloalquilo de C_1-C_6 o alcoxi de C_1-C_6 ;

R^{10} es alquilo de C_1-C_{10} , cicloalquilo de C_3-C_{10} , cicloalquil C_3-C_{10} -alquilo de C_1-C_{10} , haloalquilo de C_1-C_{10} , alqueno de C_2-C_{10} , alquino de C_2-C_{10} , alcoxi C_1-C_4 -alquilo de C_1-C_{10} , alquil C_1-C_4 -tio-alquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} -oxi, alquino C_2-C_{10} -oxi, alquil C_1-C_{10} -tio-, *N*-alquil C_1-C_4 -amino-, *N,N*-di-(alquil C_1-C_4)-amino-, arilo o arilo sustituido con uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a tres R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquilo de C_1-C_4 o aril-alquilo de C_1-C_4 en el que el resto de arilo

está sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilo de C₁-C₄- o heteroaril-alquilo de C₁-C₄- en el que el resto de heteroarilo está sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, ariloxi- o ariloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxi- o heteroariloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, ariltio- o ariltio- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltio- o heteroariltio- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes;

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

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

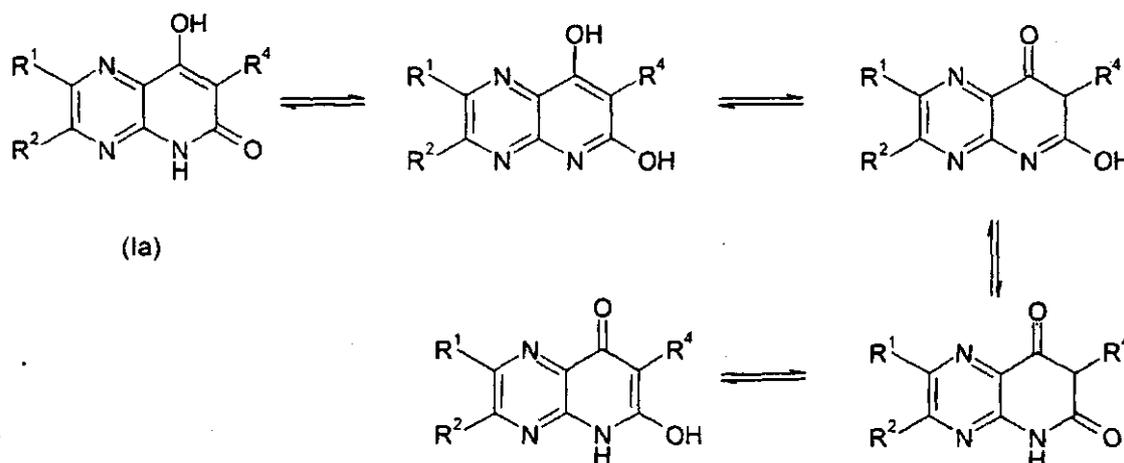
cada R¹³ es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆ o alcoxi de C₁-C₆; y

cada R¹⁴ es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₁₀, haloalquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-carbonilo-, haloalcoxi de C₁-C₄, alquil C₁-C₁₀-tio-, haloalquil C₁-C₄-tio-, alquil C₁-C₁₀-sulfinilo-, haloalquil C₁-C₄-sulfinilo-, alquil C₁-C₁₀-sulfonilo-, haloalquil C₁-C₄-sulfonilo-, arilo o arilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆ o alcoxi de C₁-C₆, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cuatro sustituyentes seleccionados independientemente de halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆ o alcoxi de C₁-C₆;

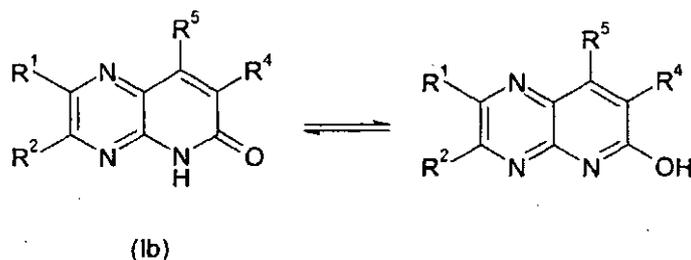
o sales o N-óxidos de los mismos.

Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes isómeros ópticos o geométricos o formas tautómeras. Esta invención incluye todos estos isómeros y tautómeros y sus mezclas, en todas las proporciones, así como las formas isotópicas, tales como los compuestos deuterados.

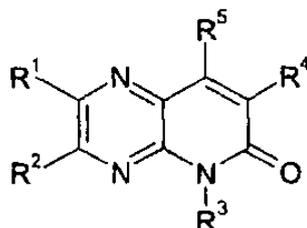
Por ejemplo, un compuesto de fórmula (Ia), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R³ es hidrógeno y R⁵ es hidroxilo, se puede dibujar en al menos cinco formas tautómeras.



Por ejemplo, un compuesto de fórmula (Ib), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R³ es hidrógeno y R⁵ es como se define para los compuestos de fórmula (I) distinto de hidroxilo, se puede dibujar en al menos dos formas tautómeras.

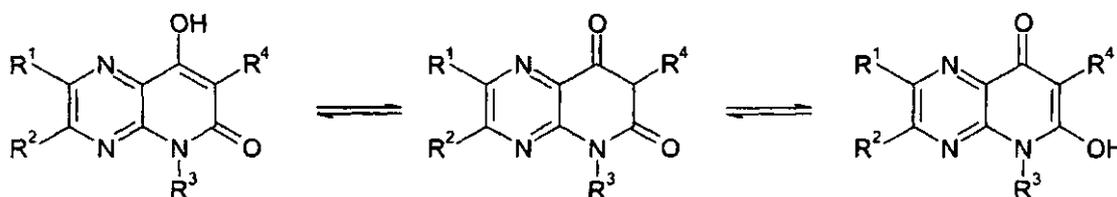


Un compuesto de fórmula (Ic), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R³ es como se define para los compuestos de fórmula (I) distinto de hidrógeno, y R⁵ es como se define para los compuestos de fórmula (I) distinto de hidroxilo, se puede dibujar en sólo una forma tautómera.



(Ic)

Un compuesto de fórmula (Id), es decir un compuesto de fórmula (I) en la que R^3 es como se define para los compuestos de fórmula (I) distinto de hidrógeno y R^5 es hidroxilo, se puede dibujar en tres formas tautómeras.



(Id)

- 5 Cada resto de alquilo (solo o como parte de un grupo más grande, tal como alcoxi, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo) es una cadena lineal o ramificada, y es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo o *neo*-pentilo. Los grupos alquilo son preferiblemente grupos alquilo de C_1 a C_6 , más preferiblemente grupos alquilo de C_1 - C_4 , y lo más preferible alquilo de C_1 - C_3 .
- 10 Los restos de alqueno y alquino (solos o como parte de un grupo más grande, tal como alquenoilo o alquinoilo) pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y los restos de alqueno, cuando sea apropiado, pueden ser de configuración (E) o (Z). Los ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los grupos alqueno y alquino son preferiblemente grupos alqueno o alquino de C_2 a C_6 , más preferiblemente grupos alqueno o alquino de C_2 - C_4 , y lo más preferible de C_2 - C_3 .
- 15 El halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.
- Los grupos haloalquilo (solos o como parte de un grupo más grande, tal como haloalcoxi o haloalquilitio) son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes, y son, por ejemplo, $-CF_3$, $-CF_2Cl$, $-CH_2CF_3$ o $-CH_2CHF_2$. Los grupos haloalqueno y haloalquino (solos o como parte de un grupo más grande, tal como haloalquenoilo o haloalquinoilo) son grupos alqueno y alquino, respectivamente, que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes, y son, por ejemplo, $-CH=CF_2$, $-CCl=CClF$ o $-C=CCl$.
- 20 Los grupos cianoalquilo son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más grupos ciano, por ejemplo, cianometilo o 1,3-dicianopropilo.
- Los grupos cicloalquilo pueden estar en forma mono- o bicíclica, y pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o más grupos metilo. Los grupos cicloalquilo contienen preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cicloalquilo monocíclicos son ciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 2-metilciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.
- 25 En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término "arilo" se refiere a un sistema anular que puede ser mono-, bi- o tricíclico. Ejemplos de tales anillos incluyen fenilo, naftalenilo, antraceno, indenilo o fenantrenilo. Un grupo arilo preferido es fenilo.
- 30 El término "heteroarilo" se refiere a un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo y que consiste en un único anillo o en dos o más anillos condensados. Preferiblemente, los anillos individuales contendrán hasta tres, y los sistemas bicíclicos hasta cuatro, heteroátomos que se escogerán preferiblemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de tales grupos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Un grupo heteroarilo preferido es piridina. Ejemplos de grupos bicíclicos son benzotiofenilo, bencimidazolilo, benzotiadiazolilo, quinolinilo, cinolinilo, quinoxalinilo y pirazolo[1,5-a]pirimidinilo.
- 35

El término "heterociclilo" se defina para incluir heteroarilo, y además sus análogos insaturados o parcialmente insaturados, tales como 4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofenilo, cromen-4-onilo, 9H-fluorenilo, 3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-dioxepinilo, 2,3-dihidro-benzofuranilo, piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidroisoxazolilo, tetrahidrofuranilo y morfolinilo.

- 5 El término "herbicida", como se usa aquí, significa un compuesto que controla o modifica el crecimiento de las plantas. La expresión "cantidad herbicidamente eficaz" quiere decir la cantidad de tal compuesto o combinación de tales compuestos que es capaz de producir un efecto controlador o modificador del crecimiento de las plantas. Los efectos controladores o modificadores incluyen todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo: muerte, retardo, quema de las hojas, albinismo, enanismo y similares. El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluyendo semillas, plántulas, árboles jóvenes, raíces, tubérculos, tallos, cañas, follaje, y frutos. Se pretende que el término "locus" incluya suelo, semillas, y plántulas, así como vegetación establecida.

Valores preferidos de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son, en cualquier combinación, como se expone más abajo.

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

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

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

Todavía incluso más preferiblemente, R^1 es hidrógeno o cloro.

Lo más preferible, R^1 es hidrógeno.

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

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

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

Todavía incluso más preferiblemente, R^2 es hidrógeno o cloro.

Lo más preferible, R^2 es hidrógeno.

- 25 Preferiblemente, R^3 es hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{10} , alqueno de C_2 - C_{10} , alquino de C_2 - C_{10} , cicloalquilo de C_3 - C_{10} , cicloalquil C_3 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , cianoalquilo de C_1 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_{10} -carbonil-alquilo de C_1 - C_6 , *N*-alquil C_1 - C_3 -aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 , *N,N*-di-(alquil C_1 - C_3)-aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 , bencilo o bencilo en el que el resto de fenilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o fenetilo- o fenetilo- en el que el resto de fenilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes.

- 30 Más preferiblemente, R^3 es hidrógeno, alquilo de C_1 - C_4 , alqueno de C_2 - C_4 , alquino de C_2 - C_4 , cicloalquilo de C_3 - C_6 , cicloalquil C_3 - C_6 -alquilo de C_1 - C_2 , alcoxi C_1 - C_3 -alquilo de C_1 - C_2 , cianoalquilo de C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_3 -carbonil-alquilo de C_1 - C_2 , *N*-alquil C_1 - C_3 -aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_2 , *N,N*-di-(alquil C_1 - C_3)-aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_2 , bencilo o bencilo sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o fenetilo- o fenetilo- sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos preferidos para R^3 son hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, 2-metil-propilo, alilo, but-3-en-1-ilo, propargilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropil-metilo-, ciclobutil-metilo-, metoximetilo-, etoximetilo-, 2-metoxi-etilo-, cianometilo- o bencilo.

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

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

Preferiblemente, R^4 es arilo o arilo sustituido con uno a cinco R^8 , que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos para R^4 son 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenilo, 2-bromo-4-fluoro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-bromo-4-trifluorometil-fenilo, 2-cloro-3,6-difluoro-5-nitro-fenilo, 2-cloro-3,6-difluoro-fenilo, 2-cloro-4,5-difluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-3-metil-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-5-metil-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-3-nitro-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-5-fluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-fenilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 4-cloro-fenilo, 2-cloro-3-trifluorometil-fenilo, 2-cloro-5-trifluorometil-fenilo, 5-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 6-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 2,3-dicloro-6-fluoro-fenilo, 2,4-dicloro-5-fluoro-fenilo, 3,5-dicloro-2-metoxi-fenilo, 2,3-dicloro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 3,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometoxi-fenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometil-fenilo, 2,6-dietil-4-metil-fenilo, 2-difluorometoxi-fenilo, 2,3-dimetoxi-fenilo, 2,4-dimetoxi-fenilo, 2,5-dimetil-fenilo, 3,5-di(trifluorometil)-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 4-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 6-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2-yodo-fenilo, 2-metoxi-fenilo, 2-metoxi-5-trifluorometoxi-fenilo, 6-metil-2-nitro-fenilo, 2-metil-fenilo, naft-2-ilo, naft-3-ilo, fenilo, 2-nitro-4-trifluorometil-fenilo,

2,3,5-tricloro-fenilo, 2,3,6-tricloro-fenilo, 2-trifluorometoxi-fenilo, 2-trifluorometil-fenilo, 2,3,6-trifluoro-fenilo y 2,4,6-trimetil-fenilo.

Más preferiblemente, R⁴ es arilo sustituido con uno a cuatro R⁸, que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos para R⁴ son 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenilo, 2-cloro-3,6-difluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-3-metil-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-5-metil-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-5-fluoro-fenilo, 2-cloro-fenilo, 2-cloro-3-trifluorometil-fenilo, 2-cloro-5-trifluorometil-fenilo, 6-cloro,-2-trifluorometil-fenilo, 2,3-dicloro-6-fluoro-fenilo, 2,4-dicloro-5-fluoro-fenilo, 3,5-dicloro-2-metoxi-fenilo, 2,3-dicloro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,5-diclorofenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometoxi-fenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometil-fenilo, 2,6-dietil-4-metil-fenilo, 2,3-dimetoxi-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 2-metoxi-fenilo, 2-metoxi-5-trifluorometoxi-fenilo, 2-metil-fenilo, 2-trifluorometoxi-fenilo, 2-trifluorometil-fenilo y 2,4,6-trimetil-fenilo.

Lo más preferible, R⁴ es arilo sustituido con dos a tres R⁸, que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos para R⁴ son 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenilo, 2-cloro-3,6-difluoro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo y 2,6-dicloro-4-trifluorometoxi-fenilo.

Preferiblemente, R⁵ es hidroxilo, R⁹-oxi- o R¹⁰-carboniloxi-.

Más preferiblemente, R⁵ es hidroxilo, alcoxi de C₁-C₄, alquil C₁-C₄-carboniloxi-, cicloalquil C₃-C₆-carboniloxi-, cicloalquil C₃-C₁₀-alquil C₁-C₁₀-carboniloxi-, haloalquil C₁-C₄-carboniloxi-, alquenil C₂-C₄-carboniloxi-, alquiniel C₂-C₄-carboniloxi-, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-carboniloxi-, alquil C₁-C₄-tio-alquil C₁-C₄-carboniloxi-, alcoxi C₁-C₄-carboniloxi-, alquenil C₂-C₄-oxicarboniloxi-, alquiniel C₂-C₄-oxicarboniloxi-, alquil C₁-C₄-tiocarboniloxi-, N-alquil C₁-C₄-aminocarboniloxi-, N,N-di(alquil C₁-C₄)-aminocarboniloxi-, arilcarboniloxi- o arilcarboniloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilcarboniloxi- o heteroarilcarboniloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquil C₁-C₄-carboniloxi- o aril-alquil C₁-C₄-carboniloxi- en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquil C₁-C₄-carboniloxi- o heteroaril-alquil C₁-C₄-carboniloxi- en el que el resto de heteroarilo está sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, ariloxicarboniloxi- o ariloxicarboniloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxicarboniloxi- o heteroariloxicarboniloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, ariltiocarboniloxi- o ariltiocarboniloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltiocarboniloxi- o heteroariltiocarboniloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de grupos preferidos para R⁵ son hidroxilo, metoxi, etoxi, metilcarboniloxi-, etilcarboniloxi-, iso-propilcarboniloxi-, n-propilcarboniloxi-, but-2-ilcarboniloxi-, 2-metil-propilcarboniloxi-, terc-butilcarboniloxi-, ciclopropilcarboniloxi-, ciclopentilmetilcarboniloxi-, clorometilcarboniloxi-, trifluorometilcarboniloxi-, alilcarboniloxi-, (E)-prop-1-en-1-ilcarboniloxi-, 2-metil-prop-1-en-1-ilcarboniloxi-, metoximetilcarboniloxi-, etoxicarboniloxi-, terc-butoxicarboniloxi-, but-2-in-1-ilocarboniloxi-, N,N-dietilaminocarboniloxi-, fenilcarboniloxi-, 3-metoxi-fenilcarboniloxi-, 4-nitro-fenilcarboniloxi-, bencilcarboniloxi-, furan-2-ilcarboniloxi-, 2,5-dimetil-furan-3-ilcarboniloxi-, tiofen-2-ilcarboniloxi-, 3,5-dimetil-isoxazol-4-ilcarboniloxi- y 1-fenil-prop-1-ilcarboniloxi-.

Más preferiblemente, R⁵ es hidroxilo, alquil C₁-C₄-carboniloxi-, ciclo-alquil C₃-C₆-carboniloxi-, alquenil C₂-C₄-carboniloxi-, alquiniel C₂-C₄-carboniloxi-, alcoxi C₁-C₄-carboniloxi-, alquenil C₂-C₄-oxicarboniloxi- o alquiniel C₂-C₄-oxicarboniloxi-. Ejemplos de grupos más preferidos para R⁵ son hidroxilo, metilcarboniloxi-, etilcarboniloxi-, iso-propilcarboniloxi-, n-propilcarboniloxi-, but-2-ilcarboniloxi-, 2-metil-propilcarboniloxi-, terc-butilcarboniloxi-, ciclopropilcarboniloxi-, alilcarboniloxi-, (E)-prop-1-en-1-ilcarboniloxi-, 2-metil-prop-1-en-1-ilcarboniloxi-, etoxicarboniloxi-, terc-butoxicarboniloxi- o but-2-in-1-ilocarboniloxi-.

Lo más preferible, R⁵ es hidroxilo, alquil C₁-C₄-carboniloxi- o alcoxi C₁-C₄-carboniloxi-. Ejemplos de grupos más preferidos para R⁵ son hidroxilo, metilcarboniloxi-, etilcarboniloxi-, iso-propilcarboniloxi-, n-propilcarboniloxi-, but-2-ilcarboniloxi-, 2-metil-propilcarboniloxi-, terc-butilcarboniloxi-, etoxicarboniloxi- o terc-butoxicarboniloxi-.

Preferiblemente, R⁵ es alquil C₁-C₄-sulfoniloxi-. Ejemplos de grupos preferidos para R⁵ son metilsulfoniloxi- e iso-propilsulfoniloxi-.

Preferiblemente, R⁵ es tri-(alquil C₁-C₄)-sililoxi-. Un ejemplo de grupos preferidos para R⁵ es dimetil-terc-butil-sililoxi-.

Preferiblemente, cada R⁶ es independientemente halo, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄ o haloalcoxi de C₁-C₄. Ejemplos de tales grupos preferidos para R⁶ son cloro, fluoro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi o trifluorometoxi.

Preferiblemente, cada R⁷ es independientemente halo, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄ o haloalcoxi de C₁-C₄. Ejemplos de tales grupos preferidos para R⁷ son cloro, fluoro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi y trifluorometoxi.

Lo más preferible, cada R⁷ es independientemente halo, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄ o alcoxi de C₁-C₄. Ejemplos de tales grupos preferidos para R⁷ son cloro, fluoro, metilo, etilo, trifluorometilo y metoxi.

Preferiblemente, cada R⁸ es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₁₀, haloalquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-carbonilo-, haloalcoxi de C₁-C₄, alquil C₁-C₁₀-tio-, haloalquil C₁-C₄-tio-, alquil C₁-C₁₀-sulfinilo-, haloalquil C₁-C₄-sulfinilo-, alquil C₁-C₁₀-sulfonilo- o haloalquil C₁-C₄-sulfonilo-.

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

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

Preferiblemente, R⁹ es alquilo de C₁-C₁₀.

10 Más preferiblemente, R⁹ es alquilo de C₁-C₄.

Aún más preferiblemente, R⁹ es metilo o etilo.

Lo más preferible, R⁹ es metilo.

15 Preferiblemente, R¹⁰ es alquilo de C₁-C₁₀, cicloalquilo de C₃-C₁₀, haloalquilo de C₁-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀, alquinilo de C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo de C₁-C₁₀-, alquil C₁-C₄-tio-alquilo de C₁-C₄-, alcoxi de C₁-C₁₀, alquil C₁-C₁₀-tio-, *N*-alquil C₁-C₄-amino-, *N,N*-di-(alquil C₁-C₄)-amino-, fenilo o fenilo sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, bencilo o bencilo en el que el resto de fenilo está sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, tienilo o tienilo sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, piridilo o piridilo sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, fenoxi o fenoxi sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, o feniltio o feniltio sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes.

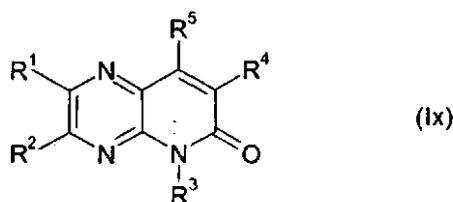
20 Preferiblemente, cada R¹¹ es independientemente alquilo de C₁-C₄.

Preferiblemente, R¹² es alquilo de C₁-C₄.

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

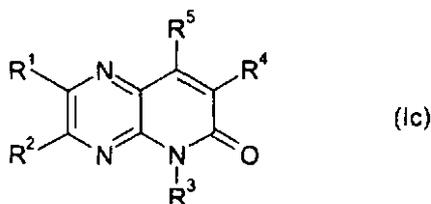
25 Preferiblemente, cada R¹⁴ es halo, nitro, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄ o haloalcoxi de C₁-C₄. Ejemplos de tales grupos preferidos son cloro, fluoro, nitro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi y trifluorometoxi.

En una realización, la invención proporciona un método para controlar plantas, que comprende aplicar a las plantas, o al locus de las mismas, una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (Ix)



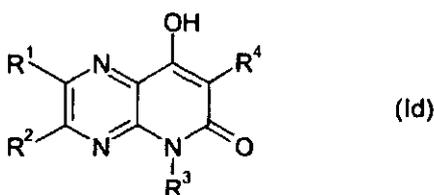
30 en la que R¹, R², R⁴ y R⁵ son como se definen para compuestos de fórmula (I), y R³ es alquilo de C₁-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀, alquinilo de C₂-C₁₀, cicloalquilo de C₃-C₁₀, cicloalquil C₃-C₁₀-alquilo de C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo de C₁-C₆-, cianoalquilo de C₁-C₁₀-, alcoxi C₁-C₁₀-carbonil-alquilo de C₁-C₆-, *N*-alquil C₁-C₃-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, *N,N*-di-(alquil C₁-C₃)-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, aril-alquilo de C₁-C₆- o aril-alquilo de C₁-C₆- en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclicil-alquilo de C₁-C₆- o heterociclicil-alquilo de C₁-C₆- en el que el resto de heterociclicilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes; o sales o *N*-óxidos de los mismos. Las preferencias para R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R³ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de fórmula (I), salvo que R³ no puede ser hidrógeno.

40 En otra realización, la invención proporciona un método para controlar plantas, que comprende aplicar a las plantas, o al locus de las mismas, una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (Ic)



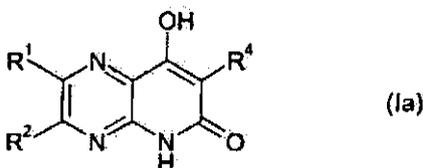
en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen para compuestos de fórmula (I), y R^3 es alquilo de C_1 - C_{10} , alqueno de C_2 - C_{10} , alquino de C_2 - C_{10} , cicloalquilo de C_3 - C_{10} , cicloalquil C_3 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , cianoalquilo de C_1 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_{10} -carbonil-alquilo de C_1 - C_6 , *N*-alquil C_1 - C_3 -aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 , *N,N*-di-(alquil C_1 - C_3)-aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 , aril-alquilo de C_1 - C_6 o aril-alquilo de C_1 - C_6 en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterocicliil-alquilo de C_1 - C_6 o heterocicliil-alquilo de C_1 - C_6 en el que el resto de heterocicliilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; y R^5 es R^9 -oxi-, R^{10} -carboniloxi-, tri- R^1 -sililoxi- o R^{12} -sulfoniloxi-; o sales o *N*-óxidos de los mismos. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R^3 son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de fórmula (I), salvo que R^3 no puede ser hidrógeno. Las preferencias para R^5 son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de fórmula (I), salvo que R^5 no puede ser hidroxilo.

En otra realización, la invención se refiere a un método para controlar plantas, que comprende aplicar a las plantas, o al locus de las mismas, una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (Id)



en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen para compuestos de fórmula (I) y R^3 es alquilo de C_1 - C_{10} , alqueno de C_2 - C_{10} , alquino de C_2 - C_{10} , cicloalquilo de C_3 - C_{10} , cicloalquil C_3 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , cianoalquilo de C_1 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_{10} -carbonil-alquilo de C_1 - C_6 , *N*-alquil C_1 - C_3 -aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 , *N,N*-di-(alquil C_1 - C_3)-aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 , aril-alquilo de C_1 - C_6 o aril-alquilo de C_1 - C_6 en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterocicliil-alquilo de C_1 - C_6 o heterocicliil-alquilo de C_1 - C_6 en el que el resto de heterocicliilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; o sales o *N*-óxidos de los mismos. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 y R^{13} son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R^3 son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de fórmula (I), salvo que R^3 no puede ser hidrógeno.

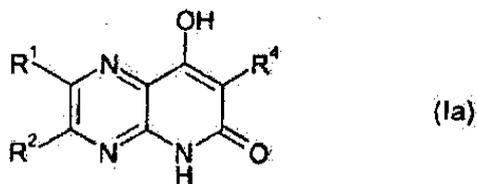
Un grupo de compuestos ilustrativos son los compuestos de fórmula (1a)



en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen para los compuestos de fórmula (I), o sales o *N*-óxidos de los mismos, con la condición de que si R^1 y R^2 son hidrógeno, R^4 no sea 4-bromo-2,6-difluoro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-metil-fenilo, 2-cloro-fenilo, 5-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 4-ciano-2,6-difluoro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxicarbonil-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxi-fenilo, 2,6-difluoro-4-metil-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 2,4-difluoro-fenilo, 2,5-difluoro-fenilo, 2,6-difluoro-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 6-fluoro-2-metoxi-fenilo, 2-fluoro-4-metil-fenilo, 6-fluoro-2-metil-fenilo, 4-fluoro-2-metil-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 4-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 5-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2,3,4,5,6-pentafluorofenilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-fenilo, 2,3,4-trifluoro-fenilo, 2,4,6-trifluoro-fenilo, 2,5,6-trifluoro-fenilo o 2,4,6-trimetil-fenilo. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^8 y R^{13} son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Algunos de estos compuestos muestran buena

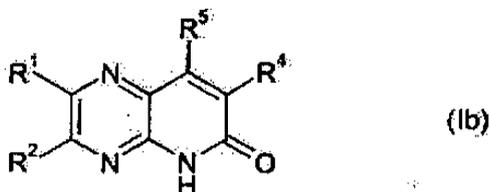
actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden usar como intermedios para la síntesis de compuestos de la fórmula (Ib), (Ic) y (Id).

Otro grupo de compuestos ilustrativos son los compuestos de fórmula (Ia)



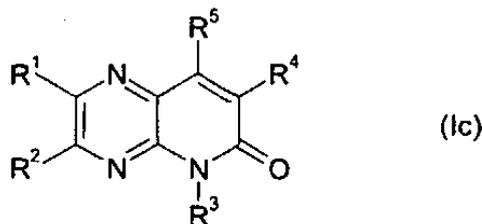
5 en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen para los compuestos de fórmula (I); o sales o *N*-óxidos de los mismos, con la condición de que si R^1 y R^2 son hidrógeno, R^4 no sea 2-bromo-4,6-difluoro-fenilo, 4-bromo-2,6-difluoro-fenilo, 2-bromo-6-fluoro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-cloro-4,6-difluoro-fenilo, 2-cloro-4-fluoro-fenilo, 2-cloro-6-fluoro-fenilo, 4-cloro-2-fluoro-fenilo, 6-cloro-2-metil-fenilo, 4-cloro-2-metil-fenilo, 2-cloro-fenilo, 6-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 5-cloro-2-trifluorometil-fenilo, 4-ciano-2,6-difluorofenilo, 2,4-dicloro-6-fluoro-fenilo, 2,6-dicloro-4-fluoro-fenilo, 2,4-dicloro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-difluoro-4-metoxicarbonil-fenilo, 4,6-difluoro-2-metoxifenilo, 2,6-difluoro-4-metoxi-fenilo, 4,6-difluoro-2-metil-fenilo, 2,6-difluoro-4-metil-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 2,4-difluoro-fenilo, 2,5-difluoro-fenilo, 2,6-difluoro-fenilo, 4,6-difluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2,6-dimetoxi-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 2,6-di(trifluorometil)-fenilo, 6-fluoro-2-metoxi-fenilo, 2-fluoro-4-metil-fenilo, 6-fluoro-2-metil-fenilo, 4-fluoro-2-metil-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 6-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 4-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 5-fluoro-2-trifluorometil-fenilo, 2-metoxi-fenilo, 2,3,4,5,6-pentacloro-fenilo, 2,3,4,5,6-pentafluoro-fenilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-fenilo, 2,3,6-triclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-trifluorometil-fenilo, 2,3,4-trifluoro-fenilo, 2,4,6-trifluoro-fenilo, 2,5,6-trifluoro-fenilo o 2,4,6-trimetil-fenilo. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^8 y R^{13} son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Algunos de estos compuestos muestran buena actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden usar como intermedios para la síntesis de compuestos de la fórmula (Ib), (Ic) y (Id).

Ciertos compuestos de fórmula (I) son nuevos, y como tales forman un aspecto adicional de la invención. Un grupo de nuevos compuestos son compuestos de fórmula (Ib)



25 en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen para los compuestos de fórmula (I), y R^5 es R^9 -oxi-, R^{10} -carboniloxi-, tri- R^{11} -sililoxi- o R^{12} -sulfoniloxi-; o sales o *N*-óxidos de los mismos. Las preferencias para R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los sustituyentes de compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R^5 son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de compuestos de fórmula (I), salvo que R^5 no puede ser hidroxilo. Algunos de estos compuestos muestran buena actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden usar como intermedios para la síntesis de compuestos de la fórmula (Ib), (Ic) y (Id).

Otro grupo de nuevos compuestos son los compuestos de fórmula (Ic)

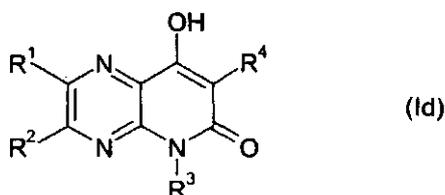


35 en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen para los compuestos de fórmula (I), y R^3 es alquilo de C_1 - C_{10} , alquenilo de C_2 - C_{10} , alquínilo de C_2 - C_{10} , cicloalquilo de C_3 - C_{10} , cicloalquil C_3 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 -, alcoxi C_1 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 -, cianoalquilo de C_1 - C_{10} -, alcoxi C_1 - C_{10} -carbonil-alquilo de C_1 - C_6 -, *N*-alquil C_1 - C_3 -aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 -, *N,N*-

5 di-(alquil C₁-C₃)-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, aril-alquilo de C₁-C₆- o aril-alquilo de C₁-C₆- en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclil-alquilo de C₁-C₆- o heterociclil-alquilo de C₁-C₆- en el que el resto de heterociclilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes; y R⁵ es R⁹-oxi-, R¹⁰-carboniloxi-, tri-R¹¹-sililoxi- o R¹²-sulfoniloxi-; o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para R¹, R², R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R³ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de compuestos de fórmula (I), salvo que R³ no puede ser hidrógeno. Las preferencias para R⁵ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de compuestos de fórmula (I), salvo que R⁵ no puede ser hidroxilo.

10 La mayoría de estos compuestos muestran excelente actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden usar como intermedios para la síntesis de compuestos de la fórmula (Ia), (Ib) y (Id).

Un grupo adicional de nuevos compuestos son los compuestos de fórmula (Id)

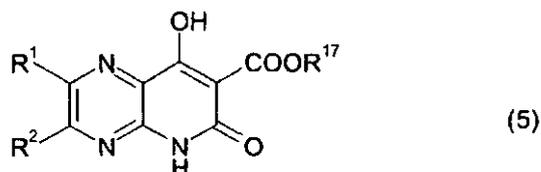


15 en la que R¹, R² y R⁴ son como se definen para los compuestos de fórmula (I), y R³ es alquilo de C₁-C₁₀-, alqueno de C₂-C₁₀-, alquino de C₂-C₁₀-, cicloalquilo de C₃-C₁₀-, cicloalquil C₃-C₁₀-alquilo de C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo de C₁-C₆-, cianoalquilo de C₁-C₁₀-, alcoxi C₁-C₁₀-carbonil-alquilo de C₁-C₆-, N-alquil C₁-C₃-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, N,N-di-(alquil C₁-C₃)-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, aril-alquilo de C₁-C₆- o aril-alquilo de C₁-C₆- en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclil-alquilo de C₁-C₆- o heterociclil-alquilo de C₁-C₆- en el que el resto de heterociclilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes; o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para R¹, R², R⁴, R⁶, R⁷, R⁸ y R¹³ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de compuestos de la fórmula (I). Las preferencias para R³ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de compuestos de fórmula (I), salvo que R³ no puede ser hidrógeno. La mayoría de estos compuestos muestran buena actividad herbicida. Adicionalmente, estos compuestos se pueden usar como intermedios para la síntesis de

20 compuestos de la fórmula (Ia), (Ib) y (Ic).

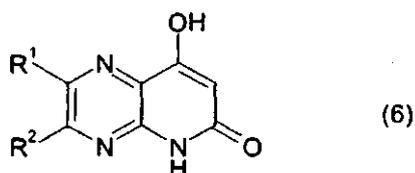
25

Ciertos intermedios son nuevos y, como tales, forman un aspecto adicional de la invención. Un grupo de nuevos intermedios son los compuestos de fórmula (5)



30 en la que R¹ y R² son como se definen para los compuestos de fórmula (I), y R¹⁷ es alquilo de C₁-C₆-, o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para R¹ y R² son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). R¹⁷ es preferiblemente alquilo de C₁-C₄-, más preferiblemente metilo o etilo, lo más preferible metilo.

Otro grupo de nuevos intermedios son los compuestos de fórmula (6)



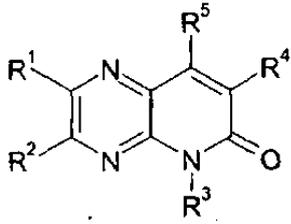
35 en la que R¹ y R² son como se definen para los compuestos de fórmula (I); o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para R¹ y R² son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I).

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

Tabla 1

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

5



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

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

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

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

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

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

Tabla 2:

La Tabla 2 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-cloro-4-fluoro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

5

Tabla 3:

La Tabla 3 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-cloro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 4:

La Tabla 4 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 3,5-dicloro-2-metoxi-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 5:

5 La Tabla 5 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,3-dicloro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 6:

La Tabla 6 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,4-dicloro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 7:

10 La Tabla 7 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,5-dicloro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 8:

La Tabla 8 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,6-dicloro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

15 Tabla 9:

La Tabla 9 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,6-dicloro-4-trifluorometil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 10:

20 La Tabla 10 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,6-dietil-4-metil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 11:

La Tabla 11 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-fluoro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 12:

25 La Tabla 12 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-metoxi-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 13:

La Tabla 13 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-metil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

30 Tabla 14:

La Tabla 14 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-trifluorometoxi-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 15:

35 La Tabla 15 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-trifluorometil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 16:

La Tabla 16 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 17:

40 La Tabla 17 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,3-dicloro-6-fluoro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 18:

La Tabla 18 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-cloro-6-fluoro-3-metil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 19:

5 La Tabla 19 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,6-dicloro-4-trifluorometoxi-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 20:

La Tabla 20 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 6-cloro-2-trifluorometil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 21:

10 La Tabla 21 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-cloro-5-trifluorometil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 22:

La Tabla 22 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-cloro-5-fluoro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

15 Tabla 23:

La Tabla 23 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,4-dicloro-5-fluoro-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 24:

20 La Tabla 24 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-metoxi-5-trifluorometoxi-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 25:

La Tabla 25 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,3-dimetoxi-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 26:

25 La Tabla 26 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-cloro-3-trifluorometil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 27:

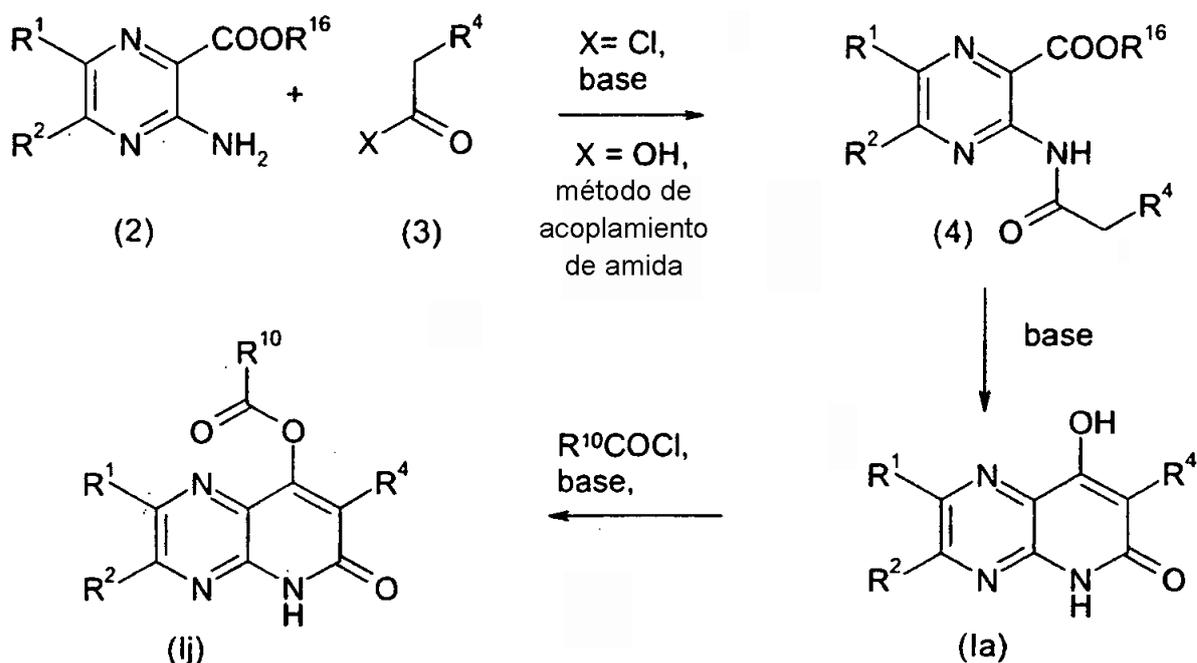
La Tabla 27 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2-cloro-6-fluoro-5-metil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

30 Tabla 28:

La Tabla 28 proporciona 140 compuestos de fórmula (I), en la que R¹ y R² son ambos hidrógeno, R⁴ es 2,4,6-trimetil-fenilo, y R³ y R⁵ tienen los valores listados en la Tabla 1.

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

35 Esquema 1

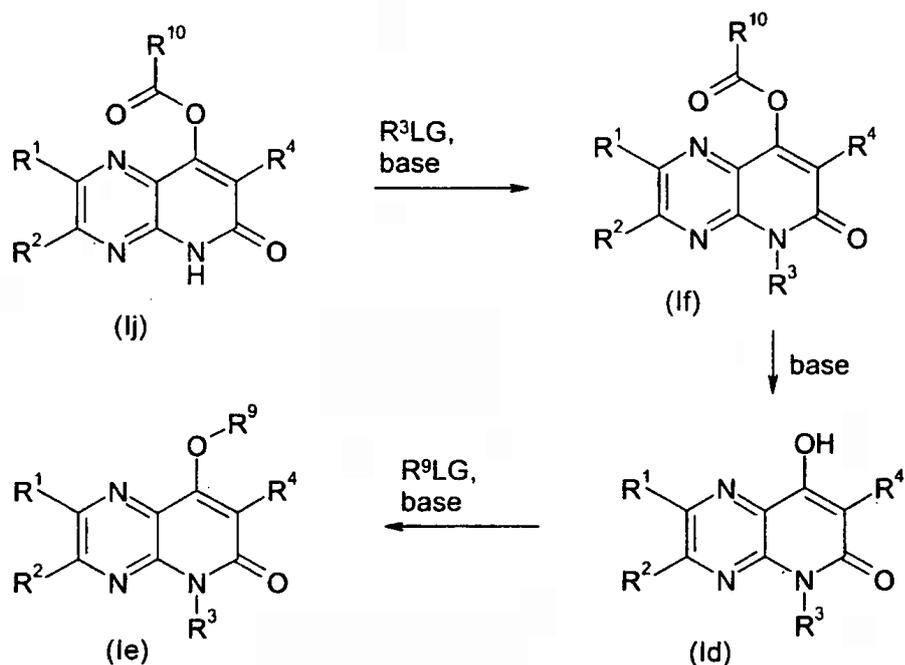


5 1) Los compuestos de fórmula (4), en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen para compuestos de fórmula (I), y R^{16} es alquilo de C_1 - C_6 , se pueden obtener por reacción de un éster de amino-pirazina de fórmula (2), en la que R^1 y R^2 son como se definen para compuestos de fórmula (I), y R^{16} es alquilo de C_1 - C_6 , con un derivado de ácido de fórmula (3) en la que R^4 es como se define para compuestos de fórmula (I) y X es un halógeno o hidroxilo, como se muestra en el Esquema 1. Por ejemplo, si (3) es un cloruro de ácido (es decir, cuando X es cloro), la reacción puede llevarse a cabo convenientemente de forma opcional en presencia de una base, tal como trietilamina o piridina, en un disolvente adecuado, tal como acetonitrilo o diclorometano, opcionalmente usando calentamiento por microondas. Alternativamente, si (3) es un ácido carboxílico (es decir, cuando X es hidroxilo), la reacción puede llevarse a cabo convenientemente usando un método de acoplamiento de amidas, por ejemplo por reacción con un agente de acoplamiento, tal como cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfínico, en presencia de una base, tal como trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como diclorometano, u otros métodos de acoplamiento de amidas que han sido revisados en Tetrahedron (2005), 61(46), 10827-10852.

15 2) Los compuestos de fórmula (Ia), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R^3 es hidrógeno y R^5 es hidroxilo, se pueden preparar tratando un compuesto de fórmula (4) como se define en 1) con una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como dimetilformamida, opcionalmente usando calentamiento por microondas, o hexametildisilazida de litio en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano.

20 3) Los compuestos de fórmula (Ij), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R^3 es hidrógeno y R^5 es $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{10}$, se pueden preparar por reacción de un compuesto de fórmula (Ia) como se define en 2) con un cloruro de ácido de fórmula R^{10}COCl o un anhídrido de ácido de fórmula $(\text{R}^{10}\text{CO})_2\text{O}$, en los que R^{10} es como se define para un compuesto de fórmula (I), opcionalmente en presencia de una base, tal como trietilamina, opcionalmente en un disolvente adecuado, tal como diclorometano.

Esquema 2

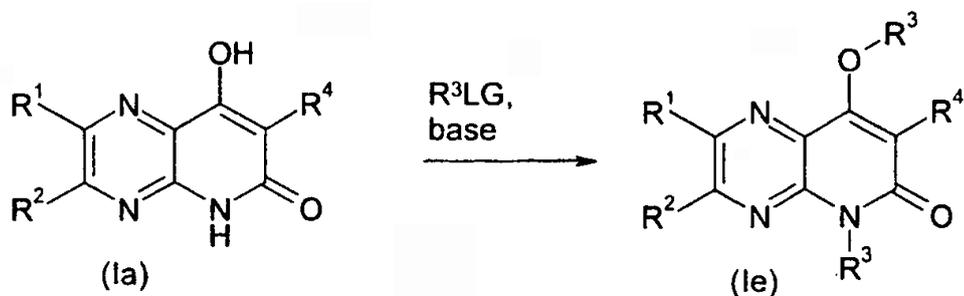


4) Los compuestos de fórmula (If), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R³ es como se define para el compuesto de fórmula (I) distinto de hidrógeno, y R⁵ es -O-CO-R¹⁰, se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (Ij) como se define en 3) por reacción con un compuesto de fórmula R³LG, en la que R³ es como se define para un compuesto de fórmula (I), y LG es un grupo saliente tal como un haluro, por ejemplo bromuro o yoduro, o tosilato, mesilato o triflato, en presencia de una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como acetonitrilo o dimetilformamida, opcionalmente usando calentamiento por microondas, como se muestra en esquema 2.

5) Los compuestos de fórmula (Id), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R³ es como se define para compuestos de fórmula (I) distintos de hidrógeno, y R⁵ es -O-CO-R¹⁰, se pueden preparar tratando un compuesto de fórmula (If) como se define en 4) con una base, tal como hidróxido de sodio o carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como metanol acuoso.

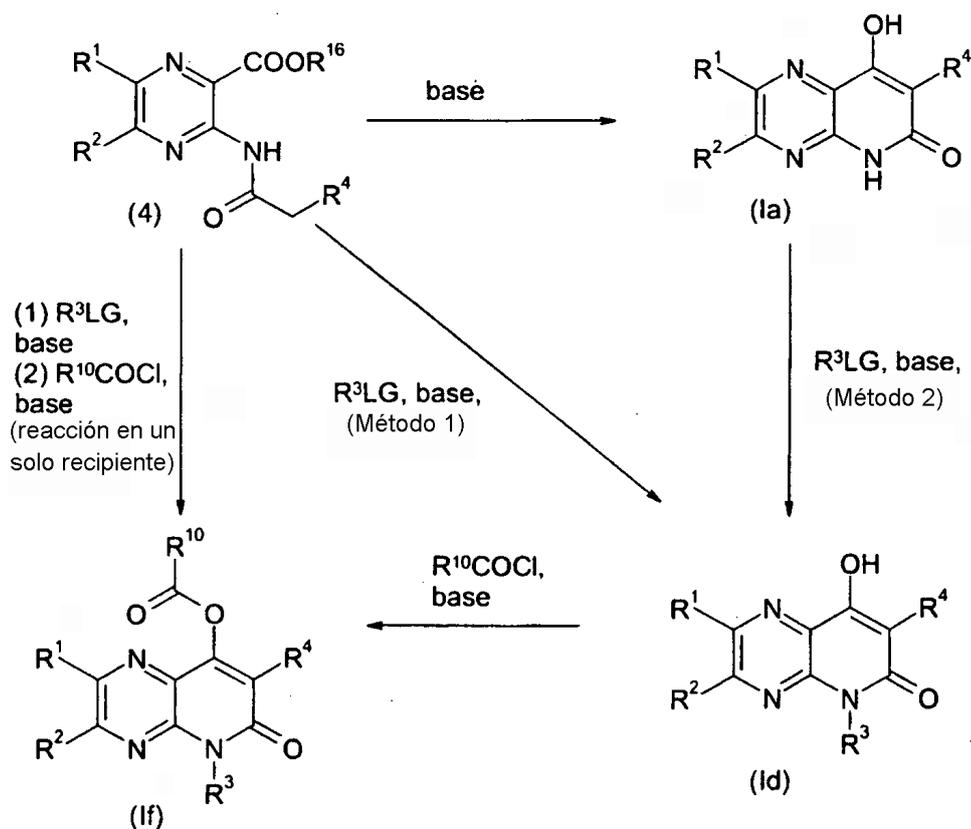
6) Los compuestos de fórmula (Ie), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R³ es como se define para el compuesto de fórmula (I) distinto de hidrógeno, y R⁵ es -O-R⁹, se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (Id) como se define en 5) por reacción con un compuesto de fórmula R⁹LG, en la que R⁹ es como se define para compuestos de fórmula (I), y LG es un grupo saliente tal como haluro, por ejemplo bromuro o yoduro, o tosilato, mesilato o triflato, en presencia de una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como dimetilformamida.

Esquema 3



7) Cuando R³ y R⁹ son idénticos, por ejemplo ambos son grupos alquilo simples, los compuestos de fórmula (Ie) como se definen en 6) también se pueden formar por reacción de un compuesto de fórmula (Ia) como se define en 2) con al menos dos equivalentes de un compuesto de fórmula R³LG como se define en 4), en presencia de una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, tal como dimetilformamida, como se muestra en el Esquema 3.

Esquema 4



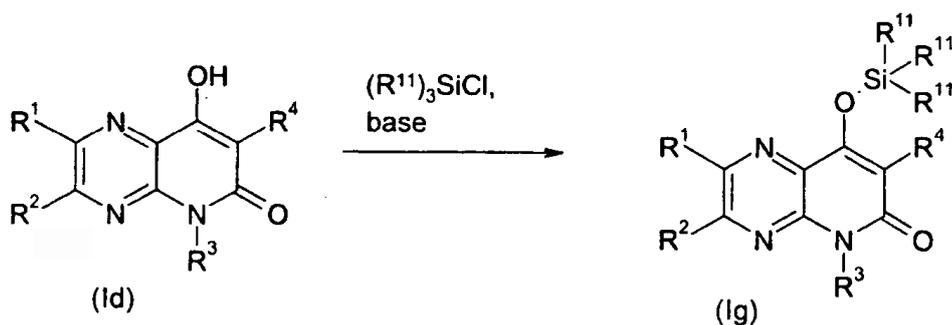
8) Los compuestos de fórmula (If) como se definen en 4) se pueden preparar adicionalmente en una ruta más corta directamente a partir de un compuesto de fórmula (4) como se define en 1) por reacción con un compuesto de fórmula R^3LG como se define en 4), en presencia de una base, tal como hexametildisilazida de sodio o de potasio, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, opcionalmente usando calentamiento por microondas, seguido de la reacción con un cloruro de ácido de fórmula R^{10}COCl o un anhídrido de ácido de fórmula $(\text{R}^{10}\text{CO})_2\text{O}$ como se define en 3), opcionalmente en presencia de una base, tal como trietilamina, en la misma vasija de reacción, como se muestra en el Esquema 4.

9) Alternativamente, los compuestos de fórmula (If) como se definen en 4) se pueden obtener a partir de compuestos de fórmula (Id) como se definen en 5), por reacción con un cloruro de ácido de fórmula R^{10}COCl o un anhídrido de ácido de fórmula $(\text{R}^{10}\text{CO})_2\text{O}$ como se define en 3), opcionalmente en presencia de una base, tal como trietilamina.

10) Los compuestos de fórmula (Id) como se definen en 5) se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (4) como se define en 1) con un compuesto de fórmula R^3LG como se define en 4), en presencia de una base, tal como hexametildisilazida de potasio, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, opcionalmente usando calentamiento por microondas (Método 1).

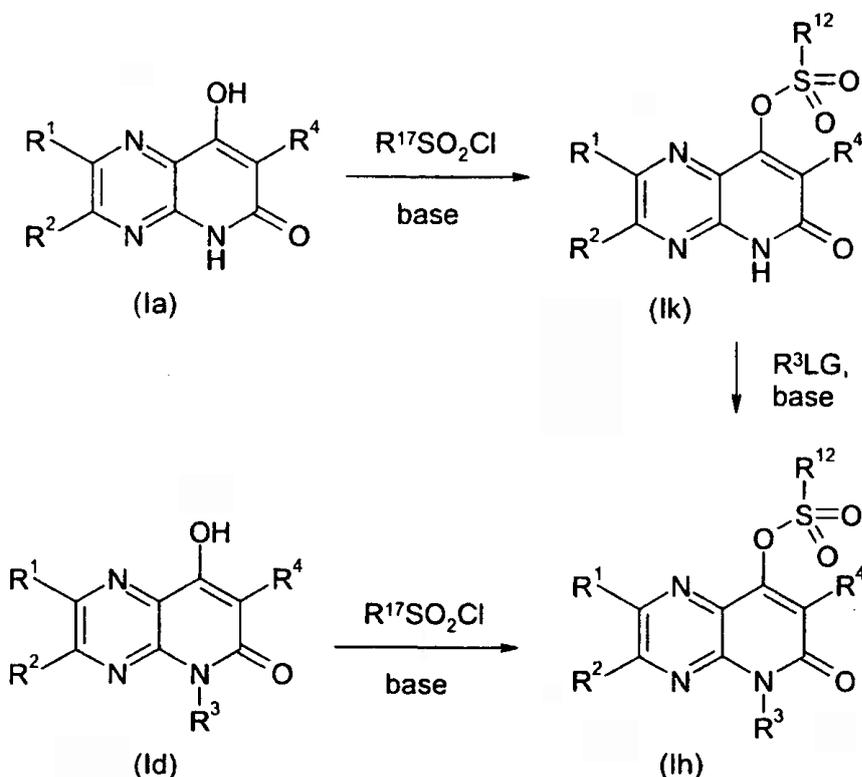
11) Los compuestos de fórmula (Id) como se define en 5) también se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (Ia) como se define en 2) por reacción con un compuesto de fórmula R^3LG como se define en 4), en presencia de una base, tal como hexametildisilazida de potasio, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, opcionalmente usando calentamiento por microondas (Método 2). La síntesis de compuestos de fórmula (Ia) se describió en 2).

Esquema 5



5 12) Los compuestos de sililo de fórmula (Ig), es decir, es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R^3 es como se define para el compuesto de fórmula (I) distinto de hidrógeno, y R^5 es $-O-Si(R^{11})_3$, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (Id) como se define en 5), por reacción con un cloruro de trialquilsililo de fórmula $(R^{11})_3SiCl$, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o acetonitrilo, en presencia de una base, tal como trietilamina, como se muestra en el Esquema 5.

Esquema 6

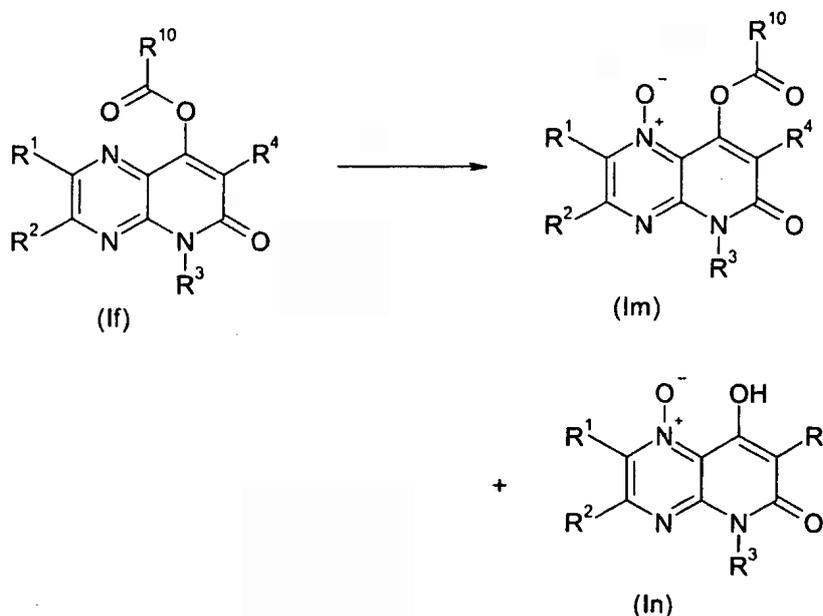


10 13) Los compuestos de sulfonilo de fórmula (Ik), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R^3 es hidrógeno y R^5 es $-O-SO_2-R^{12}$, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (Ia) como se define en 2) por reacción con un compuesto de fórmula $R^{12}SO_2Cl$ en la que R^{12} es como se define para compuestos de fórmula (I), en presencia de una base, tal como trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o diclorometano, como se muestra en el Esquema 6.

15 14) Los compuestos de sulfonilo de fórmula (Ih), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R^3 es como se define para compuestos de fórmula (I) distintos de hidrógeno, y R^5 es $-O-SO_2-R^{12}$, se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (Ik) como se define en 13), con un compuesto de fórmula R^3LG como se define en 4), en presencia de una base, tal como hexametildisilazida de potasio o de sodio, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, opcionalmente usando calentamiento por microondas.

20 15) Alternativamente, los compuestos de fórmula (Ih) como se definen en 14) se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (Id) como se define en 5) con un compuesto de fórmula $R^{12}SO_2Cl$ como se define en 13), en presencia de una base, tal como trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o diclorometano.

Esquema 7

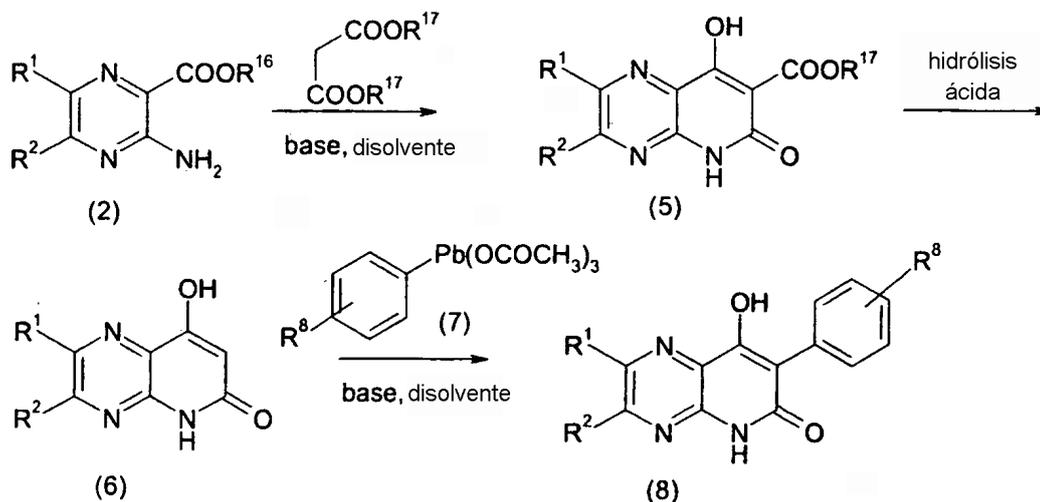


5

16) Una mezcla de N-óxidos de fórmula (Im), es decir, compuestos de fórmula (I) en la que el nitrógeno en 5 está oxidado, R³ es como se define para compuestos de fórmula (I) distintos de hidrógeno, y R⁵ es -O-CO-R¹⁰, y N-óxidos de fórmula (In), es decir, compuestos de fórmula (I) en la que el nitrógeno en 5 está oxidado, R³ es como se define para compuestos de fórmula (I) distintos de hidrógeno, y R⁵ es hidroxilo, se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (If) como se define en 4), con un perácido, tal como ácido pertrifluoroacético, generado in situ mediante, por ejemplo, anhídrido trifluoroacético y peróxido de hidrógeno sobre peletes de urea, en un disolvente adecuado, tal como diclorometano, como se muestra en el Esquema 7.

10

Esquema 8



15

17) Los compuestos de fórmula (5) en la que R¹ y R² son como se definen para compuestos de fórmula (I) y R¹⁷ es alquilo de C₁-C₆, se pueden obtener por reacción de un éster de aminopirazina de fórmula (2) como se define en 1) con un malonato de dialquilo de fórmula CH₂(CO₂R¹⁷)₂ en la que R¹⁷ es alquilo de C₁-C₆, en presencia de una base, tal como metóxido de sodio, en un disolvente adecuado, tal como metanol, a una temperatura de 25°C a reflujo, preferiblemente a reflujo, como se muestra en el Esquema 8.

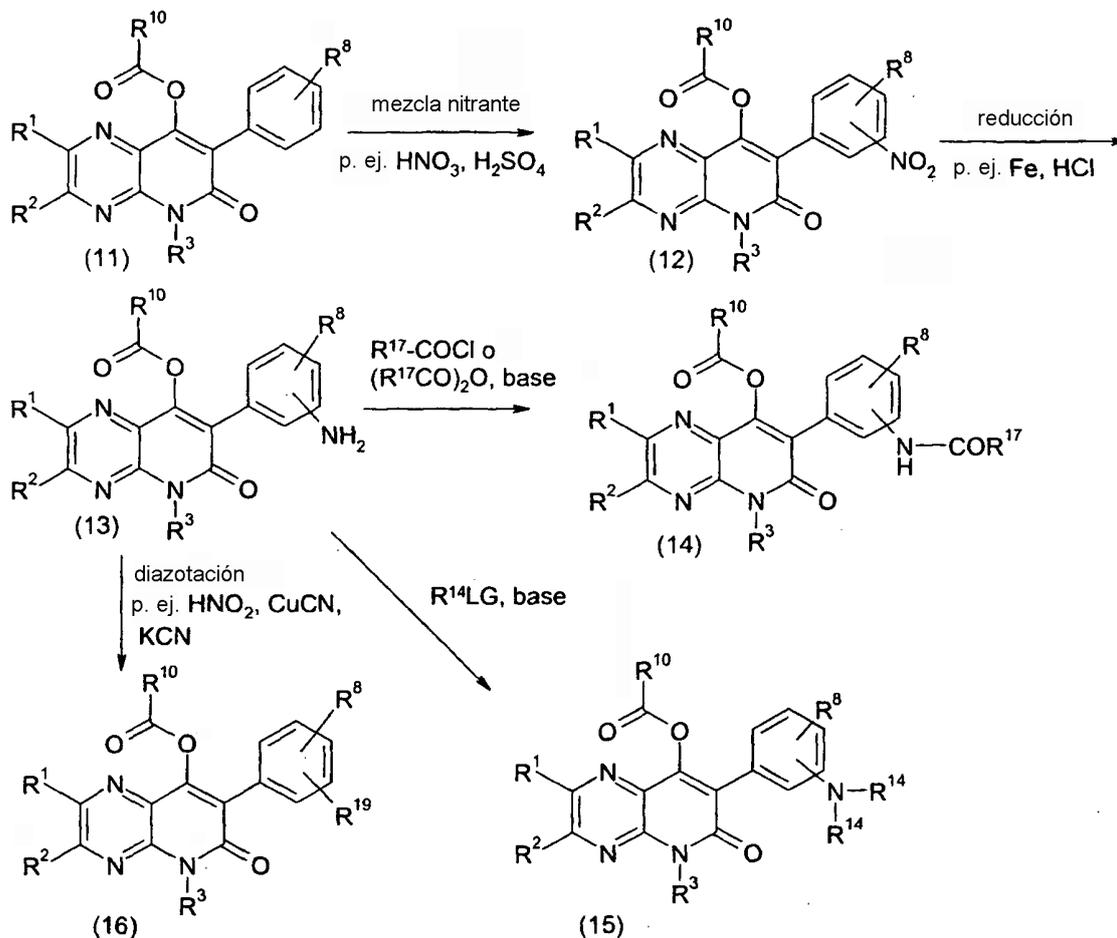
20

18) Los compuestos de fórmula (6), en la que R¹ y R² son como se definen para compuestos de fórmula (I), se pueden obtener por hidrólisis y descarboxilación de un compuesto de fórmula (5) como se define en 17) por tratamiento con un ácido acuoso fuerte, por ejemplo ácido clorhídrico concentrado, o alternativamente por tratamiento con un ácido acuoso diluido, por ejemplo ácido clorhídrico acuoso, en un disolvente adecuado, tal como etanol, opcionalmente en un reactor de microondas.

19) Los compuestos de fórmula (8), en la que R^1 , R^2 y R^8 son como se definen para compuestos de fórmula (I), se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (6) como se define en 18) con un compuesto de plomo de fórmula (7) en la que R^8 es como se define para compuestos de fórmula (I), en presencia de una base, tal como 4-dimetilaminopiridina, y en un disolvente adecuado, tal como dimetilsulfóxido. Los compuestos de plomo (7) son conocidos en la bibliografía y se pueden obtener por métodos que se describen en J. T. Pinhey, B. A. Rowe, Aust. J. Chem., 1979, 32, 1561-6; J. Morgan, J. T. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; 1990, 3,715-20).

5

Esquema 9



20) Los nitrocompuestos de fórmula (12) en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se definen para compuestos de fórmula (I), se pueden obtener por nitración de un compuesto de fórmula (11) en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se definen para compuestos de fórmula (I), con una mezcla de nitración, por ejemplo ácido nítrico fumante y ácido sulfúrico concentrado, como se muestra en el Esquema 9.

10

21) Los aminocompuestos de fórmula (13) en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se definen para compuestos de fórmula (I), se pueden obtener por reducción de un compuesto de fórmula (12) como se define en 20), usando condiciones de reducción estándar, por ejemplo, limaduras de hierro en ácido clorhídrico acuoso.

15

22) Los compuestos acilados de fórmula (14) en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se definen para un compuesto de fórmula (I), y R^{17} es como se define en 17), se pueden obtener por acilación de un compuesto de fórmula (13) como se define en 21), por ejemplo por reacción con un cloruro de ácido de fórmula $R^{17}\text{COCl}$ o un anhídrido de ácido $(R^{17}\text{CO})_2\text{O}$ en la que R^{17} es como se define en 21), en presencia de una base, tal como trietilamina, en un disolvente adecuado, tal como diclorometano.

20

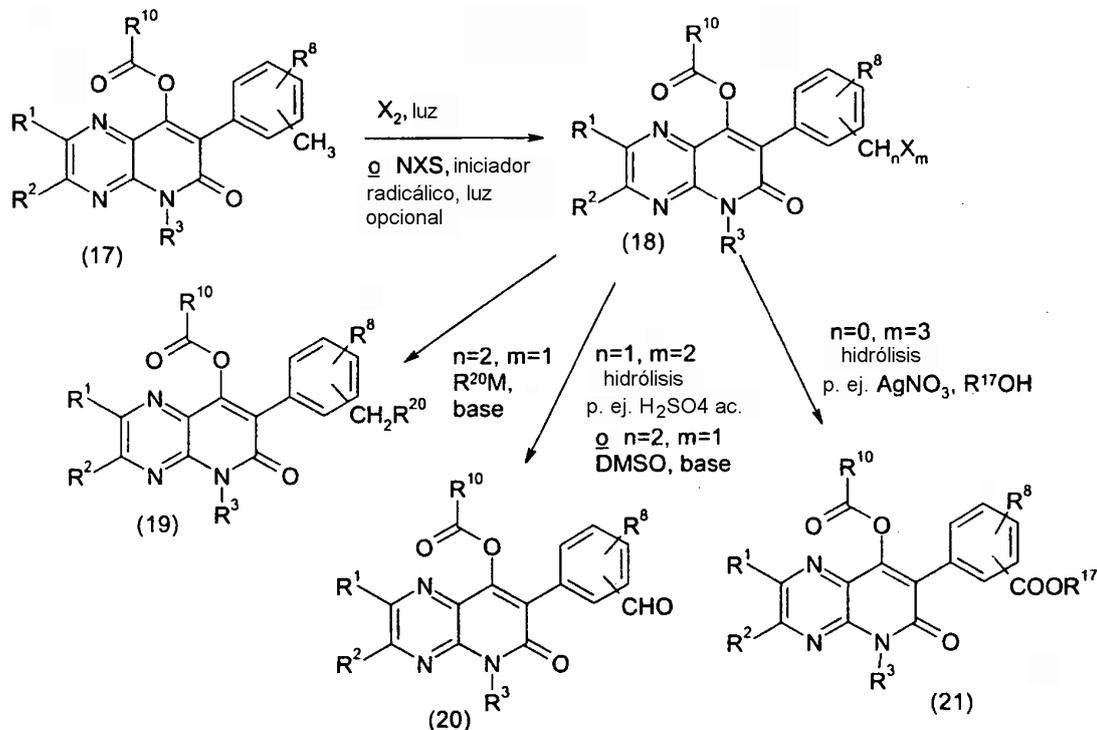
23) Los compuestos alquilados de fórmula (15) en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se definen para un compuesto de fórmula (I), y R^{14} es alquilo de C_1 - C_6 , se pueden obtener por alquilación de un compuesto de fórmula (13) como se define en 21), por ejemplo por reacción con un compuesto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

25

24) Los compuestos de fórmula (16) en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{10} son como se definen para compuestos de fórmula (I) y R^{19} es ciano, alquilo de C_1 - C_4 -tio, halo, o hidroxilo, se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula

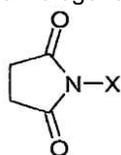
(13) como se define en 21), por diazotación, por ejemplo por reacción con un nitrito de alquilo, en presencia de un nucleófilo adecuado, por ejemplo cianuro de potasio, en presencia de una sal de cobre, por ejemplo cianuro cuproso, en un disolvente adecuado, tal como acetonitrilo.

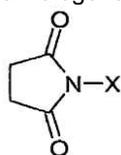
Esquema 10



5

25) Los haloalquil compuestos de fórmula (18) en la que R¹, R², R³, R⁸ y R¹⁰ son como se definen para compuestos de fórmula (I), X es un halógeno y n+m =3, se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (17) con un agente de halogenación, tal como el halógeno de fórmula X₂, en la que X es cloro o bromo, en presencia de luz, o



una N-halosuccinimida de fórmula , en la que X es cloro, bromo o yodo, en presencia de un iniciador de radicales, tal como peróxido de benzoilo, en un disolvente adecuado, tal como tetracloruro de carbono, y opcionalmente en presencia de una fuente de luz, tal como una lámpara halógena de wolframio de 500 vatios, a reflujo, como se muestra en el Esquema 10.

10

26) Los compuestos de fórmula (19) en la que R¹, R², R³, R⁸ y R¹⁰ son como se definen para compuestos de fórmula (I) y R²⁰ es alcoxi de C₁-C₈, tioalcoxi de C₁-C₈, fenoxi opcionalmente sustituido, tiofenoxi opcionalmente sustituido, ciano, hidroxilo, alquil C₁-C₄-amino o di-(alquil C₁-C₄)amino, se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (18) como se define en 25), en la que n=2 y m=1, con un compuesto de fórmula R²⁰H en la que R²⁰ es alcoxi de C₁-C₈, tioalcoxi de C₁-C₈, fenoxi opcionalmente sustituido, tiofenoxi opcionalmente sustituido, una mono-(alquil C₁-C₄)amina o una di-(alquil C₁-C₄)amina, en presencia de una base, tal como carbonato de potasio o hidruro de sodio, en un disolvente adecuado, tal como etanol o dimetilformamida, o con un compuesto de fórmula R²⁰M, en la que R²⁰ es ciano y M es un metal, tal como cianuro de sodio, o en la que R²⁰ es hidroxilo y M es un metal, tal como hidróxido de sodio, en un disolvente adecuado, tal como etanol o dimetilformamida.

15

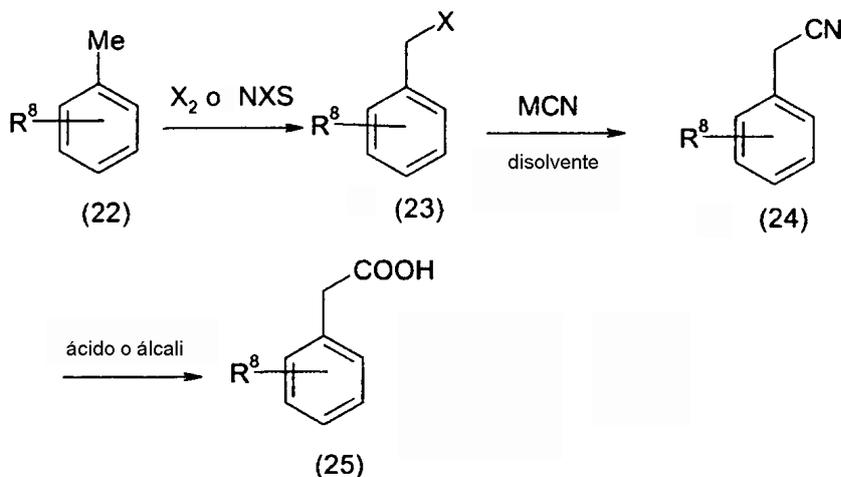
20

27) Los aldehídos de fórmula (20) en la que R¹, R², R³, R⁸ y R¹⁰ son como se definen para compuestos de fórmula (I), se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (18) como se define en 25), en la que n=1 y m=2, por hidrólisis con un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico acuoso, o a partir de compuestos de fórmula (18) en la que n=2 y m=1, por reacción con dimetilsulfóxido en presencia de una base, tal como carbonato de potasio.

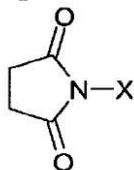
25

28) Los compuestos de fórmula (21) en la que R¹, R², R³, R⁸ y R¹⁰ son como se definen para compuestos de fórmula (I) y R¹⁷ es como se define en 17), se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (18) como se define en 25), en la que n=0 y m=3, por hidrólisis con un alcohol de fórmula R¹⁷OH en la que R¹⁷ es como se define en 17), opcionalmente en presencia de una sal de plata, tal como nitrato de plata.

Esquema 11



29) En ciertos casos en los que los ácidos arilacéticos no estén comercialmente disponibles, es necesario fabricarlos. En el Esquema 11 se muestra una síntesis típica. Los haluros de bencilo de fórmula (23) en la que R^8 es como se define para compuestos de fórmula (I) y X es un halógeno, se pueden obtener por reacción de un tolueno sustituido de fórmula (22) en la que R^8 es como se define para compuestos de fórmula (I), con un agente de halogenación, tal como el halógeno de fórmula X_2 en la que X es cloro o bromo, en presencia de luz, o una N-



halosuccinimida de fórmula en la que X es cloro, bromo o yodo, en presencia de un iniciador de radicales, tal como peróxido de benzoilo, en un disolvente adecuado, tal como tetracloruro de carbono, y opcionalmente en presencia de una fuente de luz, tal como una lámpara halógena de wolframio de 500 vatios, a reflujo.

30) Los cianuros de bencilo de fórmula (24) en la que R^8 es como se define para compuestos de fórmula (I), se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (23) como se define en 29) con un cianuro metálico, tal como cianuro de potasio, en un disolvente adecuado, tal como etanol, a reflujo.

31) Los ácidos fenilacéticos de fórmula (25) en la que R^8 es como se define para compuestos de fórmula (I), se pueden obtener por reacción de un compuesto de fórmula (24) como se define en 30) por hidrólisis usando un ácido o un álcali acuoso, pero preferiblemente ácido acuoso, tal como ácido sulfúrico acuoso, a reflujo.

Los compuestos de fórmula (I) según la invención se pueden usar como herbicidas en forma no modificada, como se obtienen en la síntesis, pero generalmente se formulan en composiciones herbicidas de diversas formas usando compuestos auxiliares de la formulación, tales como vehículos, disolventes y sustancias tensioactivas. Las formulaciones pueden estar en diversas formas físicas, por ejemplo en forma de polvos finos, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, pelets efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua, sustancias oleosas capaces de fluir, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspensiones-emulsiones, suspensiones en cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible con el agua como vehículo), películas de polímero impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo por The Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5ª Edición, 1999. Dichas formulaciones se pueden usar tanto directamente como diluidas antes de su uso. Las diluciones se pueden hacer, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceites o disolventes.

Las formulaciones se pueden preparar, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con los compuestos auxiliares de la formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, disoluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también se pueden formular con otros compuestos auxiliares, tales como sólidos finalmente divididos, aceites minerales, aceites de origen animal o vegetal, aceites modificados de origen animal o vegetal, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas, o combinaciones de los mismos. Los ingredientes activos pueden también estar contenidos en microcápsulas muy finas que consisten en un polímero. La microcápsulas contienen los ingredientes activos en un vehículo poroso. Esto permite que los ingredientes activos se liberen al entorno en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Las microcápsulas tienen habitualmente un diámetro de 0,1 a 500 micrómetros. Contienen los ingredientes activos en

una cantidad de alrededor de 25 a 95% en peso del peso de la cápsula. Los ingredientes activos pueden estar en forma de un sólido monolítico, en forma de partículas finas en una dispersión sólida o líquida, o en forma de una disolución adecuada. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros que son conocidos por las personas expertas en la técnica a este respecto. Alternativamente, se pueden formar microcápsulas muy finas en las que el ingrediente activo está contenido en forma de partículas muy finas en una matriz sólida de sustancia base, pero las microcápsulas en sí mismas no están encapsuladas.

Los compuestos auxiliares de la formulación que son 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 ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos de ácido acético, diacetona alcohol, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, *N,N*-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, éter butílico de etilenglicol, éter metílico de etilenglicol, gammabutirolactona, glicerol, acetato de glicerilo, diacetato de glicerilo, triacetato de glicerilo, 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 (PEG400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, p-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metílico de propilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol, y alcoholes de peso molecular más alto, tales como el alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-pirrolidona, y similares. El agua es generalmente el vehículo de elección para diluir los concentrados. Vehículos sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla de pirofilita, sílice, arcilla de atapulgita, kieselguhr, piedra caliza, carbonato cálcico, bentonita, montmorillonita cálcica, vainas de las semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras molidas de nueces, lignina y sustancias parecidas, como se describe, por ejemplo, en el documento CFR 180.1001. (c) y (d).

Se puede usar ventajosamente un gran número de sustancias tensioactivas, tanto en formulaciones sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un vehículo antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas, y se pueden usar como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión, o para otros fines. Sustancias típicas tensioactivas incluyen, por ejemplo, las sales de sulfatos de alquilo, tales como laurilsulfato de dietilamonio; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecilmbenzenosulfonato cálcico; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tales como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tales como el etoxilato del alcohol tridecílico; jabones, tales como estearato sódico; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato sódico; ésteres de dialquilo de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato sódico; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y di-alquilfosfato; y también sustancias adicionales descritas por ejemplo en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood Nueva Jersey, 1981.

Compuestos auxiliares adicionales que se pueden usar usualmente en formulaciones de plaguicidas incluyen los inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, tintes, antioxidantes, agentes espumantes, agentes que absorben la luz, compuestos auxiliares de mezclamiento, antiespumantes, agentes formadores de complejos, sustancias neutralizantes o modificadoras del pH y tampones, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, potenciadores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas, y también fertilizantes líquidos y sólidos.

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 dichos aceites y derivados de aceites. La cantidad de aditivo oleoso en la composición según la invención es generalmente de 0,01 a 10%, basada en la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir al tanque de pulverización en la concentración deseada después de que se haya preparado la mezcla de pulverización. Aditivos oleosos preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de semilla de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), ésteres de alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados metílicos, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de buey. 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 agentes modificadores de pH usuales. Aditivos oleosos especialmente preferidos

comprenden los ésteres alquílicos de los ácidos grasos de C₈-C₂₂, especialmente los derivados metílicos de ácidos grasos de C₁₂-C₁₈, siendo por ejemplo importantes los ésteres metílicos del ácido láurico, palmítico y oleico. Esos ésteres son conocidos como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado de éster metílico de ácido graso preferido es Emery® 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados oleosos son también conocidos del Compendium of Herbicide Adjuvants, 5ª edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos oleosos se puede mejorar adicionalmente por combinación con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos. En el documento WO 97/34485, páginas 7 y 8, se listan ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados. Las sustancias tensioactivas preferidas son los tensioactivos aniónicos del tipo dodecilsulfonato, especialmente las sales de calcio de los mismos, y también los tensioactivos no iónicos del tipo etoxilato de alcohol graso. Se da preferencia especial a los alcoholes grasos de 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 se prefieren los tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltrioxanos modificados con poli(óxidos de alquilo), que están comercialmente disponibles como, por ejemplo, Silwet L-77®, y también tensioactivos perfluorados. La concentración de las sustancias tensioactivas en relación con el total de aditivos es en general de 1 a 30% en peso. Ejemplos de aditivos oleosos que consisten en mezclas de aceite o aceites minerales o derivados de los mismos con tensioactivos son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) o ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).

Si se desea, es también posible usar por sí mismas las sustancias tensioactivas mencionadas en las formulaciones, es decir, sin aditivos oleosos.

Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso/tensioactivo puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) o Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede ser de 10 a 80% en peso del peso total. Por ejemplo, en el documento US-A-4.834.908 se describen aditivos oleosos que están presentes mezclados con disolventes. Un aditivo oleoso comercialmente disponible descrito en este documento se conoce con el nombre de MERGE® (BASF Corporation). Un aditivo oleoso adicional que es preferido según la invención es SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

Además de los aditivos oleosos listados anteriormente, con el fin de potenciar la acción de las composiciones según la invención, también es posible añadir formulaciones de las alquilpirrolidonas (por ejemplo Agrimax®) a la mezcla de pulverización. También se pueden usar formulaciones de látex sintéticos, por ejemplo compuestos de poli(acrilamida), compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo Bond®, Courier® o Emerald®). También es posible añadir a la mezcla de pulverización, como agente potenciador de la acción, disoluciones que contengan ácido propiónico, por ejemplo Eurogkem Pen-e-trate®.

Las composiciones herbicidas generalmente comprenden de 0,1 a 99% en peso, especialmente de 0,1 a 95% en peso, de compuestos de fórmula (I), y de 1 a 99,99% en peso de un compuesto auxiliar de la formulación que incluye preferiblemente de 0 a 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Mientras que los productos comerciales se formularán preferiblemente como concentrados, el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas.

Las tasas de aplicación de los compuestos de fórmula (I) pueden variar dentro de límites amplios, y dependen de la naturaleza del suelo, del método de aplicación (antes o después del brote; tratamiento de semillas; aplicación en el surco de siembra; no aplicación de cultivo, etc.), la planta de cosecha, la hierba o malas hierbas a controlar, las condiciones climáticas prevalentes, y otros factores gobernados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y la cosecha diana. Los compuestos de fórmula (I) según la invención se aplican generalmente en una tasa de 10 a 2.000 g/ha, especialmente de 50 a 1.000 g/ha.

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

ES 2 398 592 T3

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 en 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 ejemplos siguientes ilustran más ampliamente, pero no limitan, la invención.

Ejemplos de formulaciones de herbicidas de fórmula (I) (% = % en peso)

F1. Concentrados emulsionables	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	5%	10%	25%	50%
Dodecibencenosulfonato de calcio	6%	8%	6%	8%
éter poliglicólico de aceite de ricino	4%	-	4%	4%

(36 moles de óxido de etileno)

éter poliglicólico de octilfenol	-	4%	-	2%
----------------------------------	---	----	---	----

(7-8 moles de óxido de etileno)

NMP	-	-	10%	20%
Mezcla de hidrocarburos aromáticos de C ₉ -C ₁₂	85%	78%	55%	16%

Pueden obtenerse emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de tales concentrados por dilución con agua.

F2. Disoluciones	a)	b)	c)	d)
<hr/> 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 de C ₉ -C ₁₂	75%	60%	-	-

Las disoluciones son adecuadas para uso en forma de microgotas.

F3. Polvos humectables	a)	b)	c)	d)
<hr/> Ingrediente activo	5%	25%	50%	80%
Lignosulfonato de sodio	4%	-	3%	-
Laurilsulfato sódico	2%	3%	-	4%
Diisobutilnaftalensulfonato sódico	-	6%	5%	6%
Éter poliglicólico de octilfenol	-	1%	2%	-
(7-8 moles de óxido de etileno)				
Ácido silícico muy dispersado	1%	3%	5%	10%
Caolín	88%	62%	35%	-

5

El ingrediente activo se mezcla a conciencia con los compuestos auxiliares, y la mezcla se tritura a conciencia en un molino adecuado, dando lugar a polvos humectables que pueden diluirse con agua para dar suspensiones de cualquier concentración deseada.

F4. Gránulos revestidos	a)	b)	c)
<hr/> Ingrediente activo	0,1%	5%	15%
Ácido silícico muy dispersado	0,9%	2%	2%
Vehículo inorgánico	99,0%	93%	83%

(diámetro 0,1-1 mm)

por ejemplo CaCO₃ o SiO₂

El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno y se aplica al vehículo mediante pulverización, y entonces el disolvente se separa por evaporación a vacío.

F5. Gránulos revestidos	a)	b)	c)
<hr/> Ingrediente activo	0,1%	5%	15%
Polietilenglicol PM 200	1,0%	2%	3%
Ácido silícico muy dispersado	0,9%	1%	2%

Vehículo inorgánico	98,0%	92%	80%
(diámetro 0,1-1 mm)			
p. ej. CaCO ₃ o SiO ₂			

El ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, al vehículo humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos revestidos no pulverulentos.

F6. Gránulos extruidos	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	0,1%	3%	5%	15%
Lignosulfonato de sodio	1,5%	2%	3%	4%
Carboximetilcelulosa	1,4%	2%	2%	2%
Caolín	97,0%	93%	90%	79%

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

F7. Polvos:	a)	b)	c)
Ingrediente activo	0,1%	1%	5%
Talco	39,9%	49%	35%
Caolín	60,0%	50%	60%

5 Se obtienen polvos listos para usar mezclando el ingrediente activo con los vehículos y triturando la mezcla en un molino adecuado.

F8. Concentrados en suspensión:	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	3%	10%	25%	50%
etilenglicol	5%	5%	5%	5%
nonilfenol poliglicol éter (15 moles de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
lignosulfonato de sodio	3%	3%	4%	5%
carboximetilcelulosa	1%	1%	1%	1%
disolución acuosa al 37% de formaldehído	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
emulsión de aceite de silicona	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
agua	87%	79%	62%	38%

El ingrediente activo finamente triturado se mezcla íntimamente con los compuestos auxiliares, dando un concentrado en suspensión del que se puede obtener cualquier concentración deseada por dilución con agua.

10 La invención también se refiere a un método para inhibir el crecimiento de las plantas, el cual comprende aplicar a las plantas o a su locus una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (I).

La invención también se refiere a un método para controlar selectivamente hierbas y malas hierbas en cosechas de plantas útiles, el cual comprende aplicar a las plantas útiles o a su locus, o al área de cultivo, una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (I).

15 Los cultivos de plantas útiles en los que se puede usar la composición según la invención incluyen cultivos perennes, tales como frutos cítricos, vides, nueces, palmas de aceite, aceitunas, frutos con pepitas, frutos con hueso y caucho, y cultivos arables anuales, tales como cereales, por ejemplo cebada y trigo, algodón, colza, maíz, arroz, alubias, remolacha, caña de azúcar, girasol, plantas ornamentales y vegetales, especialmente cereales y maíz.

20 Las hierbas y malas hierbas a controlar pueden ser tanto especies monocotiledóneas, por ejemplo Agrostis, Alopecurus, Avena, Bromus, Cyperus, Digitaria, Echinochloa, Lolium, Monochoria, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sida y Sorghum, como especies dicotiledóneas, por ejemplo Abutilon, Amaranthus, Chenopodium, Chrysanthemum, Galium, Ipomoea, Nasturtium, Sinapis, Solanum, Stellaria, Veronica, Viola y Xanthium.

Debe entenderse que los cultivos también incluyen los cultivos que se han hecho tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) por métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha hecho tolerante a las imidazolinonas, por ejemplo imazamox, por métodos convencionales de reproducción es colza de verano (cánola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han hecho tolerantes a herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistente a glifosato y glufosinato comercialmente disponibles con los nombres comerciales de RoundupReady® y LibertyLink®.

También se entiende que los cultivos son aquellos que se han hecho resistentes a insectos dañinos por métodos de ingeniería genética, por ejemplo maíz Bt (resistente al taladrador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma en la naturaleza por las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas que pueden sintetizar tales toxinas, se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas o sus semillas pueden ser tanto resistentes a los herbicidas como, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de los insectos (acontecimientos transgénicos “apilados”). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína insecticida Cry3 mientras que al mismo tiempo son tolerantes al glifosato.

También puede entenderse que los cultivos son aquellos que se obtienen por métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y que contienen los así llamados rasgos de producción total (por ejemplo, mejor estabilidad durante el almacenamiento, mayor valor nutricional y mejor sabor).

Las áreas en cultivo incluyen tierra sobre la que las plantas de cultivo están ya creciendo, y la tierra destinada al cultivo con esas plantas de cultivo.

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

Mezclas de un compuesto de fórmula I con una auxina sintética (p. ej., compuesto de fórmula I + clopiralid (162), compuesto de fórmula I + 2,4-D (211), compuesto de fórmula I + dicamba (228), compuesto de fórmula I + MCPA (499), compuesto de fórmula I + quinclorac (712), o compuesto de fórmula I + aminopirialid (CAS RN 150114-71-9)).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con diflufenzopir (252).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con una acetanilida (p. ej., compuesto de fórmula I + acetoclor (5), compuesto de fórmula I + dimetenamid (260), compuesto de fórmula I + metolaclor (548), compuesto de fórmula I + S-metolaclor (549), o compuesto de fórmula I + pretilaclor (656)).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con flamprop-M (355).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con flufenacet (BAY FOE 5043) (369).

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

Mezclas de un compuesto de fórmula I con una triazina (p. ej., compuesto de fórmula I + atrazina (37), o compuesto de fórmula I + terbutilazina (775)).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula I + isoxaflutol (479), compuesto de fórmula I + mesotriona (515), compuesto de fórmula I + pirasulfotol (CAS RN 365400-11-9), compuesto de fórmula I + sulcotriona (747), compuesto de fórmula I + tembotriona (CAS RN 335104-84-2), compuesto de fórmula I + topamezona (CAS RN 210631-68-8), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5), o compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con un inhibidor de HPPD y una triazina.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con glifosato (419).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con glifosato y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula I + glifosato + isoxaflutol, compuesto de fórmula I + glifosato + mesotriona, compuesto de fórmula I + glifosato + pirasulfotol (CAS RN 365400-11-9), compuesto de fórmula I + glifosato + sulcotriona, compuesto de fórmula I + glifosato + tembotriona, compuesto de fórmula I + glifosato + topamezona, compuesto de fórmula I + glifosato + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, o compuesto de fórmula I + glifosato + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con glufosinato-amonio (418).

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

10 Mezclas de un compuesto de fórmula I con un inhibidor de ALS o de AHAS (p. ej., compuesto de fórmula I + bensulfurón-metilo (64), compuesto de fórmula I + clorimurón-etilo (135), compuesto de fórmula I + cloransulam-metilo (164), compuesto de fórmula I + florasulam (359), compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio (364), compuesto de fórmula I + imazamox (451), compuesto de fórmula I + imazapir (453), compuesto de fórmula I + imazetapir (455), compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio (466), compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo (514), compuesto de fórmula I + nicosulfurón (577), compuesto de fórmula I + penoxsulam (622), compuesto de fórmula I + piroxsulam (triflosulam) (CAS RN 422556-08-9), compuesto de fórmula I + tifenosulfurón-metilo (tiameturón-metilo) (795), compuesto de fórmula I + triasulfurón (817), compuesto de fórmula I + tribenurón-metilo (822), compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón-sodio (833), compuesto de fórmula I + tiencarbazona (ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)carbonilsulfamoil]-5-metiltiofeno-3-carboxílico, BAY636)), o compuesto de fórmula I + tiencarbazona-metilo (4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)carbonilsulfamoil]-5-metiltiofeno-3-carboxilato de metilo, CAS RN 317815-83-1, BAY636-metilo)).

15

20

Mezclas de un compuesto de fórmula I con un inhibidor de PPO (p. ej., compuesto de fórmula I + butafenacilo (101), compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo (121), compuesto de fórmula I + cinidón-etilo (152), compuesto de fórmula I + flumioxazina (376), compuesto de fórmula I + fomesafeno (401), o compuesto de 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 3532 92-31-6).

25

Mezclas de un compuesto de fórmula I con un inhibidor de ACCasa (p. ej., compuesto de fórmula I + butroxidim (106), compuesto de fórmula I + cletodim (155), compuesto de fórmula I + clodinafop-propargilo (156), compuesto de fórmula I + cicloxidim (190), compuesto de fórmula I + cihalofop-butilo (195), compuesto de fórmula I + diclofop-metilo (238), compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo (339), compuesto de fórmula I + fluazifop-butilo (361), compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo (362), compuesto de fórmula I + haloxifop (427), compuesto de fórmula I + haloxifop-P (428), compuesto de fórmula I + propaquizafop (670), compuesto de fórmula I + quizalofop (717), compuesto de fórmula I + quizalofop-P (718), compuesto de fórmula I + setoxidim (726), compuesto de fórmula I + tepraloxidim (771), compuesto de fórmula I + tralcoxidim (811)), o compuesto de fórmula I + pinoxaden (CAS RN 243973-20-8).

30

35 Mezclas de un compuesto de fórmula I con prosulfocarb (683), o un compuesto de fórmula I con tri-alato (816).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con bromoxinilo (95), un compuesto de fórmula I con cloridazón (134), un compuesto de fórmula I con clorotolurón (143), un compuesto de fórmula I con diurón (281), o un compuesto de fórmula I con metribuzina (554) .

40 Mezclas de un compuesto de fórmula I con clomazona (159), un compuesto de fórmula I con diflufenican (251), un compuesto de fórmula I con flurocloridona (389), o un compuesto de fórmula I con flurtamona (392).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con pendimetalina (621) o un compuesto de fórmula I con trifluralina (836).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con difenzoquat metilsulfato (248).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con diquat dibromuro (276).

Mezclas de un compuesto de fórmula I con paraquat dicloruro (614).

45 Los socios de mezcla del compuesto de fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona, p. ej., en The Pesticide Manual, 13ª Edición (BCPC), 2003. La referencia a glufosinato-amonio también se aplica a glufosinato, la referencia a cloransulam-metilo también se aplica a cloransulam, la referencia a dimetenamid también se aplica a dimetenamid-P, la referencia a flamprop-M también se aplica a flamprop, y la referencia a piritiobac-sodio también se aplica a piritiobac, etc.

50 La relación de mezclamiento del compuesto de fórmula I al socio de mezclamiento es preferiblemente de 1 : 100 a 1000 : 1.

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

Adicionalmente, uno o más de los siguientes herbicidas se pueden usar en combinación con un compuesto de fórmula I según la invención o en combinación con una mezcla como se describió anteriormente: acifluorfen-sodio (7), aclonifeno (8), acroleína (10), alaclor (14), aloxidim (18), ametrina (20), amicarbazona (21), amidosulfurón (22), amitrol (aminotriazol) (25), sulfamato de amonio (26), anilofos (31), asulam (36), aviglicina (39), azafenidina (CAS RN 68049-83-2), azimsulfurón (43), BAS 800H (CAS RN 372137-35-4), beflubutamid (55), benazolina (57), bencarbazona (CAS RN 173980-17-1), benfluralina (59), benfufesato (61), bensulida (65), bentazona (67), benzfendizona (CAS RN 158755-95-4), benzobiciólón (69), benzofenap (70), bilanafos (bialafos) (77), bispiribac-sodio (82), bórax (86), bromacilo (90), bromobutida (93), bromofenoxim (CAS RN 13181-17-4), butaclor (100), butamifos (102), butralina (105), butilato (108), cafenstrol (110), carbetamida (117), clorbromurón (CAS RN 13360-45-7), clorfloreol-metilo (133), ácido cloroacético (138), clorprofam (144), clorsulfurón (147), clortal-dimetilo (148), cinmetilina (153), cinosulfurón (154), clomeprop (160), cumilurón (180), cianamida (182), cianazina (183), ciclanilida (186), cicloato (187), ciclosulfamurón (189), daimurón (213), dalapón (214), dazomet (216), desmedifam (225), desmetrina (CAS RN 1014-69-3), diclobenilo (229), diclorprop (234), diclorprop-P (235), diclosulam (241), dimefurón (256), dimepiperato (257), dimetaclor (258), dimetametrina (259), dimetipina (261), ácido dimetilarsínico (264), dinitramina (268), dinoterb (272), difenamid (274), dipropetrina (CAS RN 4147-51-7), ditiopir (280), DNOC (282), DSMA (CAS RN 144-21-8), endotal (295), EPTC (299), esprocarb (303), etalfuralina (305), etametsulfurón-metilo (306), etefón (307), etofumesato (311), etoxifeno (CAS RN 188634-90-4), etoxifeno-etilo (CAS RN 131086-42-5), etoxisulfurón (314), etobenzanid (318), fentrazamida (348), sulfato ferroso (353), flazasulfurón (356), fluazolato (isopropazol) (CAS RN 174514-07-9), flucetosulfurón (CAS RN 412928-75-7), flucloralina (365), flufenpir-etilo (371), flumetralina (373), flumetsulam (374), flumiclorac-pentilo (375), flumipropina (flumipropin) (CAS RN 84478-52-4), fluometurón (378), fluoroglicofeno-etilo (380), flupoxam (CAS RN 119126-15-7), flupropacilo (CAS RN 120890-70-2), flupropanato (383), flupirsulfurón-metil-sodio (384), flurenol (387), fluridona (388), fluroxipir (390), flutiacet-metilo (395), foramsulfurón (402), fosamina (406), halosulfurón-metilo (426), HC-252 (429), hexazinona (440), imazametabenz-metilo (450), imazapic (452), imazaquina (454), imazosulfurón (456), indanofano (462), ioxinilo (467), isoproturón (475), isourón (476), isoxaben (477), isoxaclortol (CAS RN 141112-06-3), isoxapirifop (CAS RN 87757-18-4), carbutilato (482), lactofeno (486), lenacil (487), linurón (489), MCPA-tioetilo (500), MCPB (501), mecoprop (503), mecoprop-P (504), mefenacet (505), mefluidida (507), metam (519), metamifop (mefluoxafop) (520), metamitrón (521), metazaclor (524), metabenztiaturón (526), metazol (CAS RN 20354-26-1), ácido metilarsínico (536), metildimrón (539), isotiocianato de metilo (543), metobenzurón (547), metobromurón (CAS RN 3060-89-7), metosulam (552), metoxurón (553), metsulfurón-metilo (555), MK-616 (559), molinato (560), monolinurón (562), MSMA (CAS RN 2163-80-6), naproanilida (571), napropamida (572), naptalam (573), neburón (574), nipiraclofeno (CAS RN 99662-11-0), n-metil-glifosato, ácido nonanoico (583), norflurazón (584), ácido oleico (ácidos grasos) (593), orbencarb (595), ortosulfamurón (CAS RN 213464-77-8), orizalina (597), oxadiargilo (599), oxadiazón (600), oxasulfurón (603), oxaziclomefona (604), oxifluorfen (610), pebulato (617), pentaclorofenol (623), pentanoclor (624), pentoxazona (625), petoxamid (627), aceites de petróleo (628), fenmedifam (629), picloram (645), picolinafeno (646), piperfos (650), primisulfurón-metilo (657), prodiamina (661), profluazol (CAS RN 190314-43-3), profoxidim (663), prohexadiona calcio (664), prometón (665), prometrina (666), propaclor (667), propanilo (669), propazina (672), profam (674), propisoclor (667), propoxicarbazona-sodio (procarbazona-sodio) (679), propizamida (681), prosulfurón (684), piraclonilo (pirazogilo) (CAS RN 158353-15-2), piraflufeno-etilo (691), pirazolinato (692), pirazosulfurón-etilo (694), pirazoxifeno (695), piribenzoxim (697), piributicarb (698), piridafol (CAS RN 40020-01-7), piridato (702), piriftalid (704), piriminobac-metilo (707), pirimisulfano (CAS RN 221205-90-9), piritiobac-sodio (709), quinmerac (713), quinoclamina (714), rimsulfurón (721), secuestreno, sidurón (727), simazina (730), simetrina (732), clorato de sodio (734), sulfentazona (749), sulfometurón-metilo (751), sulfosato (CAS RN 81591-81-3), sulfosulfurón (752), ácido sulfúrico (755), aceites de alquitrán (758), TCA-sodio (760), tebutam (CAS RN 35256-85-0), tebutiurón (765), tefuriltriona (CAS RN 473278-76-1), terbacilo (772), terbumetón (774), terbutrina (776), tenilclor (789), tidiazimina (CAS RN 123249-43-4), tiazafurón (CAS RN 25366-23-8), tiazopir (793), tiobencarb (797), tiocarbazilo (807), triaziflam (819), triclopir (827), trietazina (831), triflusulfurón-metilo (837), trihidroxitriazina (CAS RN 108-80-5), trinexapac-etilo (CAS RN 95266-40-3) y tritosulfurón (843).

Los socios de mezclamiento del compuesto de fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona, p. ej., en The Pesticide Manual, 13ª Edición (BCPC), 2003. La referencia a acifluorfen-sodio también se aplica a acifluorfen, y la referencia a bensulfurón-metilo también aplica a bensulfurón, etc.

La relación de mezclamiento del compuesto de fórmula I al componente de mezcla es preferiblemente de 1:100 a 1000:1.

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

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

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

5 Preferiblemente la relación de mezclado de un compuesto de fórmula I al agente protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

10 Las mezclas se pueden usar ventajosamente en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de fórmula I con el agente protector). Es posible que el agente protector y un compuesto de fórmula I y uno o más herbicidas adicionales, si los hay, se apliquen simultáneamente. Por ejemplo, el agente protector, un compuesto de fórmula I y uno o más herbicidas adicionales, si los hay, pueden aplicarse al locus antes del brote o pueden aplicarse al cultivo después del brote. También es posible que el agente protector y un compuesto de fórmula I y uno o más herbicidas adicionales, si los hay, se apliquen secuencialmente. Por ejemplo, el agente protector se puede aplicar antes de sembrar las semillas como un tratamiento de las semillas, y un compuesto de fórmula I y uno o más herbicidas adicionales, si los hay, se puede aplicar al locus antes del brote o se puede aplicar al cultivo después del brote.

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

Mezclas de un compuesto de fórmula I con una triazina y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con glifosato y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con glufosinato y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con isoxaflutol y un agente protector.

20 Mezclas de un compuesto de fórmula I con isoxaflutol y una triazina y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con isoxaflutol y glifosato y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con isoxaflutol y glufosinato y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con mesotriona y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con mesotriona y una triazina y un agente protector.

25 Mezclas de un compuesto de fórmula I con mesotriona y glifosato y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con mesotriona y glufosinato y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con sulcotriona y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con sulcotriona y una triazina y un agente protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula I con sulcotriona y glifosato y un agente protector.

30 Mezclas de un compuesto de fórmula I con sulcotriona y glufosinato y un agente protector.

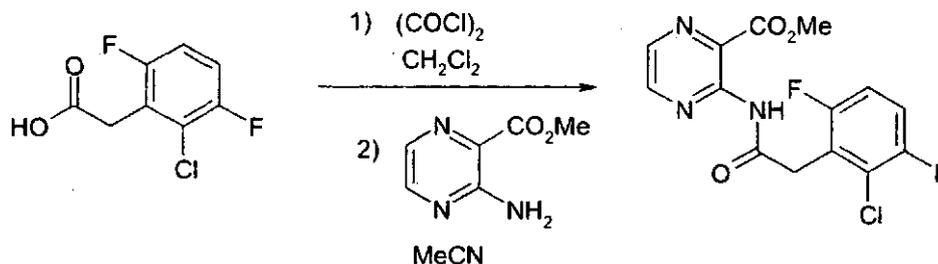
Los siguientes ejemplos ilustran más ampliamente, pero no limitan, la invención.

Ejemplos de Preparación

1. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 1

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

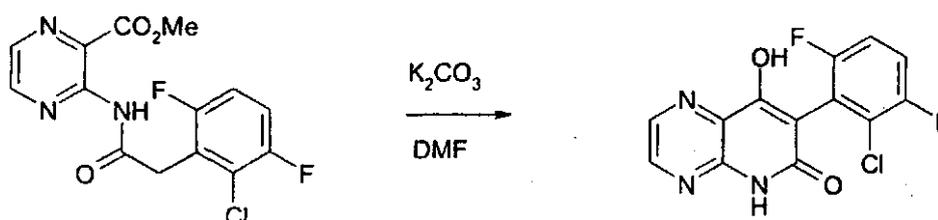
Etapa 1



Se añadió gota a gota cloruro de oxalilo (1,30 ml) a una disolución de ácido (2-cloro-3,6-difluoro-fenil)-acético (3,151 g) en diclorometano (20 ml) a temperatura ambiente. Se añadió una gota de dimetilformamida para iniciar la reacción. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción se concentró para dar un aceite incoloro que se disolvió en acetonitrilo (30 ml). La mezcla se dividió en tres porciones, y cada porción se añadió a una suspensión de éster metílico del ácido 3-amino-pirazin-2-carboxílico (0,76 g) en acetonitrilo (15 ml). La mezcla de reacción se calentó en el microondas hasta 130°C durante 40 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. Las muestras se combinaron y se concentraron para producir éster metílico del ácido 3-[2-(2-cloro-3,6-difluorofenil)metilcarbonilamino]-pirazin-2-carboxílico como un sólido naranja oscuro (4,15 g).

RMN ¹H (CDCl₃): 4,02 (s, 3H), 4,22 (s, 2H), 7,02-7,10 (m, 1H), 7,11-7,17 (m, 1H), 8,41 (d, 1H), 8,61 (d, 1H), 10,8 (s, 1H) ppm.

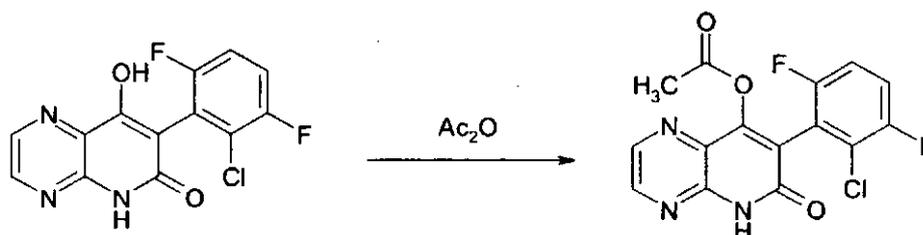
Etapa 2



Una mezcla del producto de la Etapa 1 (4,15 g) y carbonato de potasio (1,67 g) en dimetilformamida (50 ml) se calentó hasta 110°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. Se añadió agua a la mezcla de reacción, y la mezcla se acidificó con ácido clorhídrico concentrado (36% en peso en agua). El precipitado se aisló y se lavó sucesivamente con agua y hexano para dar el Compuesto A11 de la Tabla A como un sólido marrón (2,88 g).

Los Compuestos A1-A10, A12-A43, A45-A49 de la Tabla A se obtuvieron usando procedimientos análogos.

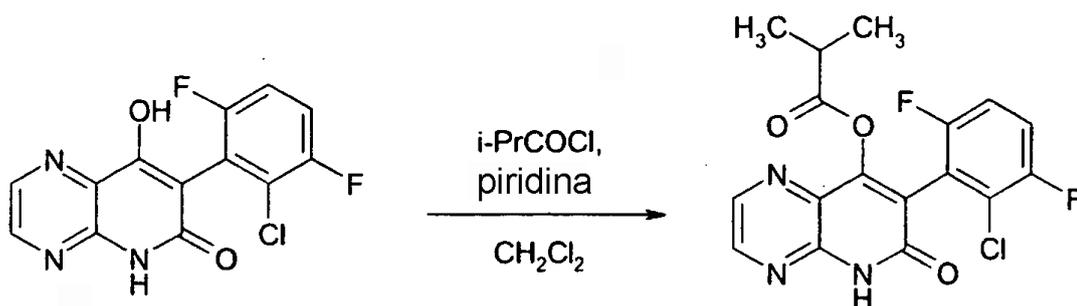
Ejemplo 1.2: Preparación de éster 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-6-oxo-5,6-dihidro-pirido[2,3-b]pirazin-8-ílico del ácido acético (Compuesto B5 de la Tabla B)



El Compuesto A11 de la Tabla A (0,62 g) en anhídrido acético (10 ml) se calentó a 140°C durante 3 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, y después se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en agua a 0°C y se extrajo con acetato de etilo. El extracto orgánico se concentró para producir un sólido marrón que se trituroó con hexano para dar el Compuesto B5 de la Tabla B como un sólido marrón (0,56 g).

Se obtuvieron los Compuestos B1, B8-B10, B15, B25-B27, B29 y B33 de la Tabla B usando procedimientos análogos.

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

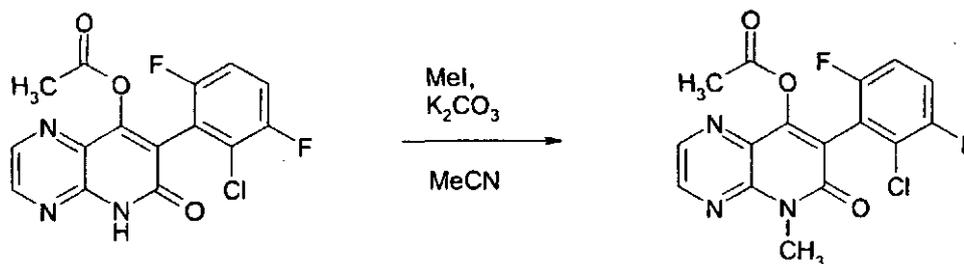


El Compuesto A11 de la Tabla A (1,0 g), cloruro de isobutirilo (0,4 ml) y piridina (0,31 ml) se agitaron en diclorometano (30 ml) a temperatura ambiente durante 2 horas y se almacenaron a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se filtró. El filtrado se diluyó con diclorometano y se lavó con agua e hidrogenocarbonato de sodio acuoso (1M), se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró para dar el Compuesto B4 de la Tabla B como un sólido amarillo (0,65 g).

Se obtuvieron los Compuestos B2-B3 y B6-B7, B11-B14, B16-B17, B19-B24, B28, B30-B32 y B35-B62 de la Tabla B usando procedimientos análogos.

2. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 2

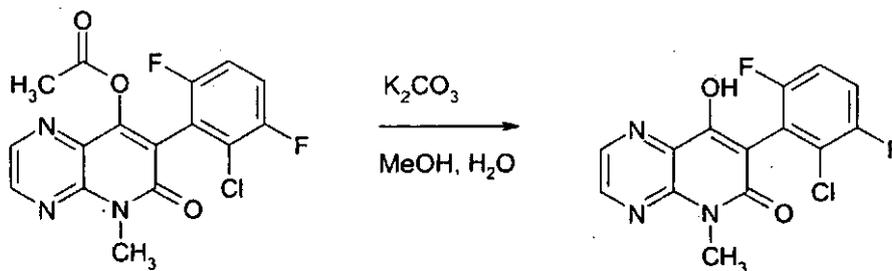
Ejemplo 2.1: Preparación de éster 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidro-pirido[2,3-b]pirazin-8-ílico del ácido acético (Compuesto C16 de la Tabla C)



Una mezcla del Compuesto B5 de la Tabla B (0,146 g), carbonato de potasio (0,060 g) y yoduro de metilo (0,03 ml) en acetonitrilo (5 ml) se calentaron hasta 100°C en el microondas durante 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. La disolución se decantó del material insoluble, se absorbió sobre gel de sílice y se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:1) para producir el Compuesto C16 de la Tabla C como un sólido amarillo (0,122 g).

Se obtuvieron los Compuestos C1-C15, C17, C19-C41, C43-C70, C72-C110, C112-C172, C173-C177, C179-C181, C183, C185 de la Tabla C usando procedimientos análogos.

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

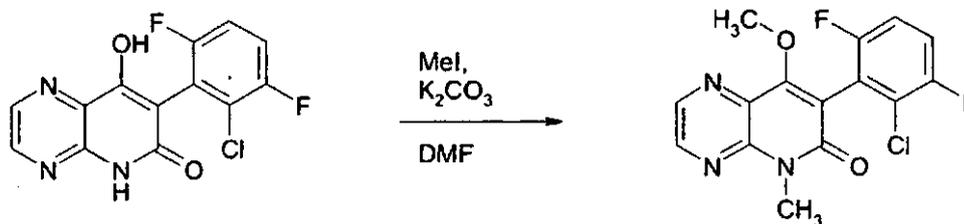


Una mezcla del Compuesto C16 de la Tabla C (0,10 g) y carbonato de potasio (0,037 g) en metanol (3 ml) y agua (1 ml) se calentó a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. El disolvente se concentró para dar un sólido amarillo que se suspendió en éter dietílico y ácido clorhídrico acuoso (2M). Las fases se separaron, y la fase orgánica se concentró para producir el Compuesto D1 de la Tabla D como un sólido amarillo pálido (0,086 g).

Se obtuvieron los Compuestos D2-D5 y D7-D15 de la Tabla D usando procedimientos análogos.

3. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 3

Ejemplo 3.1: Preparación de 7-(2-cloro-3,6-difluoro-fenil)-8-metoxi-5-metil-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (Compuesto C18 de la Tabla C)



5

Una mezcla del Compuesto A11 de la Tabla A (0,098 g), carbonato de potasio (0,074 g) y yoduro de metilo (0,04 ml) en dimetilformamida (5 ml) se calentaron a 100°C en un microondas durante 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. Se añadió agua a la mezcla de reacción, y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. El extracto orgánico se lavó con agua y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:1) para dar el Compuesto C18 de la Tabla C (0,032 g).

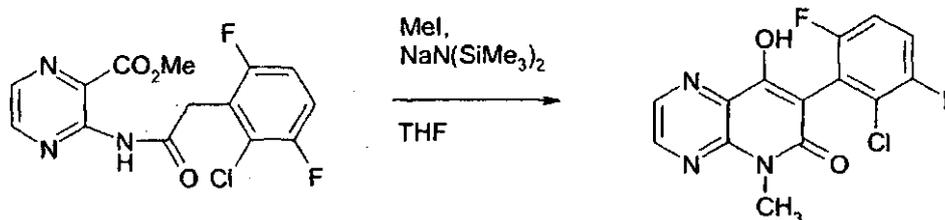
10

Se obtuvo el Compuesto C42 de la Tabla C usando un procedimiento análogo.

4. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 4

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

15

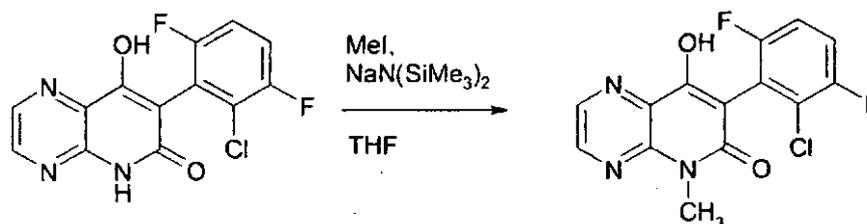


Se añadió gota a gota hexametildisilazida sódica (1,0 ml) (1M en THF) a una disolución de éster metílico del ácido 3-[2-(2-cloro-3,6-difluorofenil)metilcarbonilamino]-pirazin-2-carboxílico (0,33 g) en tetrahidrofurano (12 ml) en una atmósfera de nitrógeno a 0°C. Se añadió a 0°C yoduro de metilo (0,60 ml), y después la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 45 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se añadió hexametildisilazida sódica adicional (1,5 ml) (1M en THF). La mezcla de reacción se calentó entonces a reflujo durante 3 horas adicionales. La mezcla de reacción se dejó enfriar y se trató con ácido clorhídrico concentrado (36% en peso en agua). La suspensión se filtró, y el filtrado se evaporó. El residuo se disolvió en acetato de etilo, se lavó con agua y ácido clorhídrico acuoso (2M), se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El residuo se trituró con éter dietílico para dar el Compuesto D1 de la Tabla D como un sólido rojo (0,189 g).

20

25

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

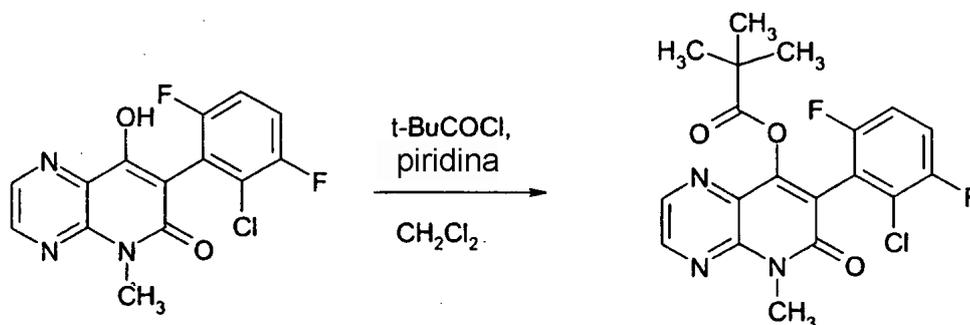


30

El Compuesto A11 de la Tabla A (0,155 g) y yoduro de metilo (0,60 ml) se agitaron en tetrahidrofurano (10 ml) en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, y se añadió gota a gota hexametildisilazida sódica (0,5 ml) (1M en THF). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 1 hora y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Se añadieron más hexametildisilazida sódica (0,5 ml) (1M en THF) y yoduro de metilo (0,60 ml), y la

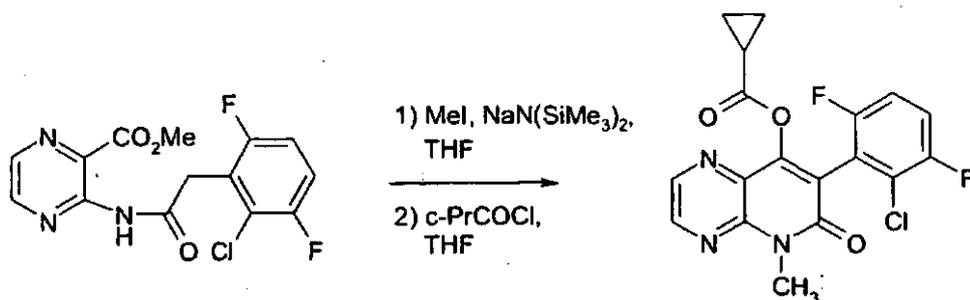
mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar y se diluyó con agua. Se añadió ácido clorhídrico acuoso (2M), y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. El extracto orgánico se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró para dar el Compuesto D1 de la Tabla D como un sólido cristalino rojo (0,115 g).

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



10 Se agitó el Compuesto D1 de la Tabla D (0,050 g) en diclorometano (5 ml) con piridina (0,5 ml) a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se añadió una disolución de cloruro del ácido 2,2-dimetilpropiónico (0,039 g) en diclorometano (1 ml), y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Se añadió más diclorometano (5 ml), y la mezcla se lavó sucesivamente con ácido clorhídrico (2M), hidrogenocarbonato de sodio acuoso (1M) y agua. La capa orgánica se concentró para dar el Compuesto C20 de la Tabla C como un sólido (0,039 g).

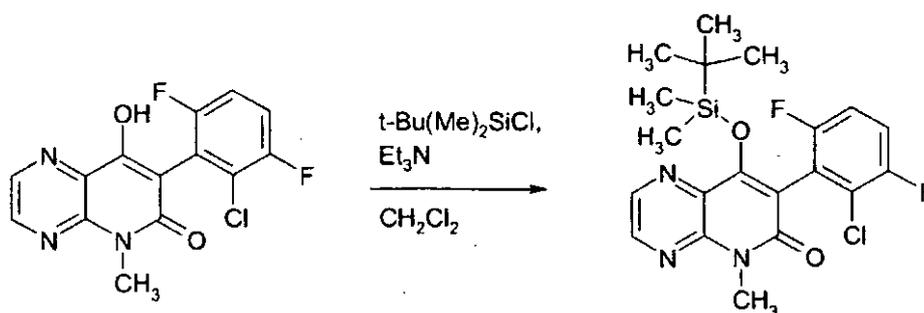
Ejemplo 4.4: Preparación alternativa de éster 7-(2-cloro-3,6-difluoro-fenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidropirido[2,3-b]pirazin-8-ílico del ácido ciclopropanocarboxílico (Compuesto C54 de la Tabla C)



15 Se añadió gota a gota hexametildisilazida sódica (3,0 ml) (1M en THF) a una disolución de éster metílico del ácido 3-[2-(2-cloro-3,6-difluorofenil)metilcarbonilamino]-pirazin-2-carboxílico (0,33 g) en tetrahidrofurano (10 ml) en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadió a temperatura ambiente yoduro de metilo (0,60 ml), y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, y se añadió una disolución de cloruro de ciclopropilcarbonilo (0,201 g) en tetrahidrofurano (4 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 15 minutos adicionales y después se dejó enfriar. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y se lavó sucesivamente con ácido clorhídrico acuoso (2M), hidrogenocarbonato de sodio acuoso (1M) y agua. La capa orgánica se concentró, y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: éter dietílico/hexano 1:1) para dar el Compuesto C54 de la Tabla C como un sólido (0,127 g).

5. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 5

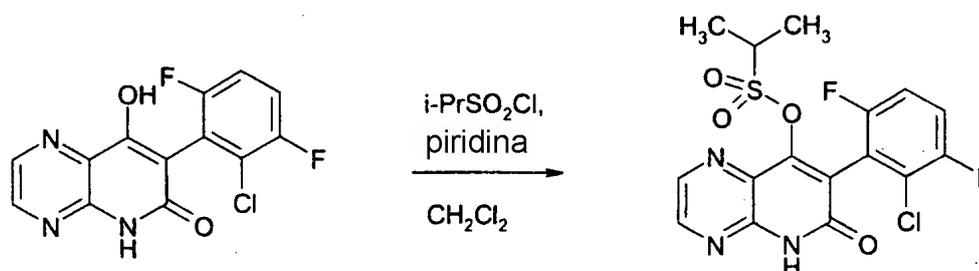
Ejemplo 5.1: Preparación de 8-(terc-butil-dimetilsilaniloxi)-7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (Compuesto C184 de la Tabla C)



Una mezcla de cloruro de t-butildimetilsililo (0,094 g), el Compuesto D1 de la Tabla D (0,10 g) y trietilamina (0,5 ml) en diclorometano (8 ml) se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La reacción se diluyó con más diclorometano y se lavó con agua. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró para dar un aceite que se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: éter dietílico/hexano 1:1) para dar el Compuesto C184 de la Tabla C como un sólido incoloro.

6. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 6

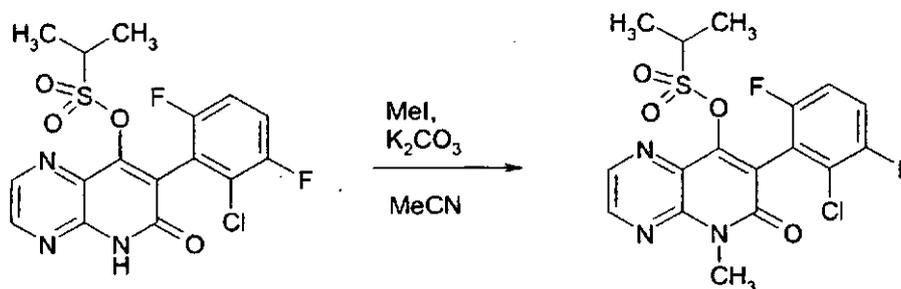
Ejemplo 6.1: Preparación de éster 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidropirido[2,3-b]pirazin-8-ílico del ácido propano-2-sulfónico (Compuesto B34 de la Tabla B)



Una mezcla de cloruro de isopropilsulfonilo (0,218 ml), el Compuesto A11 de la Tabla A (0,50 g) y piridina (2 ml) en diclorometano (10 ml) se calentó a reflujo durante 7 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se diluyó con agua. Las fases se separaron. La capa orgánica se lavó con hidrogenocarbonato de sodio acuoso (1M), se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró para dar un aceite que se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: éter dietílico/hexano 1:1) para dar el Compuesto B34 de la Tabla B (0,048 g).

Se obtuvo el Compuesto B18 de la Tabla B usando un procedimiento análogo.

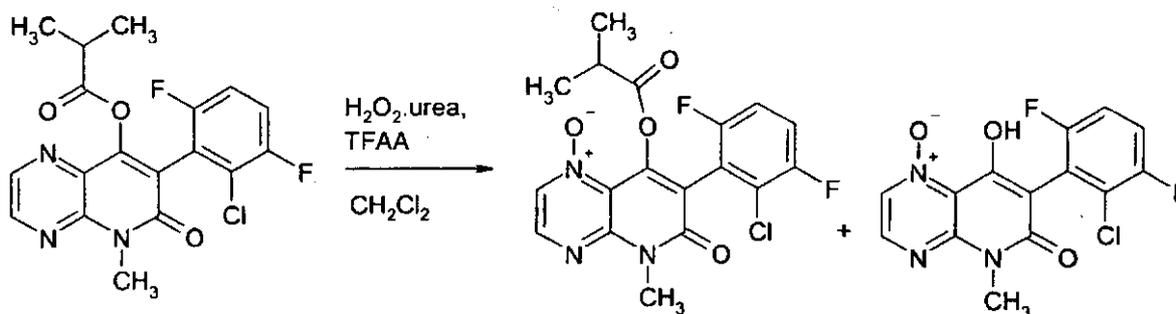
Ejemplo 6.2: Preparación de éster 7-(2-cloro-3,6-difluorofenil)-5-metil-6-oxo-5,6-dihidropirido[2,3-b]pirazin-8-ílico del ácido propano-2-sulfónico (Compuesto C111 de la Tabla C)



Una mezcla del Compuesto B34 de la Tabla B (0,045 g), acetonitrilo (4 ml), carbonato de potasio (0,046 g) y yoduro de metilo (0,015 ml) se calentó hasta 150°C en un microondas durante 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se filtró. El filtrado se concentró para dar el Compuesto C111 de la Tabla C (0,054 g).

7. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 7

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

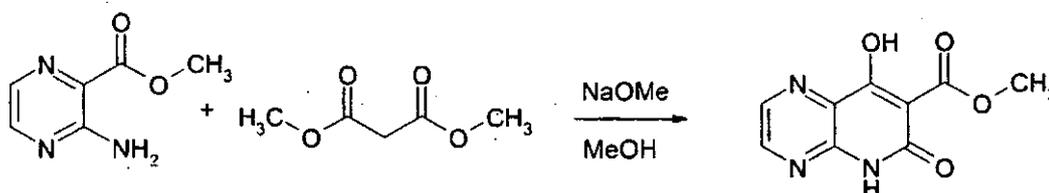


5 Se agitaron el Compuesto C12 de la Tabla C (0,30 g) e hidropéroxido de urea recientemente molido (0,107 g) en diclorometano (10 ml), y se añadió gota a gota a temperatura ambiente anhídrido trifluoroacético (TFAA) (0,238 g). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas y después se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se paralizó mediante adición de metabisulfito de sodio acuoso (1M). Las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con hidrogenocarbonato de sodio acuoso (1M), se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró para dar un aceite amarillo que se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:1) para dar el Compuesto C71 de la Tabla C (0,054 g) y el Compuesto D6 de la Tabla D (0,024 g).

8. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 8

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

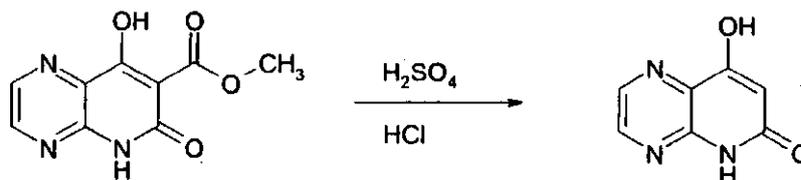
Etapa 1



20 Se disolvió metóxido de sodio (6,5 ml) (30% en peso en metanol) en metanol (75 ml) a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota a temperatura ambiente durante un período de 20 minutos malonato de dimetilo (3,7 ml), y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Se añadió en porciones a temperatura ambiente durante un período de 40 minutos 3-aminopirazin-2-carboxilato de metilo (5,0 g). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 días, y después se dejó enfriar. El disolvente se concentró. El residuo se disolvió en agua y se acidificó con ácido clorhídrico concentrado (36% en peso en agua). El precipitado se aisló, se lavó con agua, metanol y acetato de etilo, y se secó a alto vacío para dar éster metílico del ácido 6,8-dihidroxipirido[2,3-b]pirazin-7-carboxílico como un sólido beige (4,16 g).

25 RMN ¹H (d₆-DMSO): 3,80 (s, 3H), 8,59 (s, 1H), 8,70 (s, 1H) ppm.

Etapa 2

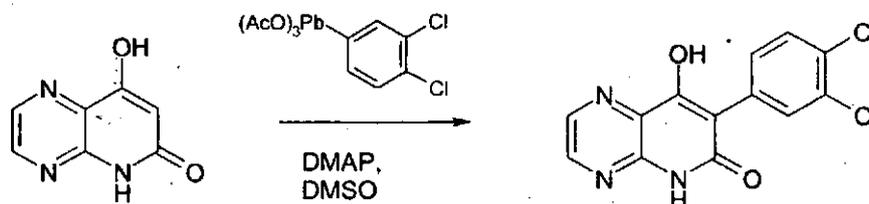


30 A una disolución de éster metílico del ácido 6,8-dihidroxipirido[2,3-b]pirazin-7-carboxílico (5,0 g) en ácido clorhídrico concentrado (36% en peso en agua) se añadieron unas pocas gotas de ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó entonces hasta 100°C durante cuatro horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. Después, la

mezcla de reacción se concentró y se secó a alto vacío para dar 8-hidroxi-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona como un sólido marrón (3,02 g).

RMN ^1H (d_6 -DMSO): 8,53 (s, 1H), 8,63 (s, 1H) ppm.

Etapa 3

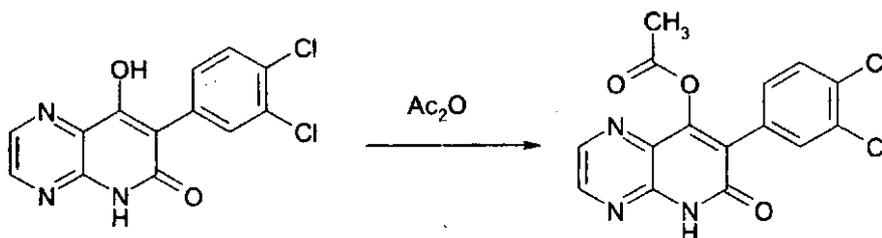


5

Una mezcla de triacetato de 3,4-diclorofenilplomo (1,63 g), 8-hidroxi-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (0,254 g) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (0,549 g) en dimetilsulfóxido anhidro (10 ml) en una atmósfera de nitrógeno se calentó a 60°C durante cuatro horas. Después, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo. La mezcla se lavó con ácido clorhídrico acuoso (1M) y agua, y la capa orgánica se concentró para dar 7-(3,4-diclorofenil)-8-hidroxi-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona (0,13 g), que se usó sin purificación adicional.

10

Etapa 4



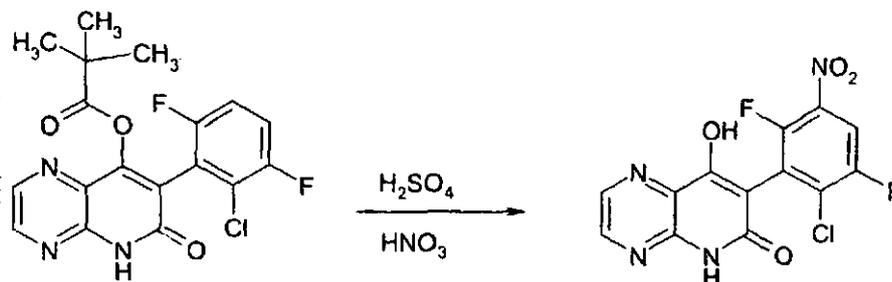
15

Se calentó 7-(3,4-diclorofenil)-8-hidroxi-5H-pirido[2,3-b]pirazin-6-ona bruta (0,13 g) en anhídrido acético (10 ml) durante 3 horas, y después se dejó enfriar y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en hielo y agua, se agitó vigorosamente y se extrajo con acetato de etilo. El extracto orgánico se lavó con agua y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:1) para dar el Compuesto B29 de la Tabla B como un sólido amarillo (0,077 g).

9. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 9

20

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



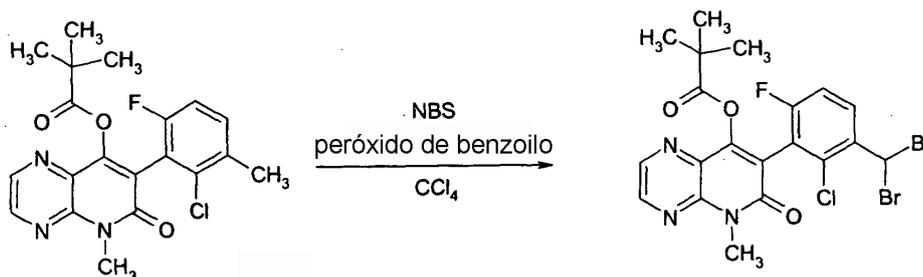
25

Se añadió el Compuesto B6 de la Tabla B (1,0 g) a ácido sulfúrico concentrado (10 ml) (50% en peso en agua) a 0°C. Se añadió a 0°C ácido nítrico (0,7 ml) (79% en peso en agua), seguido de ácido nítrico fumante (0,7 ml) a 0°C. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta la temperatura ambiente y se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. La mezcla de reacción se paralizó mediante vertido en hielo. El precipitado formado se aisló para dar el Compuesto A44 de la Tabla A (0,78 g).

10. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 10

30

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

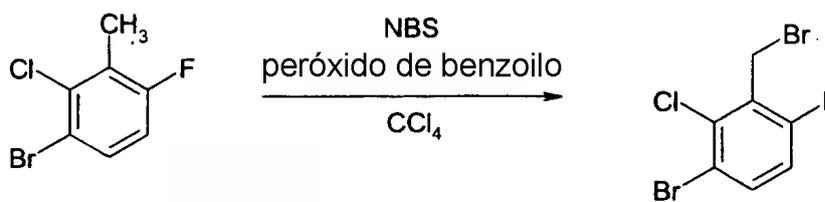


Se calentaron a reflujo el Compuesto C126 de la Tabla C (0,016 g), N-bromosuccinimida (NBS) (0,014 g) y peróxido de benzoilo (cantidad catalítica) en tetracloruro de carbono (5 ml). Para iniciar la reacción se usó una lámpara halógena de wolframio de 500 vatios. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y se irradió hasta que todo el material de partida se había consumido. La mezcla de reacción se dejó enfriar y después se filtró. El filtrado se concentró para dar un aceite incoloro que se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano 1:4) para dar el Compuesto C182 de la Tabla C como un sólido blanco (0,018 g).

11. Reacciones que están cubiertas por el Esquema 11

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

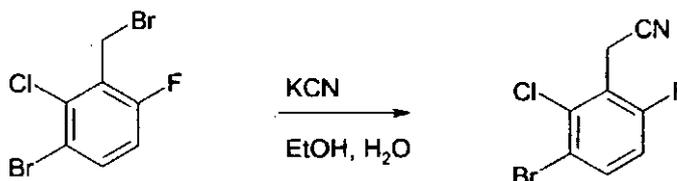
Etapa 1



Se calentaron a reflujo 3-bromo-2-cloro-6-fluoro-tolueno (8,0 g), N-bromosuccinimida (NBS) (6,42 g) y una cantidad catalítica de peróxido de benzoilo en tetracloruro de carbono (40 ml). Para iniciar la reacción se usó una lámpara halógena de wolframio de 500 vatios. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y se irradió durante 30 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar y después se filtró. El filtrado se concentró para dar un aceite incoloro, que solidificó al reposar para dar 1-bromo-3-bromometil-2-cloro-4-fluorobenceno como un sólido blanquecino (10,7 g).

RMN ^1H (CDCl_3): 4,64 (d, 2H), 6,94 (t, 1H), 7,58 (dd, 1H) ppm.

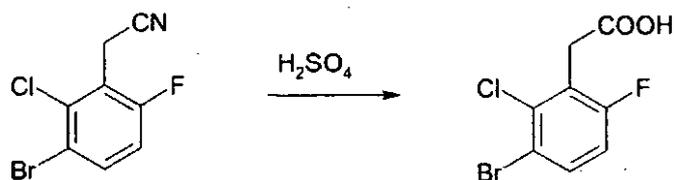
Etapa 2



Una disolución de 1-bromo-3-bromometil-2-cloro-4-fluorobenceno (9,945 g) en etanol absoluto (40 ml) se añadió gota a gota a una disolución de cianuro de potasio (2,38 g) en agua (2 ml) con calentamiento durante un período de 30 minutos. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 7 horas. Después, la mezcla de reacción se dejó enfriar y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se filtró, y el filtrado se concentró. El residuo se disolvió en acetato de etilo, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró para dar (3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenil)-acetonitrilo como un aceite amarillo pálido (8,19 g).

RMN ^1H (CDCl_3): 3,89 (d, 2H), 7,00 (t, 1H), 7,64 (dd, 1H) ppm.

Etapa 3



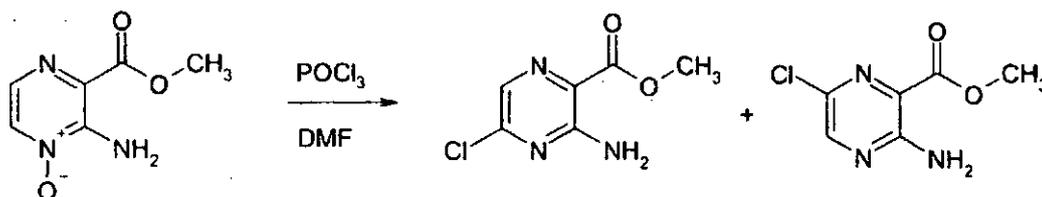
El (3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenil)-acetonitrilo (8,15 g) se disolvió en ácido sulfúrico concentrado (50% en peso en agua) (90 ml). La reacción se puso muy caliente, y después se calentó a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se extrajo dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron para dar ácido (3-bromo-2-cloro-6-fluoro-fenil)-acético como un sólido blanquecino (8,3 g).

RMN ¹H (CDCl₃): 3,94 (d, 2H), 6,94 (t, 1H), 7,56 (dd, 1H) ppm.

12. Ésteres de amino piperazina sustituidos

Aunque los ésteres de 3-amino-5-pirazincarboxilato sustituidos son conocidos en la bibliografía, particularmente en las publicaciones de E.J. Cragoe et al, por ejemplo J. Med. Chem., 10, 66, (1967), J. Med. Chem., 10, 899, (1967) y J. Med. Chem., 10, 598, (1967), algunas veces es necesario obtener algunos de estos compuestos usando síntesis más cortas o más convenientes.

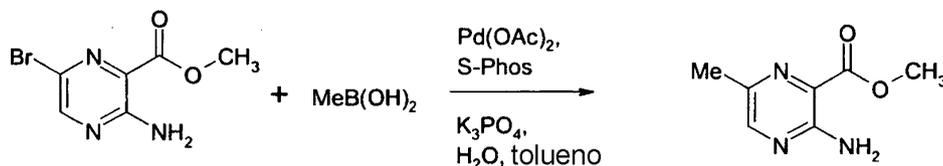
Ejemplo 12.1: Preparación de éster metílico del ácido 3-amino-5-cloropirazin-2-carboxílico y éster metílico del ácido 3-amino-6-cloropirazin-2-carboxílico



El éster metílico del ácido 3-amino-4-oxi-pirazin-2-carboxílico (3,2 g) (preparado según el documento GB 1.248.146), se agitó como una suspensión en dimetilformamida seca (32 ml). Se añadió oxicloruro de fósforo (6,5 ml) a una velocidad para mantener la mezcla de reacción por debajo del reflujo. Después de que se hubo añadido todo el oxicloruro, la reacción se almacenó a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se vertió en hielo. La mezcla se almacenó a temperatura ambiente toda la noche. El precipitado se filtró y se secó a vacío para dar éster metílico del ácido 3-amino-5-cloro-pirazin-2-carboxílico y éster metílico del ácido 3-amino-6-cloro-pirazin-2-carboxílico como un sólido amarillo que fluye libremente (2,05 g), que formó una mezcla inseparable. Esta mezcla se usó como el material de partida para la preparación del Compuesto C82 y el Compuesto C83 de la Tabla C mediante la ruta descrita en el Esquema 1 y el Esquema 2. El Compuesto C82 y el Compuesto C83 de la Tabla C se separaron en la etapa final mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano).

RMN ¹H (CDCl₃): 4,00 (s, 3H), 7,95 (s, 0,66H, isómero 6-cloro), 8,23 (s, 0,33H, isómero 5-cloro) ppm.

Ejemplo 12.2: Preparación de éster metílico del ácido 3-amino-6-metilpirazin-2-carboxílico



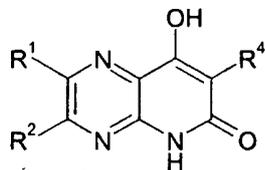
Se colocaron en un matraz éster metílico del ácido 3-amino-6-bromopirazin-2-carboxílico (1,0 g), acetato de paladio (0,101 g), y S-Phos (2'-diclohexilfosfino-2,6-dimetoxi-1,1'-bifenilo), con tolueno (15 ml) y agua (3 gotas). Se añadieron ácido metilborónico (0,394 g) y fosfato de potasio (1,71 g), y la mezcla de reacción se puso a reflujo durante 24 horas. Después de dejar enfriar la mezcla de reacción, la mezcla se diluyó con ácido clorhídrico acuoso (1M) y se extrajo con acetato de etilo. El disolvente se evaporó, y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: éter dietílico) para dar éster metílico del ácido 3-amino-6-metilpirazin-2-carboxílico como un sólido amarillo (0,114 g).

RMN ¹H (CDCl₃): 2,40 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 6,21 (bs, 2H), 8,03 (s, 1H) ppm.

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

Tabla A:

Compuestos de fórmula (Ia), es decir, compuestos de fórmula (I) en la que R³ es hidrógeno y R⁵ es hidroxilo.



(Ia)

Comp. n°	R ¹	R ²	R ⁴	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químicos en ppm)
A1	H	H	2,4-di-Cl-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,37 (d, 1H), 7,49 (dd, 1H), 7,79 (d, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,68 (d, 1H), 11,6 (s, 1H), 12,3 (s, 1H).
A2	H	H	2-Cl-fenilo-	7,38-7,42 (m, 3H), 7,52-7,57 (m, 1H), 8,02 (bs, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
A3	H	H	2,5-di-Cl-fenilo-	(CDCl ₃ + d ₆ -DMSO): 7,31 (dd, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,44 (d, 1H), 8,46 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
A4	H	H	2,3-di-Cl-fenilo-	(CDCl ₃ + d ₆ -DMSO): 7,29-7,35 (m, 2H), 7,54 (dd, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,73 (d, 1H).
A5	H	H	2,6-di-Cl-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,38 (t, 1H), 7,49 (d, 2H), 8,52 (d, 1H), 8,64 (d, 1H), 11,7 (s, 1H), 12,3 (s, 1H).
A6	H	H	2-Me-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 2,12 (s, 3H), 7,10-7,14 (m, 1H), 7,19-7,28 (m, 3H), 8,55 (d, 1H), 8,66 (d, 1H), 11,1 (s, 1H), 12,2 (s, 1H).
A7	H	H	2-MeO-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 3,62 (s, 3H), 6,90 (t, 1H), 6,99 (d, 1H), 7,08 (dd, 1H), 7,28 (t, 1H), 8,47 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 10,8 (s, 1H), 12,0 (s, 1H).
A8	H	H	2-F ₃ C-fenilo-	7,39 (d, 1H), 7,58 (t, 1H), 7,68 (t, 1H), 7,83 (d, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
A9	H	H	3,5-di-Cl-2-MeO-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 3,60 (s, 3H), 7,27 (s, 1H), 7,68 (s, 1H), 8,57 (s, 1H), 8,68 (s, 1H), 11,59 (s, 1H), 12,3 (s, 1H).
A10	H	H	2-Cl-4-F-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,28 (dt, 1H), 7,39 (dt, 1H), 7,53 (dd, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,68 (d, 1H), 11,5 (s, 1H), 12,3 (s, 1H).
A11	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,34-7,42 (m, 1H), 7,51-7,59 (m, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,72 (d, 1H), 12,0 (bs, 1H), 12,4 (s, 1H).
A12	H	H	2,6-di-Et-4-Me-fenilo-	1,11 (t, 6H), 2,38 (s, 3H), 2,39-2,51 (m, 4H), 7,05 (s, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,67 (d, 1H).
A13	H	H	2-F ₃ CO-fenilo-	7,39-7,44 (m, 2H), 7,49 (t, 2H), 8,10 (bs, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,65 (d, 1H), 9,77 (bs, 1H).
A14	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 8,04 (s, 2H), 8,61 (s, 1H), 8,73 (s, 1H), 12,0 (s, 1H), 12,42 (s, 1H).
A15	H	H	2-F-fenilo-	-
A16	H	H	6-F-2-F ₃ C-fenilo-	-
A17	H	H	4-F-2-F ₃ C-fenilo-	-
A18	H	H	2-Br-4-F-fenilo-	-

ES 2 398 592 T3

Comp. nº	R ¹	R ²	R ⁴	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químicos en ppm)
A19	H	H	5-Cl-2-F ₃ C-fenilo-	-
A20	H	H	2,4-di-MeO-fenilo-	-
A21	H	H	2,3,6-tri-Cl-fenilo-	-
A22	H	H	fenilo-	7,25 (d, 1H), 7,37 (t, 2H), 7,50 (d, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
A23	H	H	2-Cl-6-F-fenilo-	(CD ₃ OH): 7,15 (t, 1H), 7,40-7,50 (m, 2H), 8,58 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
A24	H	H	2-Br-fenilo-	(CD ₃ OH): 7,21-7,35 (m, 2H), 7,40 (m, 1H), 7,71 (dd, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
A25	H	H	naft-3-ilo-	-
A26	Br	H	2,6-di-Cl-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,45 (t, 1H), 7,55 (d, 2H), 9,78 (s, 1H), 11,9 (bs, 1H), 12,6 (s, 1H).
A27	Cl	H	2,6-di-Cl-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,45 (t, 1H), 7,55 (d, 2H), 9,81 (s, 1H), 11,9 (bs, 1H), 12,6 (s, 1H).
A28	H	H	2,3,5-tri-Cl-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,40 (s, 1H), 7,80 (s, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
A29	H	H	naft-2-ilo	7,50 (m, 5H), 7,95 (m, 2H), 8,55 (d, 1H), 8,70 (d, 1H), 11,1 (s, 1H), 12,3 (s, 1H).
A30	H	H	2,4,6-tri-Me-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 2,30 (s, 3H), 2,33 (s, 6H), 6,98 (s, 2H), 8,48 (d, 1H), 8,61 (d, 1H), 10,56 (s, 1H).
A31	H	H	6-Cl-2-F ₃ C-fenilo-	7,51 (t, 1H), 7,73 (d, 2H), 8,49 (d, 1H), 8,64 (d, 1H), 10,75 (s, 1H).
A32	H	H	2-Cl-3-F ₃ C-fenilo-	7,55 (t, 1H), 7,60 (d, 1H), 7,80 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
A33	H	H	2-Cl-6-F-5-Me-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 2,24 (d, 3H), 7,30 (m, 2H), 8,54 (d, 1H), 8,65 (d, 1H), 11,70 (s, 1H), 12,16 (s, 1H).
A34	H	H	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,72 (s, 1H), 7,78 (m, 2H), 8,58 (d, 1H), 8,69 (d, 1H), 11,72 (s, 1H), 12,35 (s, 1H).
A35	H	H	2-Cl-6-F-3-Me-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 2,30 (s, 3H), 7,15 (t, 1H), 7,40 (t, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,65 (d, 1H), 11,7 (s, 1H), 12,3 (s, 1H).
A36	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenilo-	(CD ₃ OH): 7,47 (d, 1H), 7,66 (d, 1H), 8,60 (d, 1H), 8,68 (d, 1H).
A37	H	H	2,5-di-Me-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 2,05 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 6,95 (s, 1H), 7,05 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H), 11,0 (s, 1H), 12,2 (s, 1H).
A38	H	H	2-Cl-5-F-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,25 (m, 2H), 7,57 (dd, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,67 (d, 1H), 11,60 (s, 1H), 12,29 (s, 1H).
A39	H	H	2,4-di-Cl-5-F-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,50 (d, 1H), 7,91 (d, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,70 (d, 1H), 11,75 (s, 1H), 12,36 (s, 1H).
A40	H	H	3-Br-2-Cl-6-F-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 7,50 (t, 1H), 7,88 (dd, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,70 (d, 1H), 12,00 (s, 1H), 12,41 (s, 1H).

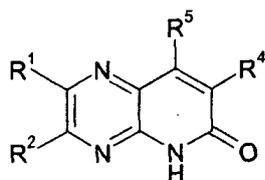
Comp. nº	R ¹	R ²	R ⁴	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químicos en ppm)
A41	H	H	2,3-di-MeO-fenilo-	3,83 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 6,95 (dd, 1H), 7,00 (dd, 1H), 7,17 (t, 1H), 8,04 (bs, 1H), 8,47 (d, 1H), 8,59 (d, 1H), 9,93 (bs, 1H).
A42	H	H	2-MeO-5-F ₃ CO-fenilo-	3,87 (s, 3H), 7,10 (d, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,67 (dd, 1H), 8,00 (bs, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,61 (d, 1H), 9,44 (bs, 1H).
A43	H	H	2-Br-4-F ₃ C-fenilo-	7,50-7,52 (d, 1H), 7,68-7,70 (d, 1H), 7,99 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,11 (bs, 1H), 9,50 (bs, 1H).
A44	H	H	2-Cl-3,6-di-F-5-O ₂ N-fenilo-	(CD ₃ OH): 8,03 (t, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 10,03 (bs, 1H).
A45	H	H	2-F ₂ HCO-fenilo-	(CD ₃ OH): 6,63 (t, 1H), 7,26 (d, 1H), 7,31 (t, 1H), 7,38-7,47 (m, 2H), 8,54 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
A46	H	H	2-Cl-4,5-di-F-fenilo-	(CD ₃ OH): 7,32 (dd, 1H), 7,48 (dd, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
A47	H	H	2,3-di-Cl-6-F-fenilo-	(CD ₃ OH): 7,18 (t, 1H), 7,62 (dd, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
A48	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	(d ₆ -DMSO): 2,60 (s, 3H), 7,35 (m, 1H), 7,55 (m, 1H), 8,50 (s, 1H), 11,8 (s, 1H), 12,3 (s, 1H).
A49	Me	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	2,65 (s, 3H), 7,35 (m, 1H), 7,55 (m, 1H), 8,60 (s, 1H), 12,2 (s, 1H).

Clave:

s = singlete; d = doblete; t = triplete; bs = single ancho; dd = doblete de doblete; dt = doblete de triplete; m = multiplete.

Tabla B:

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



(Ib)

Comp. nº	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
B1	H	H	2,4-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	2,28 (s, 3H), 7,23 (d, 1H), 7,36 (dd, 1H), 7,56 (d, 1H), 8,53-8,59 (m, 2H), 9,98 (bs, 1H).
B2	H	H	2-Cl-4-F-fenilo-	i-Pr-(CO)O-	1,11 (d, 3H), 1,17 (d, 3H), 2,79 (sept, 1H), 7,09 (dt, 1H), 7,25-7,31 (m, 2H), 8,52-8,60 (m, 2H), 9,87 (bs, 1H).
B3	H	H	2-Cl-4-F-fenilo-	Et(CO)O-	1,14 (t, 3H), 2,50-2,61 (m, 2H), 7,09 (dt, 1H), 7,25-7,32 (m, 2H), 8,45 (bs, 1H), 8,58 (bs, 1H), 10,1 (s, 1H).
B4	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr-(CO)O-	1,17 (dd, 6H), 2,81 (sept, 1H), 7,08-7,13 (m, 1H), 7,21-7,27 (m, 1H), 8,56 (bs, 1H), 8,59 (bs, 1H), 9,91 (bs, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. nº	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
B5	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me(CO)O-	2,30 (s, 3H), 7,09-7,15 (m, 1H), 7,22-7,30 (m, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,59 (d, 1H), 9,56 (bs, 1H).
B6	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,21 (s, 9H), 7,08-7,13 (m, 1H), 7,21-7,27 (m, 1H), 8,55-8,57 (m, 2H), 9,51 (bs, 1H).
B7	H	H	2-F ₃ CO-fenilo-	Et(CO)O-	1,13 (t, 3H), 2,49-2,63 (m, 2H), 7,37-7,43 (m, 3H), 7,47-7,53 (m, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 9,69 (s, 1H).
B8	H	H	2-F ₃ CO-fenilo-	Me(CO)O-	2,28 (t, 3H), 7,37-7,43 (m, 3H), 7,48-7,53 (m, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,58 (d, 1H), 10,1 (bs, 1H).
B9	H	H	2,6-di-Et-4-Me-fenilo-	Me(CO)O-	1,12 (t, 6H), 2,19 (s, 3H), 2,38 (s, 3H), 2,40-2,48 (m, 4H), 7,00 (s, 2H), 8,51 (s, 2H), 9,25 (bs, 1H).
B10	H	H	2,6-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	2,27 (s, 3H), 7,32-7,38 (m, 1H), 7,45 (d, 2H), 8,53-8,58 (m, 2H), 9,49 (bs, 1H).
B11	H	H	2,6-di-Cl-fenilo-	Et(CO)O-	1,11 (t, 3H), 2,56 (q, 2H), 7,34 (t, 1H), 7,46 (d, 2H), 8,56 (d, 1H), 8,59 (d, 1H), 9,95 (bs, 1H).
B12	H	H	2,6-di-Cl-fenilo-	EtO(CO)O-	(d ₆ -DMSO): 1,18 (t, 3H), 4,19 (q, 2H), 7,53 (t, 1H), 7,63 (d, 2H), 8,63 (d, 1H), 8,76 (d, 1H).
B13	H	H	2,6-di-Cl-fenilo-	t-Bu(CO)O-	(d ₆ -DMSO): 1,06 (s, 9H), 7,51 (t, 1H), 7,62 (d, 2H), 8,63 (d, 1H), 8,73 (d, 1H), 13,19 (s, 1H).
B14	H	H	2,6-di-Cl-fenilo-	n-Pr(CO)O-	(d ₆ -DMSO): 0,69 (t, 3H), 1,40-1,49 (m, 2H), 2,47 (t, 2H), 7,51 (t, 1H), 7,62 (d, 2H), 8,62 (d, 1H), 8,74 (d, 1H), 13,1 (s, 1H).
B15	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenilo-	Me(CO)O-	2,31 (s, 3H), 7,72 (s, 2H), 8,59 (d, 1H), 8,67 (d, 1H), 11,02 (bs, 1H).
B16	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenilo-	c-Pr(CO)O-	1,12-0,99 (m, 4H), 1,83-1,77 (m, 1H), 7,72 (s, 2H), 8,60 (d, 1H), 8,64 (d, 1H), 10,68 (bs, 1H).
B17	H	H	2-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,18 (s, 9H), 7,35-7,41 (m, 3H), 7,46-7,52 (m, 1H), 8,52 (s, 2H), 9,39 (bs, 1H).
B18	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	MeS(O) ₂ O -	(CD ₃ OH): 3,56 (s, 3H), 7,20-7,70 (m, 1H), 7,38-7,44 (m, 1H), 8,67 (s, 1H), 8,72 (s, 1H).
B19	Br	H	2,6-di-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,11 (d, 3H), 1,17 (d, 3H), 2,83 (sept, 1H), 7,30-7,35 (m, 2H), 7,43-7,46 (m, 1H), 8,59 (s, 1H).
B20	Cl	H	2,6-di-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,11 (d, 3H), 1,17 (d, 3H), 2,83 (sept, 1H), 7,30-7,35 (m, 2H), 7,43-7,46 (m, 1H), 8,67 (s, 1H).
B21	H	H	2,3-di-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,05 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 2,75 (m, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,30 (t, 1H), 7,55 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,55 (d, 1H), 9,50 (s, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. nº	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
B22	H	H	2-Cl-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,15 (s, 9H), 7,25 (m, 3H), 7,50 (d, 1H), 8,50 (m, 2H), 10,0 (s, 1H).
B23	H	H	2,3,6-tri-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,25 (s, 9H), 6,95 (m, 1H) 7,25 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,60 (d, 1H), 10,2 (s, 1H).
B24	H	H	2,3,6-tri-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,20 (d, 6H), 2,85 (m, 1H), 6,95 (m, 1H) 7,25 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,60 (d, 1H), 10,4 (s, 1H).
B25	H	H	2-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	2,23 (s, 3H), 7,28-7,31 (m, 1H), 7,34-7,43 (m, 2H), 7,53 (dd, 1H), 8,54 (dd, 2H), 9,69 (bs, 1H).
B26	H	H	3-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	2,32 (s, 3H), 7,36-7,39 (m, 1H), 7,40-7,43 (m, 2H), 7,48 (s, 1H), 8,54 (s, 2H), 9,7 (bs, 1H).
B27	H	H	4-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	2,31 (s, 3H), 7,41-7,48 (m, 4H), 8,53 (s, 2H), 9,67 (bs, 1H).
B28	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me-C≡C-CH ₂ O(CO)O-	1,90 (t, 3H), 4,80 (m, 1H), 4,98 (m, 1H), 7,03 (m, 1H), 7,30 (m, 1H), 8,60 (m, 1H), 8,80 (m, 1H).
B29	H	H	3,4-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	2,34 (s, 3H), 7,34 (dd, 1H), 7,56 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 8,55 (bs, 2H) 9,70 (bs, 1H).
B30	H	H	2,4,6-tri-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,01 (d, 6H), 2,12 (s, 6H), 2,30 (s, 3H), 2,70 (sept, 1H), 6,93 (bs, 2H), 8,54 (m, 2H), 9,84 (bs, 1H).
B31	H	H	6-Cl-2-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,03 (d, 3H), 1,06 (d, 3H), 2,72 (sept, 1H), 7,52 (t, 1H), 7,12 (d, 2H), 8,54 (d, 1H), 8,60 (d, 1H), 10,32 (bs, 1H).
B32	H	H	2-Cl-3-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,04 (d, 3H), 1,10 (d, 3H), 2,74 (m, 1H), 7,43 (m, 2H), 7,82 (dd, 1H), 8,62 (d, 1H) 8,64 (d, 1H), 9,89 (bs, 1H).
B33	H	H	2,4,6-tri-Me-fenilo-	Me(CO)O-	2,13 (s, 6H), 2,19 (s, 3H), 2,32 (s, 3H), 6,94 (s, 2H), 8,53 (s, 2H), 9,45 (bs, 1H).
B34	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-PrS(O) ₂ O-	1,50 (d, 6H), 3,82 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,32 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,65 (m, 1H).
B35	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-BuO-(CO)O-	1,45 (s, 9H), 7,09 (m, 1H), 7,23 (m, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,65 (d, 1H), 11,07 (bs, 1H).
B36	H	H	2-Cl-6-F-5-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,11 (d, 3H), 1,12 (d, 3H), 2,78 (sept, 1H), 7,20 (m, 2H), 8,53 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 9,83 (bs, 1H).
B37	H	H	2-Cl-6-F-5-Me-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,17 (s, 9H), 2,28 (d, 3H), 7,23 (dd, 2H), 8,54 (d, 1H), 8,58 (d, 1H), 10,34 (bs, 1H).
B38	H	H	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,07 (d, 3H), 1,14 (d, 3H), 2,76 (sept, 1H), 7,65 (s, 1H), 7,65 (s, 2H), 8,56 (d, 1H), 8,62 (d, 1H), 10,69 (bs, 1H).
B39	H	H	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,15 (s, 9H), 7,57 (s, 1H), 7,64 (s, 2H), 8,56 (d, 1H), 8,61 (d, 1H), 10,96 (bs, 1H).
B40	H	H	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	4-O ₂ N-C ₆ H ₄ -(CO)O	7,05 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 8,20-8,40 (m, 4H), 8,50 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. nº	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
B41	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,16 (s, 9H), 7,80 (s, 2H), 8,55 (d, 1H), 8,60 (d, 1H), 10,1 (bs, 1H).
B42	H	H	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,18 (s, 9H), 7,22 (d, 1H), 7,50 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,60 (d, 1H), 10,2 (bs, 1H).
B43	H	H	fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,22 (s, 9H), 7,40 (m, 5H), 8,50 (s, 2H), 9,72 (bs, 1H).
B44	H	H	2-O ₂ N-4F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,22 (s, 9H), 7,62 (d, 1H), 7,92 (d, 1H), 8,50 (s, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
B45	H	H	2-Cl-5-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,10 (d, 3H), 1,16 (d, 3H), 2,78 (sept, 1H), 7,04 (dd, 1H), 7,10 (m, 1H), 7,48 (dd, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,60 (d, 1H), 10,48 (bs, 1H).
B46	H	H	2-Cl-5-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,18 (s, 9H), 7,04 (dd, 1H), 7,10 (m, 1H), 7,47 (dd, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 9,95 (bs, 1H).
B47	H	H	2,4-di-Cl-5-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,15 (d, 3H), 1,20 (d, 3H), 2,80 (sept, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,58 (d, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,57 (d, 1H), 9,92 (d, 1H).
B48	H	H	2,4-di-Cl-5-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,21 (s, 9H), 7,12 (d, 1H), 7,58 (d, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,57 (d, 1H), 9,95 (bs, 1H).
B49	H	H	3-Br-2-Cl-6-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,19 (s, 9H), 7,03 (t, 1H), 7,70 (dd, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 9,81 (bs, 1H).
B50	H	H	3-Br-2-Cl-6-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,13 (d, 3H), 1,14 (d, 3H), 2,79 (sept, 1H), 7,03 (t, 1H), 7,70 (dd, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 9,69 (bs, 1H).
B51	H	H	2-Br-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,14 (s, 9H), 7,29 (m, 2H), 7,40 (m, 1H), 7,69 (dd, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,56 (d, 1H).
B52	H	H	2,3-di-MeO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,08 (d, 3H), 1,14 (d, 3H), 2,74 (sept, 1H), 3,81 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 6,79 (d, 1H), 6,99 (dd, 1H), 7,09 (t, 1H), 8,49 (m, 2H), 9,71 (bs, 1H).
B53	H	H	2,3-di-MeO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,16 (s, 9H), 3,80 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 6,79 (d, 1H), 6,98 (dd, 1H), 7,09 (t, 1H), 8,48 (m, 2H), 9,42 (bs, 1H).
B54	H	H	2-Br-4-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,16 (s, 9H), 7,41-7,43 (d, 1H), 7,65-7,67 (d, 1H), 7,98 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,57 (d, 1H), 9,76 (bs, 1H).
B55	H	H	2-MeO-5-F ₃ CO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,11 (d, 3H), 1,16 (d, 3H), 2,77 (sept, 1H), 3,86 (s, 3H), 7,08 (d, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,69 (dd, 1H), 8,53 (m, 2H), 9,69 (bs, 1H).
B56	H	H	2-MeO-5-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,18 (s, 9H), 3,86 (s, 3H), 7,07 (d, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,68 (dd, 1H), 8,51 (m, 2H), 9,45 (bs, 1H).
B57	H	H	2-Cl-3,6-di-F-5-O ₂ N-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,21 (s, 9H), 8,01 (dd, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,62 (d, 1H), 10,1 (bs, 1H).
B58	H	H	2-F ₂ HCO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	1,12 (d, 3H), 1,16 (d, 3H), 2,77 (sept, 1H), 6,50 (dd, 1H), 7,31 (m, 3H), 7,46 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,54 (d, 1H), 10,15 (bs, 1H).

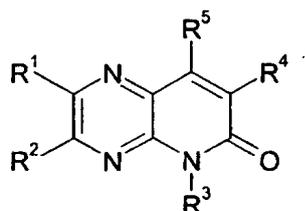
Comp. nº	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
B59	H	H	2-F ₂ HCO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,18 (s, 9H), 6,50 (dd, 1H), 7,30 (m, 3H), 7,45 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 10,13 (bs, 1H).
B60	H	H	2,3-di-Cl-6-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,21 (s, 9H), 7,03 (t, 1H), 7,55 (dd, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,54 (d, 1H).
B61	H	H	2-Cl-4,5-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,18 (s, 9H), 7,12 (dd, 1H), 7,34 (dd, 1H), 8,56 (dd, 2H), 9,77 (bs, 1H).
B62	H	H	2-Cl-6-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	1,21 (s, 9H), 7,12 (dd, 1H), 7,39-7,42 (m, 2H), 8,62 (d, 1H), 8,70 (d, 1H).

Clave:

s = singlete; d = doblete; t = triplete; q = cuartete; bs = single ancho; dd = doblete de doblete; dt = doblete de triplete; sept = septete; m = multiplete.

Tabla C:

- 5 Compuestos de fórmula (Ic), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R³ es como se define para los compuestos de fórmula (I) distinto de hidrógeno y R⁵ es como se define para los compuestos de fórmula (I) distinto de hidroxilo.



Comp. nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C1	H	H	Et	2-Cl-4-F-fenilo-	Et(CO)O-	-	1,12 (t, 3H), 1,39 (t, 3H), 2,48-2,63 (m, 2H), 4,59 (q, 2H), 7,08 (dt, 1H), 7,26-7,30 (m, 2H), 8,49 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C3	H	H	Et	2-Cl-4-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 3H), 1,17 (d, 3H), 1,39 (t, 3H), 2,79 (sept, 1H), 4,59 (q, 2H), 7,08 (dt, 1H), 7,24-7,30 (m, 2H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C5	H	H	Me	2-Cl-4-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,09 (d, 3H), 1,17 (d, 3H), 2,79 (sept, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,08 (dt, 1H), 7,23-7,30 (m, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C6	H	H	Et	2,4-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,40 (t, 3H), 2,28 (s, 3H), 4,55 (q, 2H), 7,22 (s, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,55 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C7	H	H	i-Pr	2,4-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,65 (dd, 6H), 2,28 (s, 3H), 5,91 (sept, 1H), 7,23 (d, 1H), 7,34 (dd, 1H), 7,53 (d, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C9	H	H	MeO-CH ₂ CH ₂ -	2,4-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	2,28 (s, 3H), 3,39 (s, 3H), 3,79 (t, 2H), 4,79 (t, 2H), 7,25 (d, 1H), 7,35 (dd, 1H), 7,56-7,58 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C11	H	H	Et	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,17 (dd, 6H), 1,39 (t, 3H), 2,81 (sept, 1H), 4,59 (q, 2H), 7,06-7,12 (m, 1H), 7,19-7,26 (m, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C12	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,13-1,19 (m, 6H), 2,81 (sept, 1H), 3,89 (s, 3H), 7,07-7,12 (m, 1H), 7,21-7,27 (m, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C13	H	H	Et	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,39 (t, 3H), 2,29 (s, 3H), 4,59 (q, 2H), 7,08-7,13 (m, 1H), 7,21-7,27 (m, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C14	H	H	alilo	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me(CO)O-	-	2,29 (s, 3H), 5,15 (d, 2H), 5,20-5,30 (m, 2H), 5,97-6,07 (m, 1H), 7,07-7,13 (m, 1H), 7,21-7,26 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C15	H	H	MeO-CH ₂ CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,17 (dd, 6H), 2,78-2,86 (m, 1H), 3,38 (s, 3H), 3,79 (t, 2H), 4,79 (t, 2H), 7,08-7,13 (m, 1H), 7,21-7,28 (m, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C16	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me(CO)O-	-	2,29 (s, 3H), 3,88 (s, 3H), 7,09-7,15 (m, 1H), 7,22-7,28 (m, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C17	H	H	n-Bu	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me(CO)O-	-	0,99 (t, 3H), 1,41-1,52 (m, 2H), 1,72-1,81 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 4,50-4,56 (m, 2H), 7,08-7,14 (m, 1H), 7,22-7,28 (m, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
C18	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	MeO-	-	3,83 (s, 3H), 4,09 (s, 3H), 7,08-7,13 (m, 1H), 7,20-7,27 (m, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C19	H	H	i-Pr	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 1,67 (d, 6H), 5,93 (sept, 1H), 7,04-7,11 (m, 1H), 7,19-7,24 (m, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).
C20	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 3,89 (s, 3H), 7,06-7,11 (m, 1H), 7,19-7,26 (m, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C21	H	H	Et	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 1,39 (t, 3H), 4,60 (q, 2H), 7,06-7,12 (m, 1H), 7,19-7,26 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C22	H	H	CH ₂ =CH- CH ₂ CH ₂ -	2-F ₃ CO-fenilo-	Me(CO)O-	-	2,25 (s, 3H), 2,54 (q, 2H), 4,59 (t, 2H), 4,99-5,11 (m, 2H), 5,82-5,93 (m, 1H), 7,35-7,41 (m, 3H), 7,47-7,51 (m, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C23	H	H	i-Pr	2-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 1,66 (d, 6H), 5,92 (sept, 1H), 7,32-7,39 (m, 3H), 7,43-7,48 (m, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,53 (d, 1H).
C24	H	H	Ph-CH ₂ -	2-F ₃ CO-fenilo-	Me(CO)O-	-	2,25 (s, 3H), 5,67 (d, 1H), 5,80 (d, 1H), 7,21-7,31 (m, 3H), 7,35-7,43 (m, 3H), 7,47-7,55 (m, 3H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C25	H	H	alilo	2-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,19 (s, 9H), 5,14-5,18 (m, 2H), 5,19-5,27 (m, 2H), 5,97-6,08 (m, 1H), 7,32-7,40 (m, 3H), 7,43-7,49 (m, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,57 (d, 1H).
C26	H	H	Et	2-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 1,37 (t, 3H), 4,59 (q, 2H), 7,33-7,41 (m, 3H), 7,43-7,50 (m, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).
C27	H	H	Et	2-F ₃ CO-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,38 (t, 3H), 2,27 (s, 3H), 4,59 (q, 2H), 7,35-7,42 (m, 3H), 7,47-7,51 (m, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C28	H	H	Me	2-F ₃ CO-fenilo-	Et(CO)O-	-	1,12 (t, 3H), 2,47-2,64 (m, 2H), 3,87 (s, 3H), 7,35-7,42 (m, 3H), 7,46-7,52 (m, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C29	H	H	Me	2-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 3,88 (s, 3H), 7,32-7,40 (m, 3H), 7,45-7,50 (m, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C30	H	H	alilo	2,6-di-Cl-fenilo-	Et(CO)O-	-	1,11 (t, 3H), 2,56 (q, 2H), 5,16-5,29 (m, 4H), 5,99-6,09 (m, 1H), 7,31-7,36 (m, 1H), 7,44 (d, 2H), 8,53 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C31	H	H	Et	2,6-di-Cl-fenilo-	Et(CO)O-	-	1,10 (t, 3H), 1,39 (t, 3H), 2,56 (q, 2H), 4,61 (q, 2H), 7,31-7,36 (m, 1H), 7,44 (d, 2H), 8,52 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C32	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenilo-	Et(CO)O-	-	1,10 (t, 3H), 2,56 (q, 2H), 3,89 (s, 3H), 7,32-7,37 (m, 1H), 7,46 (d, 2H), 8,53 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
C33	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	2,27 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 7,31-7,35 (m, 1H), 7,44 (d, 2H), 8,51 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C34	H	H	MeOCH ₂ CH ₂ -	2,6-di-Cl-fenilo-	Et(CO)O-	-	1,10 (t, 3H), 2,55 (q, 2H), 3,38 (s, 3H), 3,79 (t, 2H), 4,80 (t, 2H), 7,30-7,35 (m, 1H), 7,43 (d, 2H), 8,52 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C35	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenilo-	(E)-Me-CH=CH(CO)O-	(E)-Me-	1,92 (dd, 3H), 3,89 (s, 3H), 5,98 (dd, 1H), 7,10-7,19 (m, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,44 (d, 2H), 8,53 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C36	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenilo-	EtO(CO)O-	EtO(CO)-	1,36 (t, 3H), 3,92 (s, 3H), 4,32 (q, 2H), 7,38 (t, 1H), 7,48 (d, 2H), 8,59 (d, 1H), 8,69 (d, 1H).
C37	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 3,94 (s, 3H), 7,35 (t, 1H), 7,48 (d, 2H), 8,57 (d, 1H), 8,66 (d, 1H).
C38	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenilo-	n-Pr(CO)O-	-	0,83 (t, 3H), 1,57-1,65 (m, 2H), 2,50 (t, 2H), 3,89 (s, 3H), 7,30-7,34 (m, 1H), 7,43 (d, 2H), 8,51 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C39	H	H	alilo	2,6-di-Cl-fenilo-	EtO(CO)O-	-	1,31 (t, 3H), 4,29 (q, 2H), 5,17 (d, 2H), 5,19-5,28 (m, 2H), 5,99-6,09 (m, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,43 (d, 2H), 8,53 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C40	H	H	n-Bu	2,6-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	0,99 (t, 3H), 1,47 (sext, 2H), 1,73-1,80 (m, 2H), 2,27 (s, 3H), 4,50-4,57 (m, 2H), 7,32 (t, 1H), 7,44 (d, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C41	H	H	Et	2,6-di-Cl-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 1,42 (t, 3H), 4,66 (q, 2H), 7,34 (t, 1H), 7,47 (d, 2H), 8,54 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
C42	H	H	Me	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenilo-	MeO-	-	3,84 (s, 3H), 4,10 (s, 3H), 7,70 (s, 2H), 8,57 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
C43	H	H	Me	2,4-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	2,28 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 7,21 (d, 1H), 7,33 (dd, 1H), 7,55 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C44	H	H	Me	2-Cl-4-F-fenilo-	Et(CO)O-	-	1,13 (t, 3H), 2,48-2,63 (m, 2H), 3,87 (s, 3H), 7,08 (dt, 1H), 7,24-7,30 (m, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C45	H	H	Et	2,3-di-Cl-fenilo-	i-Pr-(CO)O-	-	1,05 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 1,40 (t, 3H), 2,80 (m, 1H), 4,60 (q, 2H), 7,20 (d, 1H), 7,30 (t, 1H), 7,55 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C46	H	H	i-Pr-CH ₂ -	2-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	0,95 (t, 6H), 1,18 (s, 9H), 2,31 (sept, 1H), 4,39 (d, 2H), 7,31-7,39 (m, 3H), 7,42-7,49 (m, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,54 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C47	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	0,48-0,60 (m, 4H), 1,21 (s, 9H), 1,50-1,59 (m, 1H), 4,47 (d, 2H), 7,35-7,46 (m, 3H), 7,47-7,53 (m, 1H), 8,49 (s, 1H), 8,59 (s, 1H).
C48	H	H	i-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	0,99 (dd, 6H), 1,20 (s, 9H), 2,31 (sept, 1H), 4,39 (d, 2H), 7,04-7,11 (m, 1H), 7,19-7,24 (m, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C49	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	0,48-0,57 (m, 4H), 1,20 (s, 9H), 1,37-1,44 (m, 1H), 4,44 (d, 2H), 7,06-7,11 (m, 1H), 7,19-7,26 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C50	H	H	Me	2-Cl-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,15 (s, 9H), 3,90 (s, 3H), 7,30 (m, 3H), 7,50 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C51	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	4-O ₂ N-Ph-(CO)O-	-	3,92 (s, 3H), 7,02 (m, 1H), 7,17 (m, 1H), 8,25 (d, 2H), 8,32 (d, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,70 (d, 1H).
C52	H	H	Me	naft-2-il-	t-Bu(CO)O-	-	0,85 (s, 9H), 3,85 (s, 3H), 7,35-7,45 (m, 4H), 7,55 (d, 1H), 7,80 (t, 2H), 8,45 (d, 1H), 8,55 (d, 1H).
C53	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu-CH ₂ -(CO)O-	-	0,92 (s, 9H), 2,41 (s, 2H), 3,88 (s, 3H), 7,05 (m, 1H), 7,27 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
C54	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	c-Pr(CO)O-	-	1,01 (m, 2H), 1,12 (m, 2H), 1,72 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,10 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C55	H	H	Me	2,3,6-tri-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,30 (s, 9H), 3,95 (s, 3H), 7,00 (m, 1H), 7,30 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C56	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 6H), 3,68 (m, 1H), 3,92 (s, 3H), 7,33 (m, 1H), 7,48 (d, 2H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C57	H	H	Et	2,3,6-tri-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,25 (d, 6H), 1,45 (t, 3H), 2,90 (m, 1H), 4,65 (q, 2H), 7,00 (m, 1H), 7,30 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C58	H	H	Me	2,3,6-tri-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,25 (d, 6H), 2,90 (m, 1H), 3,95 (s, 3H), 7,00 (m, 1H), 7,30 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C59	H	H	Et	2,3,6-tri-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,30 (s, 9H), 1,45 (t, 3H), 4,65 (q, 2H), 7,00 (m, 1H), 7,30 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C60	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	0,42 (m, 4H) 1,32 (d, 6H), 1,44 (m, 1H), 2,62 (m, 1H), 4,48 (d, 2H), 7,05 (m, 1H), 7,35 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,72 (d, 1H).
C61	H	H	Me	2,4-di-Cl-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 3,90 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C62	H	H	Et	2,4-di-C1-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (d, 9H), 1,35 (t, 3H), 4,60 (q, 2H), 7,25 (d, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C63	H	H	Me	2,4-di-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 3H), 1,20 (d, 3H), 2,80 (m, 1H), 3,85 (s, 3H), 7,20 (d, 1H), 7,35 (d, 1H) 7,55 (s, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C64	H	H	Et	2,4-di-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 3H), 1,20 (d, 3H), 1,40 (t, 3H), 2,80 (m, 1H), 4,60 (q, 2H), 7,25 (d, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C65	H	H	Me	2,6-di-Et-4-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	0,99 (d, 6H), 1,10 (t, 6H), 2,34-2,46 (m, 7H), 2,61-2,73 (m, 1H), 3,87 (s, 3H), 6,98 (s, 2H), 8,48 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).
C66	H	H	Et	3-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,39 (t, 3H), 2,319 (s, 3H), 4,59 (q, 2H), 7,34-7,38 (m, 1H), 7,39-7,42 (m, 2H), 7,48 (s, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C67	H	H	Et	4-Cl-fenilo-	Me(CO) O-	-	1,38 (t, 3H), 2,31 (s, 3H), 4,58 (q, 2H), 7,42-7,47 (m, 4H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C68	H	H	Me	2,3,5-tri-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,15 (d, 3H), 1,20 (d, 3H), 2,80 (m, 1H), 3,85 (s, 3H), 7,20 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C69	H	H	Me	2-MeO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 2,75 (m, 1H), 3,80 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 7,00 (m, 2H), 7,20 (d, 1H) 7,40 (t, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,55 (d, 1H).
C70	H	H	Et	2-MeO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 1,40 (t, 3H), 2,75 (m, 1H), 3,78 (s, 3H), 4,60 (q, 2H), 7,01 (m, 2H), 7,24 (d, 1H), 7,42 (t, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,55 (d, 1H).
C71	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	5-N-óxido	1,10 (bs, 6H), 2,72 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,02 (m, 1H), 7,21 (d, 1H), 7,92 (m, 1H), 8,42 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C72	H	H	Et	3,4-di-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,38 (t, 3H), 2,33 (s, 3H), 4,59 (q, 2H), 7,33 (dd, 1H), 7,53 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C73	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me-C≡C-CH ₂ O(CO)O-	-	1,82 (t, 3H), 3,88 (s, 3H), 4,72 (q, 2H), 7,02 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C74	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me-C≡C-CH ₂ O(CO)O-	-	0,51 (s, 4H), 1,39 (m, 1H), 1,88 (t, 3H), 4,32 (d, 2H), 4,72 (q, 2H), 7,05 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C75	H	H	Me	2,4,6-tri-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	0,99 (d, 6H), 2,08 (s, 6H), 2,28 (s, 3H), 2,68 (sept, 1H), 3,86 (s, 3H), 6,90 (bs, 2H), 8,47 (ld, 1H), 8,57 (d, 1H).
C76	H	H	Me	6-Cl-2-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,02 (d, 3H), 1,07 (d, 3H), 2,71 (sept, 1H), 3,86 (s, 3H), 7,51 (t, 1H), 7,71 (d, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C77	H	H	Me	2-Cl-3-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,04 (d, 3H), 1,10 (d, 3H), 2,73 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,45 (m, 2H), 7,81 (m, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C78	H	H	Et	2-Cl-3-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,03 (d, 3H), 1,10 (d, 3H), 1,37 (t, 3H), 2,72 (m, 1H), 4,57 (q, 2H), 7,42 (m, 2H), 7,78 (dd, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C79	H	H	Me	2,3,6-tri-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,25 (d, 6H), 2,80 (m, 1H), 3,90 (s, 3H), 7,40 (d, 1H), 7,50 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C80	H	H	Et	6-Cl-2-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,02 (d, 3H), 1,07 (d, 3H), 1,34 (t, 3H), 2,71 (sept, 1H), 4,58 (q, 2H), 7,50 (t, 1H), 7,70 (d, 2H), 8,48 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C81	H	H	Et	2,4,6-tri-Me-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,37 (t, 3H), 2,09 (s, 6H), 2,18 (s, 3H), 2,32 (s, 3H), 4,59 (q, 2H), 6,93 (s, 2H), 8,48 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).
C82	H	Cl	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,05 (m, 6H), 2,78 (m, 1H), 3,82 (s, 3H), 7,05 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 8,42 (s, 1H).
C83	Cl	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,17 (m, 6H), 2,80 (m, 1H), 3,82 (s, 3H), 7,05 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 8,60 (s, 1H).
C84	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Ph(CO)O-	-	3,90 (s, 3H), 7,04 (m, 1H), 7,15 (m, 1H), 7,46 (t, 2H), 7,62 (t, 1H), 8,07 (m, 2H), 8,47 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C85	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	3-MeO-Ph(CO)O-	-	3,82 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 7,04 (m, 1H), 7,15 (m, 2H), 7,36 (t, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,68 (m, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C86	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	furan-2-il-(CO)O-	-	3,88 (s, 3H), 6,56 (m, 1H), 7,05 (m, 1H), 7,17 (m, 1H), 7,34 (m, 1H), 7,65 (m, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C87	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	but-2-il-(CO)O-	-	0,80 (m, 3H), 1,13 (dd, 3H), 1,45 (m, 1H), 1,65 (m, 1H), 2,59 (m, 1H), 3,87 (s, 3H), 7,07 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C88	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	octil-(CO)O-	-	0,88 (t, 3H), 1,23 (m, 12H), 2,52 (t, 2H), 3,86 (s, 3H), 7,07 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C89	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	pent-3-il-(CO)O-	-	0,79 (t, 6H), 1,51 (m, 2H), 1,63 (m, 2H), 2,40 (m, 1H), 3,86 (s, 3H), 7,06 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C90	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	Me ₂ C=CH-(CO)O-	-	1,94 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 5,86 (s, 1H), 7,06 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C91	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	tio-fen-2-il-(CO)O-	-	3,88 (s, 3H), 7,04 (m, 1H), 7,12 (dd, 1H), 7,16 (m, 1H), 7,65 (dd, 1H), 7,90 (dd, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C92	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	hept-3-il-(CO)O-	-	0,82 (m, 6H), 1,18 (m, 4H), 1,54 (m, 4H), 2,45 (m, 1H), 3,86 (s, 3H), 7,07 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C93	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr-CH ₂ -(CO)O-	-	0,86 (d, 3H), 0,88 (d, 3H), 2,07 (m, 1H), 2,41 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,08 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C94	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	1-Ph-prop-1-il-(CO)O-	-	0,92 (m, 3H), 1,80 (m, 1H), 2,16 (m, 1H), 3,70 (m, 1H), 3,86 (s, 3H), 6,80 (m, 1H), 6,98 (m, 1H), 7,12 (m, 2H), 7,21 (m, 3H), 8,48 (m, 1H), 8,62 (m, 1H).
C95	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	pent-2-il-(CO)O-	-	0,82 (t, 3H), 1,15-1,22 (m, 5H), 1,38 (m, 1H), 1,58-1,65 (m, 1H), 2,67 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,08 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C96	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	hept-4-il-(CO)O-	-	0,85-0,89 (m, 6H), 1,24 (m, 4H), 1,47 (m, 3H), 1,65 (m, 2H), 3,92 (s, 3H), 7,12 (m, 1H), 7,27 (m, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,66 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C97	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	c-Pe-CH ₂ -(CO)O-	-	1,00-1,6 (m, 8H), 2,17 (m, 1H), 2,53 (d, 2H), 3,87 (s, 3H), 7,09 (m, 1H), 7,23 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C98	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	2,4,4-trimetil-pent-1-il-(CO)O-	-	0,81-0,92 (m, 10H), 1,01-1,29 (m, 3H), 2,35 (m, 1H), 2,62 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,10 (m, 1H), 7,23 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C99	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-O ₂ N-fenilo-	t-Bu-(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 3,88 (s, 3H), 7,25 (m, 1H), 8,00 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C100	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	3,5-di-metil-isoxa-zol-4-il-(CO)O-	-	2,37 (s, 3H), 2,62 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 7,09 (m, 1H), 7,24 (m, 1H), 8,5 2 (d, 1H), 8,66 (d, 1H).
C101	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	dec-9-en-1-il-(CO)O-	-	1,22 (m, 8H), 1,36 (m, 2H), 1,58 (m, 2H), 2,03 (m, 2H), 2,52 (t, 2H), 3,86 (s, 3H), 4,95 (m, 2H), 5,80 (m, 1H), 7,08 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C102	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	2,5-di-metil-furan-3-il-(CO)O-	-	2,28 (s, 3H), 2,52 (s, 3H), 3,93 (s, 3H), 6,29 (s, 1H), 7,10 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,66 (d, 1H).
C103	H	H	Et	2,4,6-tri-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	0,99 (d, 6H), 1,35 (t, 3H), 2,07 (s, 6H), 2,28 (s, 3H), 2,68 (sept, 1H), 4,58 (q, 2H), 6,90 (bs, 2H), 8,47 (d, 1H), 8,56 (d, 1H).
C104	H	H	Et	3,5-di-F ₃ C-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,49 (t, 3H), 2,32 (s, 3H), 4,60 (q, 2H), 7,94 (s, 1H), 8,00 (s, 2H), 8,52 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
C105	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,45 (s, 9H), 3,86 (s, 3H), 7,08 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,63 (d, 1H).
C106	H	H	Me	2-MeO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 3,80 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 7,00 (m, 2H), 7,20 (d, 1H) 7,40 (m, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,55 (d, 1H).
C107	H	H	Et	2,3,6-tri-Cl-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,15 (d, 6H), 1,40 (t, 3H), 2,80 (m, 1H), 4,60 (q, 2H), 7,40 (d, 1H), 7,50 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C108	H	H	Me	2,3,6-tri-Cl-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 3,90 (s, 3 H), 7,40 (d, 1H), 7,50 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C109	H	H	Me	2-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,15 (s, 9H), 3,90 (s, 3H), 7,35 (d, 1H), 7,60 (t, 1H), 7,65 (t, 1H), 7,85 (d, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C110	H	H	Me	2-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	0,95 (d, 3H), 1,10 (d, 3H), 2,80 (m, 1H), 3,90 (s, 3H), 7,30 (d, 1H), 7,60 (t, 1H), 7,65 (t, 1H), 7,80 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C111	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-PrS(O) ₂ O-	-	1,45 (d, 6H), 3,71 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,05 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 8,62 (d, 1H), 8,69 (d, 1H).
C112	H	H	Et	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu-CH ₂ -(CO)O-	-	0,98 (bs, 9H), 1,40 (t, 3H), 1,48 (s, 2H), 4,65 (q, 2H), 7,10 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C113	H	H	alilo	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	alil-(CO)O-	-	4,97 (m, 2H), 5,08-5,25 (m, 6H), 5,86 (m, 1H), 6,00 (m, 1H), 7,07 (m, 1H), 7,19 (m, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C114	H	H	Me	2-Cl-6-F-5-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 3H), 1,11 (d, 3H), 2,27 (d, 3H), 2,77 (sept, 1H), 3,86 (s, 3H), 7,19 (d, 2H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C115	H	H	Et	2-Cl-6-F-5-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 3H), 1,11 (d, 3H), 1,37 (t, 3H), 2,27 (d, 3H), 2,77 (sept, 1H), 4,58 (q, 2H), 7,18 (m, 2H), 8,48 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C116	H	H	Me	2-Cl-6-F-5-Me-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,17 (s, 9H), 2,27 (d, 3H), 3,87 (s, 3H), 7,19 (m, 2H), 8,49 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).
C117	H	H	Et	2-Cl-6-F-5-Me-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,17 (s, 9H), 1,37 (t, 3H), 2,27 (d, 3H), 4,59 (q, 2H), 7,19 (m, 2H), 8,48 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).
C118	H	H	Me	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,05 (d, 3H), 1,12 (d, 3H), 2,75 (sept, 1H), 3,87 (s, 3H), 7,54 (s, 1H), 7,63 (s, 2H), 8,51 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C119	H	H	Et	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,06 (d, 3H), 1,13 (d, 3H), 1,37 (t, 3H), 2,75 (sept, 1H), 4,59 (q, 2H), 7,56 (s, 1H), 7,63 (s, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C120	H	H	Me	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 3,88 (s, 3H), 7,69 (s, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C121	H	H	Me	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,14 (s, 9H), 3,87 (s, 3H), 7,54 (s, 1H), 7,63 (m, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C122	H	H	Et	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,15 (s, 9H), 1,37 (t, 3H), 4,59 (q, 2H), 7,56 (s, 1H), 7,62 (s, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C123	H	H	Me	2-Cl-3-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,15 (s, 9H), 3,90 (s, 3H), 7,50 (m, 2H), 7,80 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C124	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2-Cl-3-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	0,50 (m, 4H), 1,05 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 1,40 (m, 1H), 2,80 (m, 1H), 4,45 (m, 2H), 7,50 (m, 2H), 7,80 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C125	H	H	alilo	2-Cl-3-F ₃ C-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,05 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 2,80 (m, 1H), 5,15 (d, 2H), 5,25-5,30 (m, 2H), 6,00 (m, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,80 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C126	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 6H), 2,40 (s, 3H), 2,80 (m, 1H), 3,90 (s, 3H), 7,00 (t, 1H), 7,30 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C127	H	H	Et	2-Cl-6-F-3-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,15 (d, 6H), 1,45 (t, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,80 (m, 1H), 4,60 (q, 2H), 7,05 (t, 1H), 7,30 (t, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C128	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-Me-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,15 (s, 9H), 2,40 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 7,00 (t, 1H), 7,30 (t, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C129	H	H	Et	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,16 (s, 9H), 1,38 (t, 3H), 4,62 (q, 2H), 7,68 (s, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C130	H	H	c-Pr-CH ₂ -	2,6-di-Cl-4-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	0,48 (m, 4H), 1,17 (s, 9H), 1,41 (m, 1H), 4,47 (d, 2H), 7,68 (s, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C131	H	H	c-Bu-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,22 (s, 9H), 1,82-2,12 (m, 6H), 2,94 (m, 1H), 4,17 (m, 2H), 7,05 (m, 1H), 7,23 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C132	H	H	Et	2-Cl-3-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,15 (s, 9H), 1,40 (t, 3H), 4,60 (q, 2H), 7,50 (m, 2H), 7,80 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C133	H	H	Me	2,5-di-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,00 (d, 6H), 2,15 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 2,70 (m, 1H), 3,90 (s, 3H), 6,95 (s, 1H), 7,10 (d, 1H), 7,20 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C134	H	H	Me	2,5-di-Me-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,10 (s, 9H), 2,15 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 6,95 (s, 1H), 7,10 (d, 1H), 7,15 (t, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C135	H	H	Et	2,5-di-Me-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,10 (s, 9H), 1,40 (t, 3H), 2,15 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 4,60 (q, 2H), 6,95 (s, 1H), 7,10 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C136	H	H	Me	2-I-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,15 (s, 9H), 3,90 (s, 3H), 7,10 (t, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,40 (t, 1H), 7,95 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C137	H	H	Me	fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 3,88 (s, 3H), 7,40 (s, 5H), 8,46 (d, 1H), 8,52 (d, 1H).
C138	H	H	Me	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenilo	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 3,87 (s, 3H), 7,31 (d, 1H), 7,48 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C139	H	H	Et	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,19 (s, 9H), 1,34 (t, 3H), 4,56 (q, 2H), 7,31 (d, 1H), 7,47 (d, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C140	H	H	Me	2-O ₂ N-4-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 3,84 (s, 3H), 7,60 (d, 1H), 7,92 (dd, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C141	H	H	Et	2-O ₂ N-4-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 1,31 (t, 3H), 4,55 (q, 2H), 7,60 (d, 1H), 7,92 (dd, 1H), 8,46 (d, 1H), 8,50 d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C142	H	H	Me	2-Cl-5-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,09 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 2,78 (sept, 1H), 3,86 (s, 3H), 7,01 (dd, 1H), 7,09 (dt, 1H), 7,47 (dd, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C143	H	H	Me	2-Cl-5-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,17 (s, 9H), 3,86 (s, 3H), 7,02 (dd, 1H), 7,08 (dt, 1H), 7,46 (dd, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C144	H	H	Me	3-Br-2-Cl-6-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,12 (d, 3H), 1,13(d, 3H), 2,79 (sept, 1H), 3,87 (s, 3H), 7,02 (t, 1H), 7,69 (dd, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C145	H	H	Me	3-Br-2-Cl-6-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 3,87 (s, 3H), 7,01 (t, 1H), 7,68 (dd, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C146	H	H	Me	2-Br-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 3,92 (s, 3H), 7,31 (m, 2H), 7,42 (m, 1H), 7,73 (dd, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C147	H	H	Et	2-Br-4-F ₃ C-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 1,41-1,44 (t, 3H), 4,62-4,67 (q, 2H), 7,45-7,47 (d, 1H), 7,68-7,70 (d, 1H), 8,01 (s, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,66 (d, 1H).
C148	H	H	Me	2,4-di-Cl-5-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,14 (d,3H), 1,19 (d, 3H), 2,80 (sept, 1H), 3,86 (s, 3H), 7,10 (d, 1H), 7,57 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C149	H	H	Me	2,4-di-Cl-5-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 3,86 (s, 3 H), 7,10 (d, 1H), 7,57 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C150	H	H	Et	2-Cl-5-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,09 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 1,36 (t, 3H), 2,77 (sept, 1H), 4,57 (q, 2H), 7,02 (dd, 1H), 7,08 (m, 1H), 7,45 (dd, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C151	H	H	Et	2-Cl-5-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18(s, 9H), 1,37 (t, 3H), 4,58 (q, 2H), 7,00-7,11 (m, 2H), 7,46 (dd, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C152	H	H	Et	2,4-di-Cl-5-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,14 (d, 3H), 1,19 (d, 3H), 1,36 (t, 3H), 2,79 (sept, 1H), 4,57 (q, 2H), 7,11 (d, 1H), 7,56 (d, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C153	H	H	Et	2,4-di-Cl-5-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 1,36 (t, 3H), 4,57 (q, 2H), 7,12 (d, 1H), 7,56 (d, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C154	H	H	Et	3-Br-2-Cl-6-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,12 (d, 3H), 1,13 (d, 3H), 1,37 (t, 3H), 2,78 (sept, 1H), 4,58 (q, 2H), 7,02 (t, 1H), 7,68 (dd, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C155	H	H	Et	3-Br-2-Cl-6-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 1,36 (t, 3H), 4,58 (q, 2H), 7,01 (t, 1H), 7,67 (dd, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C156	H	H	Et	5-(4'-Cl-Ph)-2-Me-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	0,96 (m, 6H), 1,39 (t, 3H), 2,24 (s, 3H), 2,67-2,77 (sept, 1H), 4,61 (q, 2H), 7,34-7,40 (m, 4H), 7,48-7,52 (m, 3H), 8,50 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C157	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-5-O ₂ N-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 3,88 (s, 3H), 8,01 (dd, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C158	H	H	Et	2-Cl-3,6-di-F-5-O ₂ N-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 1,36 (t, 3H), 4,58 (q, 2H), 8,02 (dd, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C159	H	H	Me	2-MeO-5-F ₃ CO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,08 (d, 3H), 1,13 (d, 3H), 2,74 (sept, 1H), 3,82 (s, 3H), 3,84 (s, 3H), 7,05 (d, 1H), 7,46 (s, 1H), 7,65 (dd, 1H), 8,47 (d, 1H), 8,56 (d, 1H).
C160	H	H	Et	2-MeO-5-F ₃ CO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,08 (d, 3H), 1,14 (d, 3H), 1,37 (t, 3H), 2,75 (sept, 1H), 3,83 (s, 3H), 4,57 (m, 2H), 7,05 (d, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,65 (dd, 1H), 8,46 (d, 1H), 8,56 (d, 1H).
C161	H	H	Me	6-Me-2-O ₂ N-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,07 (s, 9H), 2,28 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 7,57-7,59 (d, 1H), 7,46-7,50 (m, 1H), 7,96-7,98 (d, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
C162	H	H	Me	2-Cl-4,5-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 3,83 (s, 3H), 7,12 (dd, 1H), 7,37 (dd, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).

ES 2 398 592 T3

Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C163	H	H	Me	2,3-di-Cl-6-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,19 (s, 9H), 3,88 (s, 3H), 7,03 (t, 1H), 7,52 (dd, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C164	H	H	Me	2-F ₂ HCO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,10 (d, 3H), 1,15 (d, 3H), 2,76 (sept, 1H), 3,85 (s, 3H), 6,47 (dd, 1H), 7,29 (m, 3H), 7,44 (m, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).
C165	H	H	Et	2-F ₂ HCO-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,11 (d, 3H), 1,16 (d, 3H), 1,35 (t, 3H), 2,77 (sept, 1H), 4,56 (q, 2H), 6,48 (dd, 1H), 7,29 (m, 3H), 7,44 (m, 1H), 8,47 (d, 1H), 8,57 (d, 1H).
C166	H	H	Me	2-MeO-5-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,16 (s, 9H), 3,83 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 7,05 (d, 1H), 7,46 (s, 1H), 7,66 (dd, 1H), 8,47 (d, 1H), 8,56 (d, 1H).
C167	H	H	Et	2-MeO-5-F ₃ CO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,16 (s, 9H), 1,36 (t, 3H), 3,82 (s, 3H), 4,57 (m, 2H), 7,04 (d, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,64 (dd, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,55 (d, 1H).
C168	H	H	Me	2-F ₂ HCO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,17 (s, 9H), 3,84 (s, 3H), 6,47 (dd, 1H), 7,27 (m, 3H), 7,43 (m, 1H), 8,47(d, 1H), 8,56 (d, 1H).
C169	H	H	Et	2-F ₂ HCO-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,18 (s, 9H), 1,35 (t, 3H), 4,57 (q, 2H), 6,48 (dd, 1H), 7,27 (m, 3H), 7,43 (m, 1H), 8,47 (d, 1H), 8,56 (d, 1H).
C170	H	Me	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 2,70 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 7,10 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 8,40 (s, 1H).
C171	H	H	HO-CH ₂ CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr-(CO)O-	-	1,14-1,16 (m, 6H), 2,77-2,84 (m, 1H), 2,71 (m, 1H), 4,03-4,05 (m, 2H), 4,79-4,82 (m, 2H), 7,07-7,12 (m, 1H), 7,21-7,27 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C172	H	H	Me	2-Cl-6-F-fenilo-	t-Bu-(CO)O-	-	1,17 (s, 9H), 3,88 (s, 3H), 7,10 (dt, 1H), 7,30-7,41 (m, 2H), 8,49 (d, 1H), 8,62 (d, 1H).
C173	Me	Me	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,25 (s, 9H), 2,60 (s, 3H), 2,70 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 7,10 (m, 1H), 7,20 (m, 1H).
C174	H	H	N≡C-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 5,42 (s, 2H), 7,08-7,14 (m, 1H), 7,23-7,29 (m, 1H), 8,63 (d, 1H), 8,68 (d, 1H).
C175	Me	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu-(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 2,60 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 7,10 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 8,50 (s, 1H).

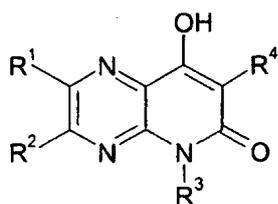
Comp. n°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
C176	H	H	HC≡C-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu-(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 2,21 (t, 1H), 5,30 (d, 2H), 7,06-7,11 (m, 1H), 7,19-7,26 (m, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,68 (d, 1H).
C177	H	H	MeO-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 3,53 (s, 3H), 5,98 (s, 2H), 7,06-7,12 (m, 1H), 7,20-7,26 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
C178	H	H	Me	2,6-di-Cl-fenilo-	Me-C≡C-CH ₂ O(CO)O-	-	1,88 (t, 3 H), 3,90 (s, 3H), 4,72 (q, 2H), 7,32 (t, 1H), 7,41 (dd, 2H), 8,50 (d, 1H), 8,65 (d, 1H).
C179	H	H	(5-F ₃ C-furan-2-il)-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,22 (s, 9H), 5,82 (s, 2H), 6,45 (d, 1H), 6,72 (d, 1H), 7,12 (m, 1H), 7,28 (m, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C180	H	H	c-Bu	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,20 (s, 9H), 1,81-1,91 (m, 1H), 2,01-2,07 (m, 1H), 2,39-2,45 (m, 1H), 3,10-3,20 (m, 2H), 5,97 (quin, 1H), 7,04-7,10 (m, 1H), 7,18-7,24 (m, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).
C181	H	H	HC≡C-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	i-Pr(CO)O-	-	1,17 (d, 6H), 2,21 (t, 1H), 2,80 (sept, 1H), 5,29 (d, 2H), 7,06-7,12 (m, 1H), 7,20-7,26 (m, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,67 (d, 1H).
C182	H	H	Me	2-Cl-3-Br ₂ HC-6-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,15 (s, 9H), 3,87 (s, 3H), 7,11 (s, 1H), 7,22 (t, 1H), 8,11 (dd, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,61 (d, 1H).
C183	H	H	EtO-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu(CO)O-	-	1,21 (s, 9H), 1,23 (t, 3H), 3,79 (q, 2H), 6,02 (s, 2H), 7,07-7,12 (m, 1H), 7,19-7,25 (m, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,66 (d, 1H).
C184	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	t-Bu-Me ₂ Si-O-	-	0,42 (s, 6H), 0,64 (s, 9H), 3,82 (s, 3H), 7,02 (m, 1H), 7,14 (m, 1H), 8,42 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).
C185	H	H	Et	2-Cl-fenilo-	Me(CO)O-	-	1,38 (t, 3H), 2,23 (s, 3H), 4,59 (q, 2H), 7,29 (dd, 1H), 7,32-7,40 (m, 2H), 7,52 (dd, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,60 (d, 1H).

Clave:

s = singlete; d = doblete; t = triplete; q = cuartete; bs = single ancho; dd = doblete de doblete; dt = doblete de triplete; quin = quintete; sext = sextete; sept = septete; m = multiplete.

Tabla D:

- 5 Compuesto de fórmula (Id), es decir, compuestos de fórmula (I) en la que R³ es como se define para los compuestos de fórmula (I) distinto de hidrógeno y R⁵ es hidroxilo.



(Id)

Comp. nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	N-óxido	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto donde se indique; desplazamiento químico en ppm)
D1	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	-	3,84 (s, 3H), 7,09-7,14 (m, 1H), 7,20-7,26 (m, 1H), 8,16 (bs, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,72 (d, 1H).
D2	H	H	Et	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	-	1,38 (t, 3H), 4,57 (q, 2H), 7,09-7,14 (m, 1H), 7,20-7,26 (m, 1H), 8,16 (bs, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,72 (d, 1H).
D3	H	H	Me	2,4-di-Cl-fenilo-	-	3,78 (s, 3H), 7,27 (s, 2H), 7,44 (s, 1H), 8,38 (s, 1H), 8,62 (s, 1H).
D4	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-O ₂ N-fenilo-	-	3,82 (s, 3H), 7,42 (m, 1H), 8,07 (m, 1H), 8,60 (d, 1H), 8,72 (d, 1H).
D5	H	H	Et	2-F ₃ CO-fenilo-	-	1,38 (t, 3H), 4,55 (q, 2H), 7,35-7,42 (m, 3H), 7,47-7,52 (m, 1H), 8,65 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
D6	H	H	Me	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	5-N-óxido	3,80 (s, 3H), 7,03 (m, 1H), 7,19 (m, 1H), 8,00 (d, 1H), 8,49 (d, 1H), 14,0 (s, 1H).
D7	H	H	Me	2,4,6-tri-Me-fenilo-	-	2,11 (s, 6H), 2,31 (s, 3H), 3,82 (s, 3H), 6,97 (bs, 2H), 7,76 (bs, 1H), 8,41 (d, 1H), 8,64 (d, 1H).
D8	H	H	Me	6-F-2-F ₃ C-fenilo-	-	3,81 (s, 3H), 7,49 (t, 1H), 7,72 (d, 2H), 8,02 (bs, 1H), 8,43 (d, 1H), 8,69 (d, 1H).
D9	H	H	Me	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	-	3,62 (s, 3H), 7,58-7,66 (m, 3H), 8,44 (d, 1H), 8,70 (d, 1H).
D10	H	H	Et	2-Cl-5-F ₃ C-fenilo-	-	1,35 (t, 3H), 4,54 (q, 2H), 7,57-7,69 (m, 3H), 8,11 (bs, 1H), 8,44 (d, 1H), 8,69 (d, 1H).
D11	H	H	Et	2,6-di-Cl-4-F ₃ CO-fenilo-	-	(CD ₃ OH): 1,33 (t, 3H), 4,56 (q, 2H), 7,48 (t, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,63 (d, 1H), 8,78 (d, 1H).
D12	H	H	Me	6-Me-2-O ₂ N-fenilo-	-	2,30 (s, 3H), 3,81 (s, 3H), 7,46 (m, 1H), 7,57-7,59 (d, 1H), 7,96-7,98 (d, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,59 (d, 1H).
D13	H	H	Me	3-Br-2-Cl-6-F-fenilo	-	3,82 (s, 3H), 7,02 (t, 1H), 7,68 (dd, 1H), 8,44 (d, 1H), 8,70 (d, 1H).
D14	H	H	Me	2-Cl-6-F-3-(6'-ciclopropil-metoxi-pirid-3'-il)-fenilo	-	0,40 (m, 2H), 0,68 (m, 2H), 1,33 (m, 1H), 3,85 (s, 3H), 4,20 (d, 2H), 6,98 (d, 1H), 7,21 (t, 1H), 7,39 (dd, 1H), 7,98 (dd, 1H), 8,32 (bs, 1H), 8,35 (bs, 1H), 8,48 (d, 1H), 8,72 (d, 1H).
D15	H	H	N≡C-CH ₂ -	2-Cl-3,6-di-F-fenilo-	-	(d ₆ -DMSO): 5,38 (s, 2H), 7,39-7,47 (m, 1H), 7,57-7,63 (m, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,91 (d, 1H).

Clave:

s = singlete; d = doblete; t = triplete; q= cuartete; bs = single ancho; dd = doblete de doblete; m = multiplete.

Ejemplos biológicos

Ejemplo B1: Acción herbicida

5 Se sembraron semillas de una variedad de especies de ensayo en suelo estándar esterilizado en bandejas de
semillas que tenían cada una 96 celdas. Después de cultivar durante 8 a 9 días (después del brote) en condiciones
controladas en una cámara climática (cultivo a 23/17°C, día/noche; 13 horas de luz; 50-60% de humedad), las
plantas se trataron por pulverización con una disolución acuosa de 1000 mg/l del ingrediente activo disuelto en
DMSO (dimetilsulfóxido, CAS RN 67-68-5) al 10% como disolvente, equivalente a 1000 g/ha. Después de la
10 aplicación, las plantas se hicieron crecer en una cámara climática a (24/19°C, día/noche; 13 horas de luz; 50-60% de
humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 9 días, se evaluó el ensayo (100 = daño total a la planta, 0 =
ningún daño a la planta).

Tabla B1: Aplicación después del brote

Número de compuesto	<i>Stellaria media</i> (STEME)	<i>Nasturtium officinale</i> (NAAOF)	<i>Amaranthus retroflexus</i> (AMARE)	<i>Solanum nigrum</i> (SOLNI)
A1	7	5	0	0
A2	2	2	6	0
A3	3	4	8	0
A4	1	2	5	2
A5	3	6	3	3
A6	0	0	0	5
A8	2	7	5	0
A9	8	3	7	4
A10	2	2	9	0
A11	2	3	0	0
A13	3	0	5	0
A14	7	7	6	0
A15	0	2	0	0
A17	5	7	8	5
A18	4	9	6	6
A19	5	5	6	7
A20	0	2	-	-
A21	3	6	7	5
A26	2	0	0	0
A27	2	0	0	0
A28	2	3	2	0
A29	3	0	2	2
A30	4	3	7	0
A31	3	3	5	0
A32	0	0	0	2
A33	3	2	4	3

ES 2 398 592 T3

Número de compuesto	<i>Stellaria media</i> (STEME)	<i>Nasturtium officinale</i> (NAAOF)	<i>Amaranthus retroflexus</i> (AMARE)	<i>Solanum nigrum</i> (SOLNI)
A34	4	4	6	2
A35	0	3	4	4
B1	3	0	8	0
B2	0	0	5	0
B3	2	0	8	0
B4	2	3	8	0
B5	2	3	8	0
B8	3	3	1	2
B10	0	6	8	0
B11	1	3	8	0
B15	2	7	0	0
B17	0	0	0	2
B33	3	5	5	0
B37	5	0	0	0
B38	0	4	4	0
B40	1	0	6	0
B41	1	2	2	2
C3	6	7	0	5
C5	8	7	7	2
C6	9	8	8	5
C9	2	2	0	3
C11	8	8	9	5
C12	8	6	6	0
C13	8	8	8	2
C14	8	8	7	4
C15	5	6	0	1
C16	7	7	0	7
C18	7	5	3	0
C19	6	4	0	3
C20	5	7	0	0
C21	8	8	8	0
C22	5	8	1	2
C23	0	0	0	4
C24	3	4	0	3
C25	2	0	0	0

ES 2 398 592 T3

Número de compuesto	<i>Stellaria media</i> (STEME)	<i>Nasturtium officinale</i> (NAAOF)	<i>Amaranthus retroflexus</i> (AMARE)	<i>Solanum nigrum</i> (SOLNI)
C26	2	0	0	0
C27	5	7	7	6
C28	7	7	2	2
C29	0	2	0	4
C30	8	8	8	4
C31	8	8	8	4
C32	8	8	8	2
C33	6	7	3	6
C34	6	5	2	0
C35	7	7	2	0
C36	5	7	5	6
C37	5	7	5	6
C38	7	7	5	7
C39	6	6	7	7
C40	2	2	3	2
C41	2	2	2	0
C43	5	5	3	3
C44	6	4	8	2
C45	9	8	8	6
C46	1	1	0	4
C47	0	1	4	3
C48	1	0	0	1
C49	3	0	3	0
C50	7	7	4	4
C51	7	7	7	0
C52	3	3	0	0
C53	5	7	7	3
C54	5	5	7	0
C55	4	0	4	0
C56	7	7	8	0
C57	7	6	5	2
C58	8	7	6	0
C59	7	7	6	0
C60	5	8	7	7
C61	8	8	8	2

ES 2 398 592 T3

Número de compuesto	Stellaria media (STEME)	Nasturtium officinale (NAAOF)	Amaranthus retroflexus (AMARE)	Solanum nigrum (SOLNI)
C62	8	8	7	1
C63	8	9	5	5
C64	10	10	6	8
C65	6	7	4	3
C66	7	7	0	0
C67	6	8	4	0
C68	5	5	0	0
C69	6	5	0	0
C70	3	4	0	0
C71	8	7	0	2
C72	2	8	0	0
C73	4	6	4	0
C75	7	6	3	7
C76	6	6	7	4
C78	6	8	6	4
C79	7	5	6	6
C80	8	6	7	2
C81	8	8	5	4
C82	0	0	4	0
C83	0	0	0	1
C84	7	5	6	8
C85	4	3	5	4
C86	6	6	7	7
C87	2	4	6	6
C89	5	5	5	4
C90	7	6	3	8
C91	8	4	7	8
C92	6	2	5	7
C94	6	7	5	4
C95	7	7	6	5
C96	6	3	5	3
C98	1	2	5	2
C100	3	6	6	5
C101	2	3	7	4
C102	7	7	4	7

ES 2 398 592 T3

Número de compuesto	<i>Stellaria media</i> (STEME)	<i>Nasturtium officinale</i> (NAAOF)	<i>Amaranthus retroflexus</i> (AMARE)	<i>Solanum nigrum</i> (SOLNI)
C103	7	6	4	7
C104	0	4	2	0
C105	8	6	5	5
C108	5	5	6	3
C109	0	4	3	6
C110	7	6	7	6
C111	1	3	5	0
C112	7	5	6	7
C113	8	6	7	6
C114	6	5	2	2
C115	8	7	4	4
C116	4	2	0	4
C117	1	0	0	5
C118	8	7	6	6
C119	8	7	7	6
C120	7	6	5	7
C121	7	6	5	7
C122	7	4	6	6
C123	6	4	4	6
C124	8	8	9	7
C125	7	7	2	8
C126	7	6	6	7
C127	7	6	2	7
C128	6	6	3	7
C178	7	6	4	2
C184	6	6	5	4
C185	10	8	4	4
D1	2	3	0	0
D2	8	8	6	8
D3	8	8	0	8
D5	6	7	3	-
D6	6	7	5	3

Los compuestos No. A7, A12, A16, B6-B7, B9, B12-B14, B16, B18-B32, B34-B36, B39, C42 y C106 se ensayaron usando el mismo protocolo y no mostraron ningún daño a las plantas de ensayo en las condiciones de ensayo.

Ejemplo B2: Acción herbicida

5 Se sembraron en macetas semillas de una variedad de especies de ensayo en suelo estándar. Después de 8 días de cultivo (después del brote) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una disolución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo calidad técnica en una disolución de acetona/agua (50:50) que contenía Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno, CAS RN 9005-64-5) al 0,5%. A continuación, las plantas a ensayar se hicieron crecer en un invernadero en condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. El ensayo se evaluó después de 13 días (100 = daño total a la planta; 0 = ningún daño a la planta).

10 Tabla B2: Aplicación después del brote

Número de compuesto	<i>Solanum nigrum</i> (SOLNI)	<i>Amaranthus retroflexus</i> (AMARE)	<i>Setaria faberi</i> (SETFA)	<i>Echinochloa crusgalli</i> (ECHCG)	<i>Ipomea hederaceae</i> (IPOHE)
A24	9	10	6	4	6
A36	8	7	8	10	0
A37	6	4	7	7	1
A38	9	10	9	8	0
A39	6	8	7	8	0
A40	8	9	9	5	0
B42	5	0	8	1	0
B44	3	7	0	3	-
B45	9	4	8	8	0
B46	10	10	6	4	9
B47	3	2	4	3	1
B49	9	10	7	3	8
B50	9	10	8	8	8
B51	7	3	6	3	0
B59	2	0	4	0	3
C129	10	10	6	4	9
C131	2	0	0	0	0
C133	9	9	4	6	3
C134	10	9	2	0	6
C135	10	8	0	2	0
C136	10	9	8	9	-
C137	0	9	0	0	5
C138	8	8	4	2	8
C139	10	10	10	10	10
C140	9	8	0	3	2
C142	10	10	7	8	9
C143	10	10	8	7	9

ES 2 398 592 T3

Número de compuesto	<i>Solanum nigrum</i> (SOLNI)	<i>Amaranthus retroflexus</i> (AMARE)	<i>Setaria faberi</i> (SETFA)	<i>Echinochloa crusgalli</i> (ECHCG)	<i>Ipomea hederaceae</i> (IPOHE)
C144	10	10	2	4	9
C145	9	7	0	1	6
C146	8	9	6	5	7
C147	4	2	0	0	2
C148	6	9	4	6	7
C149	7	9	3	3	5
C150	10	10	6	3	9
C151	6	7	0	0	4
C152	9	10	2	4	6
C153	8	9	1	1	5
C154	10	10	0	3	9
C155	10	10	0	3	9
C159	8	9	7	9	2
C160	9	10	6	8	7
C162	10	9	7	8	7
C163	9	6	0	1	9
C164	8	9	4	3	8
C165	10	9	2	1	7
C167	9	10	2	5	5
C168	8	10	2	3	5
C169	9	9	0	0	7
C170	6	8	7	8	4
D7	10	10	10	10	9
D11	10	10	9	10	10

Los compuestos nº A22, B48 y C137 se ensayaron usando el mismo protocolo y no mostraron ningún daño a las plantas de ensayo en las condiciones de ensayo.

Ejemplo B3: Acción herbicida

- 5 Se sembraron semillas de una variedad de especies de ensayo en mantillo esterilizado, en macetas pequeñas. Después de cultivar durante siete días (después del brote) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con 1 mg del ingrediente activo, formulado en 2,5 ml de una disolución en acetona/agua (50:50), que es equivalente a 1000 g/ha. Una vez que el follaje se secó, las macetas se mantuvieron en el invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), y se regaron dos veces al día. Después de 13 días se evaluó el ensayo (100 = daño total a la planta, 0 = ningún daño a la planta).
- 10

Tabla B3: Aplicación después del brote

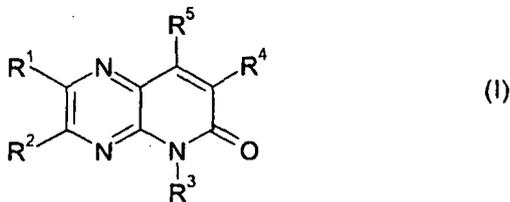
ES 2 398 592 T3

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

Los compuestos nº A42, A44-A45, B43, B52-B53, B55-B57 y D12 se ensayaron usando el mismo protocolo y no mostraron ningún daño a las plantas de ensayo en las condiciones de ensayo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar plantas, que comprende aplicar a las plantas o al locus de las mismas una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (I)



5 en la que

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

10 R³ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀, alquino de C₂-C₁₀, cicloalquilo de C₃-C₁₀, cicloalquil C₃-C₁₀-alquilo de C₁-C₆, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo de C₁-C₆, cianoalquilo de C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀-carbonil-alquilo de C₁-C₆, N-alquil C₁-C₃-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆, N,N-di-(alquil C₁-C₃)-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆, aril-alquilo de C₁-C₆ o arilalquilo de C₁-C₆ en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclil-alquilo de C₁-C₆ o heterociclil-alquilo de C₁-C₆ en el que el resto de heterociclilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes;

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

20 R⁵ es hidroxilo, R⁹-oxi-, R¹⁰-carboniloxi-, tri-R¹¹-sililoxi- o R¹²-sulfoniloxi-, cada R⁶, R⁷ y R⁸ es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₁₀, haloalquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₁₀, alquino de C₂-C₁₀, hidroxilo, alcoxi de C₁-C₁₀, haloalcoxi de C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₃-C₇, cicloalcoxi de C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo de C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₇-alcoxi de C₁-C₄, alquil C₁-C₆-carbonilo-, formilo, alcoxi C₁-C₄-carbonilo-, alquil C₁-C₄-carboniloxi-, alquil C₁-C₁₀-tio-, haloalquil C₁-C₄-tio-, alquil C₁-C₁₀-sulfonilo-, haloalquil C₁-C₄-sulfonilo-, alquil C₁-C₁₀-sulfonilo-, haloalquil C₁-C₄-sulfonilo-, amino, alquil C₁-C₁₀-amino-, di-alquil C₁-C₁₀-amino-, alquil C₁-C₁₀-carbonilamino-, arilo o arilo sustituido con uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquilo de C₁-C₄ o aril-alquilo de C₁-C₄ en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilo de C₁-C₄ o heteroaril-alquilo de C₁-C₄ en el que el resto de heteroarilo está sustituido con uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, ariloxi- o ariloxi- sustituido con uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxi- o heteroariloxi- sustituido con uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, ariltio- o ariltio- sustituido con uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltio- o heteroariltio- sustituido con uno a tres R¹³, que pueden ser iguales o diferentes;

R⁹ es alquilo de C₁-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀, alquino de C₂-C₁₀ o aril-alquilo de C₁-C₄ o aril-alquilo de C₁-C₄ en el que el resto de arilo está sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆ o alcoxi de C₁-C₆;

35 R¹⁰ es alquilo de C₁-C₁₀, cicloalquilo de C₃-C₁₀, cicloalquil C₃-C₁₀-alquilo de C₁-C₁₀, haloalquilo de C₁-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀, alquino de C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo de C₁-C₁₀, alquil C₁-C₄-tio-alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀-oxi, alquino de C₂-C₁₀-oxi, alquil C₁-C₁₀-tio-, N-alquil C₁-C₄-amino-, N,N-di-(alquil C₁-C₄)-amino-, arilo o arilo sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, aril-alquilo de C₁-C₄ o aril-alquilo de C₁-C₄ en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroaril-alquilo de C₁-C₄ o heteroaril-alquilo de C₁-C₄ en el que el resto de heteroarilo está sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, ariloxi- o ariloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, heteroariloxi- o heteroariloxi- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, ariltio- o ariltio- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes, o heteroariltio- o heteroariltio- sustituido con uno a tres R¹⁴, que pueden ser iguales o diferentes;

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

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

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

5 cada R¹⁴ es independientemente halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₁₀, haloalquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-carbonilo-, haloalcoxi de C₁-C₄, alquil C₁-C₁₀-tio-, haloalquil C₁-C₄-tio-, alquil C₁-C₁₀-sulfinilo-, haloalquil C₁-C₄-sulfinilo-, alquil C₁-C₁₀-sulfonilo-, haloalquil C₁-C₄-sulfonilo-, arilo o arilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆ o alcoxi de C₁-C₆, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cuatro sustituyentes seleccionados independientemente de halo, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆ o alcoxi de C₁-C₆;

o sales o N-óxidos de los mismos.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que R¹ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, halo, ciano, hidroxilo o alcoxi de C₁-C₄.

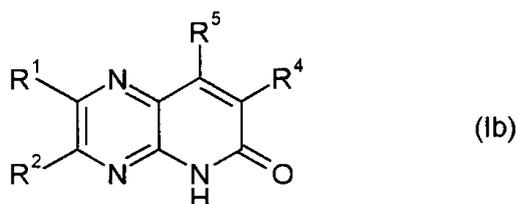
10 3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que R² es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, haloalquilo de C₁-C₄, halo, ciano, hidroxilo o alcoxi de C₁-C₄.

15 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R³ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀, alquino de C₂-C₁₀, cicloalquilo de C₃-C₁₀, cicloalquil C₃-C₁₀-alquilo de C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo de C₁-C₆-, cianoalquilo de C₁-C₁₀-, alcoxi C₁-C₁₀-carbonil-alquilo de C₁-C₆-, N-alquil C₁-C₃-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, N,N-di-(alquil C₁-C₃)-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, bencilo o bencilo en el que el resto de fenilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes, o fenetilo- o fenetilo- en el que el resto de fenilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes.

5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R⁴ es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco R⁸, los cuales pueden ser iguales o diferentes.

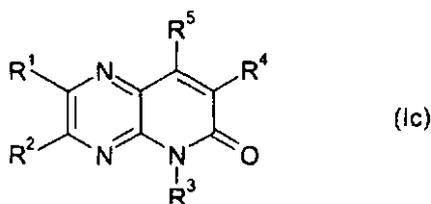
20 6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R⁵ es hidroxilo, R⁹-oxi-, o R¹⁰-carboniloxi-.

7. Un compuesto de fórmula (Ib)



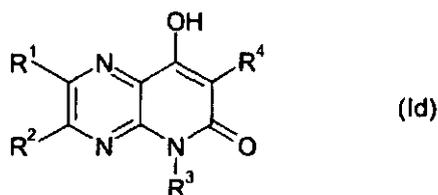
25 en la que R¹, R² y R⁴ son como se definen en la reivindicación 1 para un compuesto de fórmula (I), y R⁵ es R⁹-oxi-, R¹⁰-carboniloxi-, tri-R¹¹-sililoxi- o R¹²-sulfoniloxi-, en el que R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son como se definen en la reivindicación 1; o sales o N-óxidos de los mismos.

8. Un compuesto de fórmula (Ic)



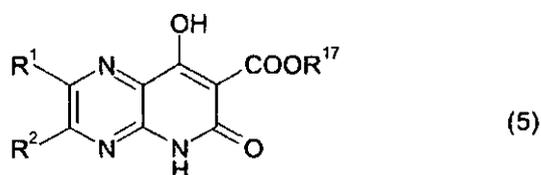
30 en la que R¹, R² y R⁴ son como se definen en la reivindicación 1 para un compuesto de fórmula (I), y R³ es alquilo de C₁-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀, alquino de C₂-C₁₀, cicloalquilo de C₃-C₁₀, cicloalquil C₃-C₁₀-alquilo de C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo de C₁-C₆-, cianoalquilo de C₁-C₁₀-, alcoxi C₁-C₁₀-carbonil-alquilo de C₁-C₆-, N-alquil C₁-C₃-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, N,N-di-(alquil C₁-C₃)-aminocarbonil-alquilo de C₁-C₆-, fenil-alquilo de C₁-C₆- o fenil-alquilo de C₁-C₆- en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclil-alquilo de C₁-C₆- o heterociclil-alquilo de C₁-C₆- en el que el resto de heterociclilo está sustituido con uno a tres R⁷, que pueden ser iguales o diferentes; y R⁵ es R⁹-oxi-, R¹⁰-carboniloxi-, tri-R¹¹-sililoxi- o R¹²-sulfoniloxi-, en el que R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son como se definen en la reivindicación 1; o sales o N-óxidos de los mismos.

9. Un compuesto de fórmula (Id)



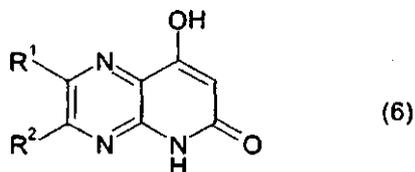
5 en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen en la reivindicación 1 para un compuesto de fórmula (I), y R^3 es alquilo de C_1 - C_{10} , alquenoilo de C_2 - C_{10} , alquinoilo de C_2 - C_{10} , cicloalquilo de C_3 - C_{10} , cicloalquil C_3 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , cianoalquilo de C_1 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_{10} -carbonil-alquilo de C_1 - C_6 , *N*-alquil C_1 - C_3 -aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 , *N,N*-di-(alquil C_1 - C_3)-aminocarbonil-alquilo de C_1 - C_6 , fenil-alquilo de C_1 - C_6 o fenil-alquilo de C_1 - C_6 en el que el resto de arilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclil-alquilo de C_1 - C_6 o heterociclil-alquil de C_1 - C_6 en el que el resto de heterociclilo está sustituido con uno a tres R^7 , que pueden ser iguales o diferentes; o sales o N-óxidos de los mismos.

10. Un compuesto de fórmula (5)



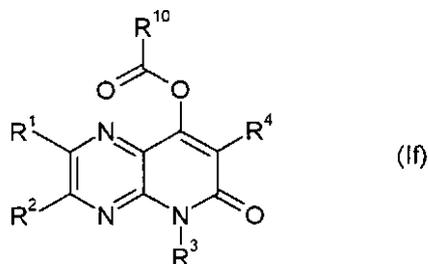
10 en la que R^1 y R^2 son como se definen para los compuestos de fórmula (I), y R^{17} es alquilo de C_1 - C_6 ; o sales o N-óxidos de los mismos.

11. Un compuesto de fórmula (6)

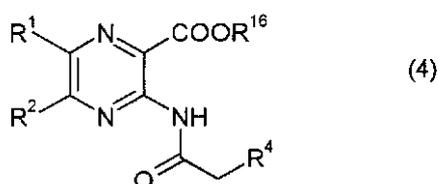


15 en la que R^1 y R^2 son como se definen para los compuestos de fórmula (I); o sales o N-óxidos de los mismos.

12. Un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (If)



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^{10} son como se definen en la reivindicación 1 haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (4)



20

en la que R^1 , R^2 y R^4 son como se definen en la reivindicación 1, y R^{16} es alquilo de C_1 - C_6 con un compuesto de fórmula R^3LG , en la que R^3 es como se define en la reivindicación 1, y LG es un grupo saliente, en presencia de una base, seguido de la reacción con un cloruro de ácido de fórmula $R^{10}COCl$ o un anhídrido de ácido de fórmula $(R^{10}CO)_2O$, en el que R^{10} es como se define en la reivindicación 1, en la misma vasija de reacción.

5 13. Una composición herbicida que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, además de compuestos auxiliares de la formulación.

14. Una composición herbicida que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, uno o más herbicidas adicionales, y opcionalmente uno o más agentes protectores.

10