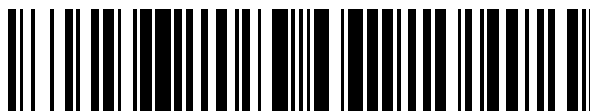


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 928**

51 Int. Cl.:

**C07D 401/08** (2006.01)

**C07D 405/08** (2006.01)

**C07D 409/08** (2006.01)

**C07D 417/08** (2006.01)

**C07D 417/14** (2006.01)

**A01N 43/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2010 E 10739389 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2459547**

54 Título: **Dionas cíclicas sustituidas con heterarilo herbicidamente activas o derivados de las mismas**

30 Prioridad:

**31.07.2009 GB 0913436**

**27.07.2010 GB 201012582**

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

**17.08.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JEANMART, STEPHANE ANDRÉ MARIE;  
LONGSTAFF, ADRIAN;  
MATHEWS, CHRISTOPHER JOHN;  
RUSSELL, CLAIRE JANET;  
VINER, RUSSELL COLIN y  
WOOD, FRANCES KATHRYN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 579 928 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

Dionas cíclicas sustituidas con heteroarilo herbicidamente activas o derivados de las mismas

La presente invención se refiere a novedosas heteroarildionas herbicidamente activas o derivados de las mismas, específicamente dionas cíclicas sustituidas con heteroarilo herbicidamente activas o derivados de las mismas, más específicamente 2-heteroaril-ciclopentano-1,3-dionas herbicidamente activas o derivados de las mismas; a procesos para la preparación de estos compuestos o derivados; a composiciones que comprenden estos compuestos o derivados; y a su uso en controlar malas hierbas, especialmente en cultivos de plantas útiles, o en inhibir el crecimiento de plantas no deseadas.

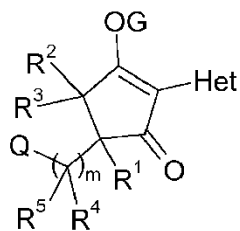
Se describen compuestos de heteroarildiona cíclica que tienen acción herbicida en el documento US 4.678.501. El documento WO 96/16061 A1 (Bayer AG) desvela dionas cíclicas sustituidas con tiofeno, en las que la diona cíclica está seleccionada de una de ocho clases heterocíclicas o carbocíclicas tales como ciclopentanodiona o ciclohexanodiona, y el uso de estas dionas como pesticidas y herbicidas. El documento WO 02/088098 A1 (Bayer AG) desvela 1,3-dionas carbocíclicas sustituidas con tiazolilo, específicamente 2-(tiazolil)-ciclopentano-1,3-dionas y 2-(tiazolil)-ciclohexano-1,3-dionas, y derivados de las mismas, y sus usos como agentes pesticidas, herbicidas y fungicidas. El documento WO 03/035643 A1 (Bayer Cropscience AG) desvela heterociclos de 5 miembros sustituidos con oxo y también sustituidos con tanto pirazolilo enlazado en N como pirazolilo enlazado en C, y sus usos como productos fitosanitarios, microbicidas y herbicidas. El documento WO 2009/000533 A1 (Syngenta Limited) desvela, entre otros, compuestos de pirandiona, tiopirandiona y ciclohexanotriona, que están sustituidos por un anillo heteroaromático monocíclico o bicíclico opcionalmente sustituido tal como tiofeno o tiazolilo, y su uso como herbicidas. El documento WO 2009/015877 A1 (Syngenta Limited) desvela dionas bicíclicas (carbocíclicas unidas por puentes), que están sustituidas con un anillo heteroaromático monocíclico o bicíclico opcionalmente sustituido tal como tiofeno o tiazolilo, y su uso como herbicidas. El documento WO 2009/086041 A1 (E.I. DuPont de Nemours & Co.) desvela derivados de piridazinona herbicidas sustituidos con -G-J en la que G y J son cada uno independientemente un anillo de fenilo opcionalmente sustituido o un anillo heteroaromático de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido; en el documento WO 2009/086041 G puede, por ejemplo, ser 1H-pirazol-1-ilo sustituido.

El documento US 4.338.122 (Union Carbide Corp.) desvela compuestos de 2-aril-1,3-ciclopentanodiona que presentan actividad acaricida y herbicida. El documento WO 96/01798 (Bayer AG) y su patente de EE.UU. derivada US 5.840.661 desvela derivados de 2-aril-ciclopentano-1,3-diona y su uso como pesticidas y herbicidas. El documento WO 01/74770 (Bayer AG), sus equivalente US 2003/0216260 A1 y su patente de AU derivada 782557 (AU 200144215C) desvelan cetoenoles cíclicos (heterocíclicos o carbocíclicos) sustituidos con C<sub>2</sub>-fenilo y su uso como pesticidas y herbicidas. El documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Limited et al.) desvela, entre otros, compuestos de pirandiona, tiopirandiona y ciclohexanotriona, que están sustituidos con un anillo de fenilo que está sustituido con arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, y su uso como herbicidas. El documento WO 2008/145336 A1 (Syngenta Limited) desvela dionas bicíclicas (carbocíclicas unidas por puente), que están sustituidas con un anillo de fenilo sustituido, y su uso como herbicidas.

La solicitud de patente en tramitación junto con la presente PCT/EP2009/058250, presentada el 1 de julio de 2009 y publicada el 7 de enero de 2010 como el documento WO 2010/000773 A1 (Syngenta Limited), desvela 5-(heterociclilalquil)-3-hidroxi-2-fenil-ciclopent-2-enonas, y sus tautómeros de 2-fenil-4-(heterociclilalquil)-ciclopentano-1,3-diona, y derivados de los mismos, como herbicidas. La solicitud de patente en tramitación junto con la presente PCT/EP2009/066712, presentada el 9 de diciembre de 2009 y publicada el 24 de junio de 2010 como el documento WO 2010/069834 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), desvela 2-fenil-4-(heteroarilmetil)-ciclopentano-1,3-dionas, y derivados de las mismas, como herbicidas.

Ahora se han encontrado novedosos compuestos de heteroarildiona y derivados de los mismos, que tienen propiedades herbicidas y/o inhibitoras del crecimiento de plantas.

La presente invención se refiere, por consiguiente, a un compuesto de fórmula (I)



(I).

en la que:

G es hidrógeno o un grupo de metal, sulfonio, amonio o protector agrícola aceptable; y

5  $R^1$  es hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinox C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquinox C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinox C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, ciano, nitro, fenilo; fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo; o bencilo o bencilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo; o cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en el que un grupo metileno del anillo o cadena está opcionalmente sustituido con un átomo de oxígeno o de azufre;

$R^2$  y  $R^3$  son independientemente hidrógeno o metilo; y

$R^4$  y  $R^5$  son hidrógeno o metilo;

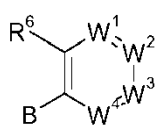
y/o  $R^1$  y  $R^4$  forman juntos un enlace; y

15 Q es heterocicilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> saturado o mono-insaturado que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de O, N y S, sin sustituir o sustituido con un residuo de fórmula =O, =N-R<sup>10</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, en la que R<sup>10</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonilo, dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo o haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo; o

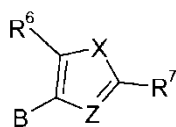
20 Q es un heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo; y

m es 1; y

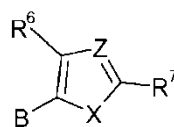
Het es un grupo seleccionado de las fórmulas Het<sub>1</sub> a Het<sub>12</sub>;



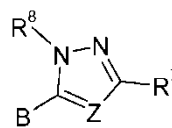
Het<sub>1</sub>



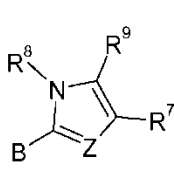
Het<sub>2</sub>



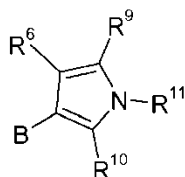
Het<sub>3</sub>



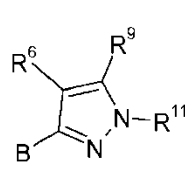
Het<sub>4</sub>



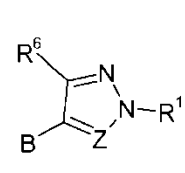
Het<sub>5</sub>



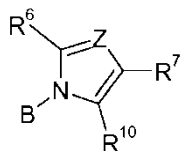
Het<sub>6</sub>



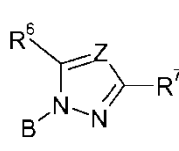
Het<sub>7</sub>



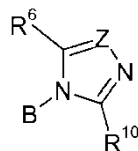
Het<sub>8</sub>



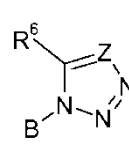
Het<sub>9</sub>



Het<sub>10</sub>



Het<sub>11</sub>



Het<sub>12</sub>

en las que:

B designa el punto de unión al resto de cetoenol;

W<sup>1</sup> es N o CR<sup>9</sup>;

$W^2$  y  $W^3$  son independientemente entre sí N o  $CR^7$ ;

$W^4$  es N o  $CR^{10}$ ;

con la condición de que al menos uno de  $W^1$ ,  $W^2$ ,  $W^3$  o  $W^4$  sea N;

X es O, S o  $NR^{12}$ ;

5 Z es N o  $CR^{13}$ ;

en las que

$R^6$  es halógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , alqueno  $C_2-C_4$ , haloalqueno  $C_2-C_4$ , alquino  $C_2-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , haloalcoxi  $C_1-C_4$ , alquiltio  $C_1-C_4$ , alquil  $C_1-C_4$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_4$ -sulfonilo, nitro o ciano;

10  $R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , haloalqueno  $C_2-C_6$ , alquino  $C_2-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , cicloalqueno  $C_5-C_6$ , halógeno, alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ -alquilo  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , o heteroarilo opcionalmente sustituido en el que los sustituyentes opcionales están seleccionados de halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$ , ciano o nitro; o fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano;

15  $R^8$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , alqueno  $C_2-C_3$ , alquino  $C_2-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , haloalqueno  $C_2-C_3$ ;  $R^9$  es hidrógeno, metilo, halometilo o halógeno;

$R^{10}$  es hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , alqueno  $C_2-C_4$ , haloalqueno  $C_2-C_4$ , alquino  $C_2-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , haloalcoxi  $C_1-C_4$ , alquiltio  $C_1-C_4$ , alquil  $C_1-C_4$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_4$ -sulfonilo o ciano;

20  $R^{11}$  es hidrógeno, metilo, etilo, halometilo, haloetilo; o heteroarilo opcionalmente sustituido en el que los sustituyentes opcionales están seleccionados de halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$ , ciano o nitro; o fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano;

$R^{12}$  es hidrógeno, metilo, etilo, o halometilo; y

$R^{13}$  es hidrógeno, metilo, etilo, halometilo, haloetilo, halógeno, ciano o nitro;

25 y en las que el grupo protector G está seleccionado de los grupos alquilo  $C_1-C_8$ , haloalquilo  $C_2-C_8$ , fenilalquilo  $C_1-C_8$  (en la que el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , alquil  $C_1-C_3$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo  $C_1-C_8$  (en la que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , alquil  $C_1-C_3$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), alqueno  $C_3-C_8$ , haloalqueno  $C_3-C_8$ , alquino  $C_3-C_8$ ,  $C(X^a)-R^a$ ,  $C(X^b)-X^c-R^b$ ,  $C(X^d)-N(R^c)-R^d$ ,  $-SO_2-R^e$ ,  $-P(X^e)(R^f)-R^g$  y  $CH_2-X^f-R^h$ ;

30 en las que  $X^a$ ,  $X^b$ ,  $X^c$ ,  $X^d$ ,  $X^e$  y  $X^f$  son independientemente entre sí oxígeno o azufre;

35 y en las que  $R^a$  es H, alquilo  $C_1-C_{18}$  (por ejemplo, alquilo  $C_1-C_6$  o alquilo  $C_1-C_4$  tal como *tert*-butilo o isopropilo), alqueno  $C_2-C_{18}$ , alquino  $C_2-C_{18}$ , haloalquilo  $C_1-C_{10}$  (por ejemplo, fluoroalquilo  $C_1-C_{10}$ ), cianoalquilo  $C_1-C_{10}$ , nitroalquilo  $C_1-C_{10}$ , aminoalquilo  $C_1-C_{10}$ , alquil  $C_1-C_5$ -aminoalquilo ( $C_1-C_5$ ), dialquil  $C_2-C_8$ -aminoalquilo ( $C_1-C_5$ ), cicloalquil  $C_3-C_7$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alcoxi  $C_1-C_5$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alqueno  $C_3-C_5$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alquiltio  $C_1-C_5$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -sulfinilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -sulfonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alquiliden  $C_2-C_8$ -aminoxialquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -carbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alcoxi  $C_1-C_5$ -carbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), aminocarbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -aminocarbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), dialquil  $C_2-C_8$ -aminocarbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -carbonilaminoalquilo ( $C_1-C_5$ ), *N*-alquil ( $C_1-C_5$ )-carbonil-*N*-alquil ( $C_1-C_5$ )-aminoalquilo ( $C_1-C_5$ ), trialquil  $C_3-C_6$ -sililalquilo ( $C_1-C_5$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_5$ ) (en la que el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , alquil  $C_1-C_3$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo ( $C_1-C_5$ ) (en la que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , alquil  $C_1-C_3$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), haloalqueno  $C_2-C_5$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ ; o fenilo o fenilo sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , halógeno, ciano o nitro;

40  $R^b$  es alquilo  $C_1-C_{18}$  (por ejemplo, alquilo  $C_1-C_6$  o alquilo  $C_1-C_4$  tal como alquilo  $C_1-C_2$ ), alqueno  $C_3-C_{18}$ , alquino  $C_3-C_{18}$ , haloalquilo  $C_2-C_{10}$  (por ejemplo, fluoroalquilo  $C_2-C_{10}$ ), cianoalquilo  $C_1-C_{10}$ , nitroalquilo  $C_1-C_{10}$ , aminoalquilo  $C_2-C_{10}$ , alquil  $C_1-C_5$ -aminoalquilo ( $C_1-C_5$ ), dialquil  $C_2-C_8$ -aminoalquilo ( $C_1-C_5$ ), cicloalquil  $C_3-C_7$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alcoxi  $C_1-C_5$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alqueno  $C_3-C_5$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alquino  $C_3-C_5$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alquiltio  $C_1-C_5$ -alquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -sulfinilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -sulfonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alquiliden  $C_2-C_8$ -aminoxialquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -carbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alcoxi  $C_1-C_5$ -carbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), aminocarbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -aminocarbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), dialquil  $C_2-C_8$ -aminocarbonilalquilo ( $C_1-C_5$ ), alquil  $C_1-C_5$ -carbonilaminoalquilo ( $C_1-C_5$ ), *N*-alquil ( $C_1-C_5$ )-carbonil-*N*-alquil ( $C_1-C_5$ )-aminoalquilo ( $C_1-C_5$ ), trialquil  $C_3-C_6$ -sililalquilo ( $C_1-C_5$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_5$ )



alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>; o fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro; o heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro; o diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o difenilamino o difenilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro, o cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-amino, dicicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-amino, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-amino o dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-amino, o benciloxi o fenoxi, en los que los grupos bencilo y fenilo están a su vez opcionalmente sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; y

R<sup>h</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (por ejemplo, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, nitroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aminoalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alqueniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-sulfinalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-sulfonalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquiliden C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminoxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), aminocarbonialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-aminocarbonialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonilaminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), *N*-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonil-*N*-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), trialquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-sililalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), fenoxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroariloxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), haloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, o fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno o con nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro;

y en las que el término "heteroarilo" significa un sistema de anillos aromáticos que contiene al menos un heteroátomo y que consiste en tanto un único anillo como en dos anillos condensados;

y en las que el compuesto es opcionalmente una sal agrónomicamente aceptable del mismo.

En las definiciones de sustituyentes de los compuestos de fórmula I, cada resto alquilo bien solo o bien como parte de un grupo mayor (tal como alcoxi, alquiltio, alcocarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo o cicloalquilalquilo) es una cadena lineal o ramificada y es, por ejemplo, independientemente metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo o neopentilo. Los grupos alquilo son adecuadamente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, pero son preferentemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, y, más preferentemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

Los restos alquenilo y alquinilo pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y los restos alquenilo, cuando corresponda, pueden estar en cualquiera de la configuración (*E*) o (*Z*). Ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los restos alquenilo y alquinilo pueden contener uno o más dobles y/o triples enlaces en cualquier combinación. Se entiende que alenilo se incluye en estos términos.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente flúor, cloro o bromo.

Grupos haloalquilo (por ejemplo, fluoroalquilo) son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más de los mismos átomos de halógeno o diferentes (por ejemplo, flúor) y son adecuadamente, independientemente, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, CF<sub>2</sub>H, CCl<sub>2</sub>H, FCH<sub>2</sub>, ClCH<sub>2</sub>, BrCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> o CHF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; preferentemente, independientemente, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>H, FCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> o CHF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

Los términos "heteroarilo" y/o "heteroaromático" se refieren preferentemente a un sistema de anillos aromáticos que contiene al menos un heteroátomo y que consiste en cualquiera de un anillo individual o de dos o más anillos condensados. Preferentemente, los anillos individuales contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que preferentemente se elegirán de nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de tales grupos incluyen independientemente furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, 1,3,5-triazinilo, benzofurilo, bencisofurilo, benzotienilo, bencisotienilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo, bencimidazolilo, 2,1,3-benzoxadiazol, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, naftiridinilo, benzotriazinilo, purinilo, pteridinilo o

indolizino. Ejemplos preferidos de radicales heteroaromáticos incluyen independientemente piridilo, pirimidinilo, triazinilo, tienilo, furilo, oxazolilo, isoxazolilo, 2,1,3-benzoxadiazolilo o tiazolilo.

Otro grupo de heteroarilos preferidos comprende independientemente pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, piridazinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, quinazolinilo o quinoxalinilo.

- 5 El término "heterociclilo" se refiere preferentemente a sistemas de anillos no aromáticos, preferentemente monocíclicos o bicíclicos, que contienen hasta 7 átomos que incluyen uno o más (preferentemente uno o dos) heteroátomos seleccionados de O, S y N. Ejemplos de tales anillos incluyen 1,3-dioxolano, oxetano, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, morfolina, tiomorfolina y piperazina. Cuando están presentes, los sustituyentes opcionales en el heterociclilo incluyen alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además de aquellos sustituyentes opcionales dados  
10 anteriormente para un resto alquilo.

Cicloalquilo incluye preferentemente independientemente ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Cicloalquilalquilo es preferencialmente ciclopropilmetilo.

- 15 Los anillos carbocíclicos incluyen independientemente grupos arilo, cicloalquilo o carbocíclico, y grupos cicloalquenilo. En los compuestos de fórmula I, cada grupo arilo, bien solo o bien como parte de un grupo mayor (por ejemplo, ariloxi etc.), es independientemente preferentemente fenilo.

- Cuando están presentes, los sustituyentes opcionales en arilo (preferentemente fenilo), heteroarilo y/o carbociclos están seleccionados preferentemente, independientemente, de halógeno, nitro, ciano, rodano, isotiocianato, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> (él mismo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), cicloalquenilo C<sub>5</sub>-7 (él mismo  
20 opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sililalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (en el que el grupo arilo está opcionalmente sustituido con halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), cicloalquiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> (en el que el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), alqueniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquiniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, mercapto, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilalquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquiltio C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> (en el que el grupo cicloalquilo está  
25 opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sililalquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), ariltio, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, arilsulfonilo, trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sililo, arildialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sililo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-diarilsililo, triarilsililo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-carbonilo, HO<sub>2</sub>C, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-carbonilo, aminocarbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aminocarbonilo, N-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-N-(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-aminocarbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carboniloxi, arilcarboniloxi, dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aminocarboniloxi, arilo (él mismo  
30 opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), heteroarilo (él mismo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), heterociclilo (él mismo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), ariloxi (en el que el grupo arilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), heteroariloxi (en el que el grupo heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), heterocicliloxi (en el que el grupo heterociclilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), amino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-amino, dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilamino, N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-carbonil-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino y arilcarbonilo (en el que el grupo arilo está él mismo opcionalmente sustituido con halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); o dos posiciones adyacentes en un sistema de arilo o heteroarilo puede ciclarse para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros, él mismo opcionalmente sustituido con halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Sustituyentes adicionales para arilo o heteroarilo incluyen arilcarbonilamino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-carbonilamino, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-carbonil-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, ariloxicarbonilamino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), ariloxicarbonil-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), arilsulfonilamino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), arilsulfonil-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), aril-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), arilamino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), heteroarilamino (en el que el grupo heteroarilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), heterociclilamino (en el que el grupo heterociclilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), aminocarbonilamino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonilamino, dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aminocarbonilamino, arilaminocarbonilamino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), aril-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aminocarbonilamino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonil-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aminocarbonil-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, arilaminocarbonil-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno) y aril-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aminocarbonil-N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino (en el que el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno).

- Para grupos heterociclilo sustituidos se prefiere que uno o más sustituyentes estén seleccionados independientemente de halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, nitro y ciano. Debe entenderse que los sustituyentes dialquilamino incluyen aquellos en los que los grupos dialquilo junto con el átomo de N al que están unidos forman un anillo heterocíclico de cinco, seis o siete miembros que puede contener uno o dos heteroátomos adicionales seleccionados de O, N o S y que está opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> independientemente seleccionados. Cuando los anillos heterocíclicos se forman uniendo dos grupos en un átomo de N, los anillos resultantes son adecuadamente pirrolidina, piperidina, tiomorfolina y morfolina, cada uno de los cuales puede estar  
60 sustituido con uno o dos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> independientemente seleccionados.

La invención se refiere también a las sales agrícolamente aceptables que los compuestos de fórmula I son capaces de formar con bases de metal de transición, metal alcalino o de metal alcalinotérreo, aminas, bases de amonio cuaternarias o bases de sulfonio terciarias.

5 Entre la sal de metal de transición, metal alcalino o de metal alcalinotérreo capaz de formar las sales de metal de transición, metal alcalino o de metal alcalinotérreo (es decir, en la que G es un metal), debe hacerse mención especial de los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio o calcio; y preferentemente los hidróxidos, bicarbonatos o carbonatos de sodio o potasio.

10 Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de la sal de amonio (es decir, en la que G es un amonio) incluyen amoniaco, o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-aminas, hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminas o alcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilaminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo, metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de butilamina, n-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, di-n-butilamina, di-n-amilamina, di-isoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, n-propanolamina, isopropanolamina, N,N-dietanolamina, N-etilpropanolamina, N-butiletanolamina, alilamina, n-but-2-enilamina, n-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, n-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-isopropilamina, tri-n-butilamina, tri-isobutilamina, tri-sec-butilamina, tri-n-amilamina, metoxietilamina o etoxietilamina; o aminas heterocíclicas, por ejemplo, piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina o azepina; o arilaminas primarias, por ejemplo, anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, o-, m- o p-toluidinas, fenilen-diaminas, bencidinas, naftilaminas u o-, m- o p-cloroanilinas; pero especialmente trietil-amina, isopropilamina o di-isopropilamina.

25 Bases de amonio cuaternarias preferidas adecuadas para la formación de sales (es decir, en las que G es un amonio) se corresponden, por ejemplo, con la fórmula [N(R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>R<sub>d</sub>)]OH, en la que R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub> son cada uno, independientemente de los otros, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Bases de tetraalquilamonio adecuadas adicionales con otros aniones pueden obtenerse, por ejemplo, por reacciones de intercambio aniónico.

30 Bases de sulfonio terciarias preferidas adecuadas para la formación de sales (es decir, en las que G es un sulfonio) se corresponden, por ejemplo, con la fórmula [SR<sub>e</sub>R<sub>f</sub>R<sub>g</sub>]OH, en la que R<sub>e</sub>, R<sub>f</sub> y R<sub>g</sub> son cada uno, independientemente de los otros, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Se prefiere especialmente el hidróxido de trimetilsulfonio. Pueden obtenerse bases de sulfonio adecuadas a partir de la reacción de tioéteres, en particular sulfuros de dialquilo, con haluros de alquilo, seguido de conversión en una base adecuada, por ejemplo, un hidróxido, por reacciones de intercambio aniónico.

Debe entenderse que en aquellos compuestos de fórmula I, en la que G es un metal, amonio o sulfonio como se ha mencionado anteriormente y como tal representa un catión, la carga negativa correspondiente está ampliamente deslocalizada a través de la unidad de O=C=C=O.

35 Los compuestos de fórmula I según la invención también incluyen hidratos, por ejemplo, hidratos que pueden formarse durante la formación de sales.

40 El grupo protector G está seleccionado para permitir su eliminación por uno o una combinación de procesos bioquímicos, químicos o físicos para proporcionar compuestos de fórmula I en la que G es H antes, durante o tras (preferentemente durante o tras) la aplicación al área tratada o plantas. Ejemplos de estos procesos incluyen escisión enzimática (por ejemplo, escisión enzimática de ésteres), hidrólisis química y fotólisis. Los compuestos que llevan tales grupos G pueden, en algunos casos, ofrecer cierta(s) ventaja(s), tales como: penetración mejorada de la cutícula de las plantas tratadas; elevada tolerancia de los cultivos; compatibilidad o estabilidad mejoradas en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, protectores de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas y/o insecticidas; y/o filtración reducida en tierras; en particular penetración mejorada de la cutícula de las plantas tratadas.

45 En el grupo protector G, preferentemente, X<sup>a</sup>, X<sup>b</sup>, X<sup>c</sup>, X<sup>d</sup>, X<sup>e</sup> y/o X<sup>f</sup> son oxígeno. Más preferentemente, todos de X<sup>a</sup>, X<sup>b</sup>, X<sup>c</sup>, X<sup>d</sup>, X<sup>e</sup> y X<sup>f</sup> son oxígeno.

Preferentemente, el grupo protector G es un grupo -C(X<sup>a</sup>)-R<sup>a</sup> o -C(X<sup>b</sup>)-X<sup>b</sup>-R<sup>b</sup>.

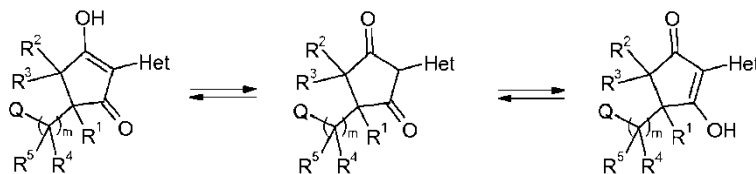
50 Más preferentemente, el grupo protector G es un grupo -C(X<sup>a</sup>)-R<sup>a</sup> o -C(X<sup>b</sup>)-X<sup>b</sup>-R<sup>b</sup>, en los que R<sup>a</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (más preferentemente, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, todavía más preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lo más preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como *terc*-butilo o isopropilo), R<sup>b</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (más preferentemente, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, todavía más preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), y los significados de X<sup>a</sup>, X<sup>b</sup> y X<sup>c</sup> son como se han definido anteriormente (más preferentemente, X<sup>a</sup>, X<sup>b</sup> y X<sup>c</sup> son oxígeno).

55 Se prefiere que G sea hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalinotérreo, en el que el hidrógeno es especialmente preferido.



Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas isoméricas. Si G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas tautómeras (un tautómero de diona y dos tautómeros de ceto-enol diferentes), como se muestra en el siguiente esquema:

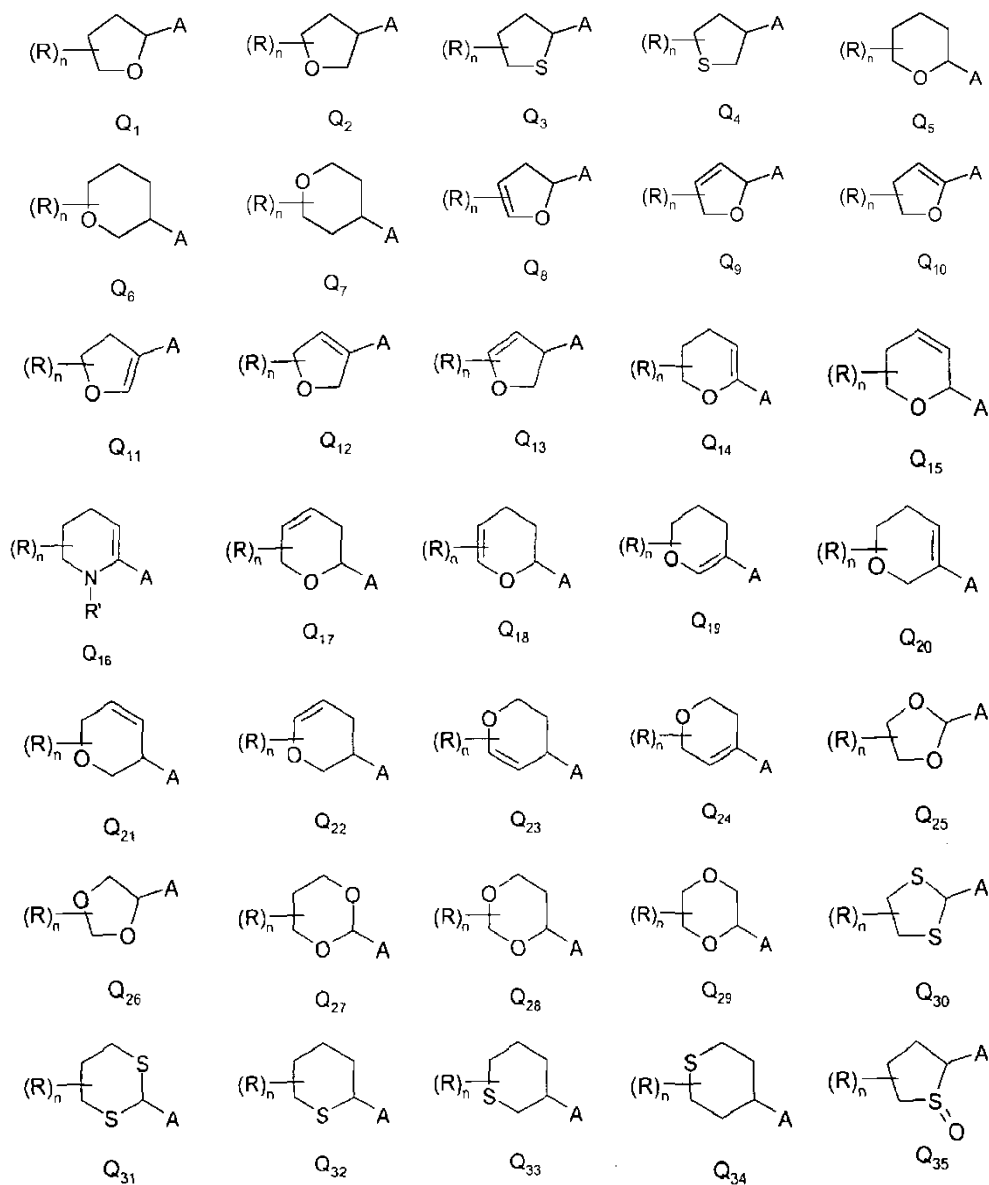
5

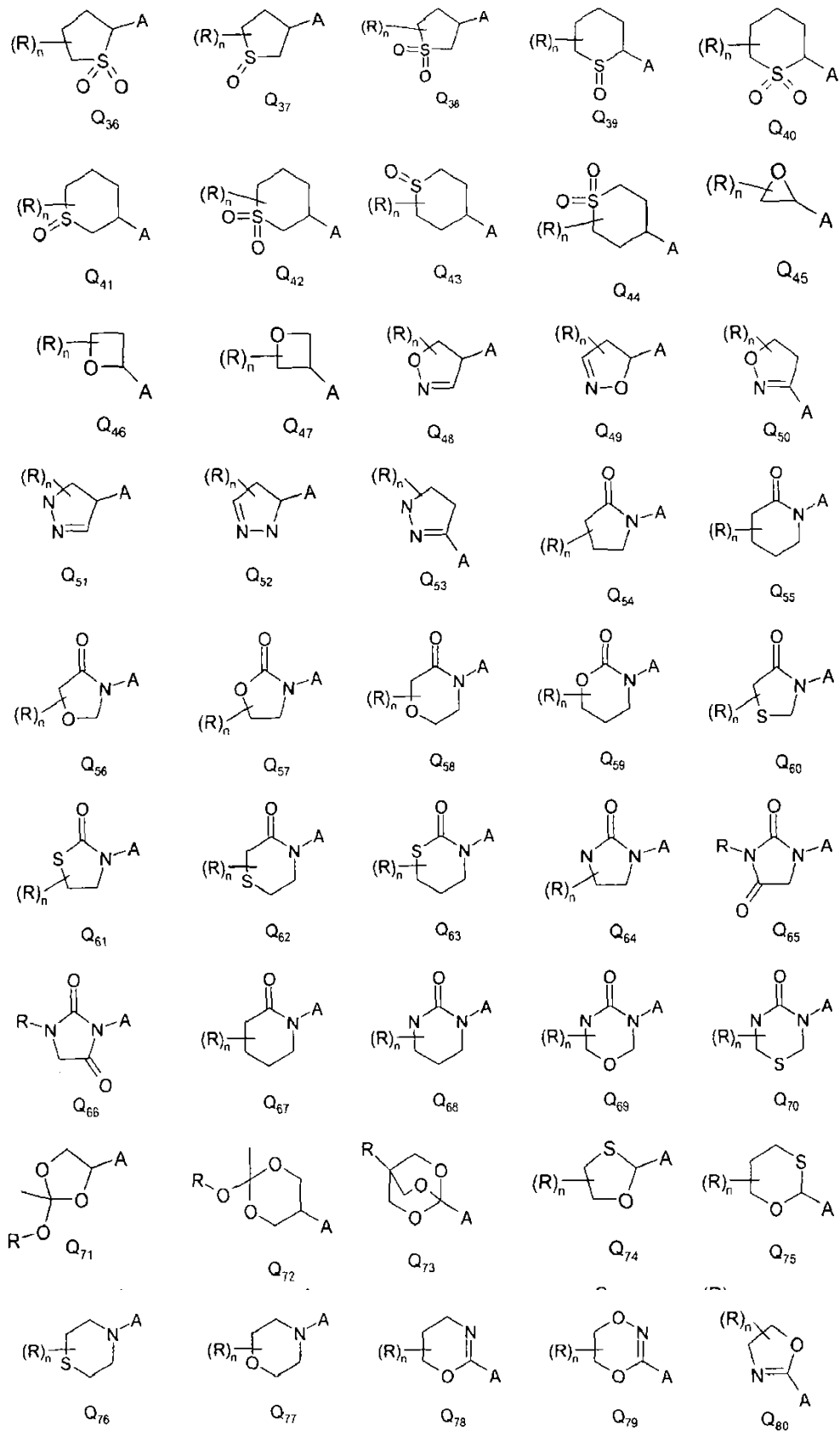


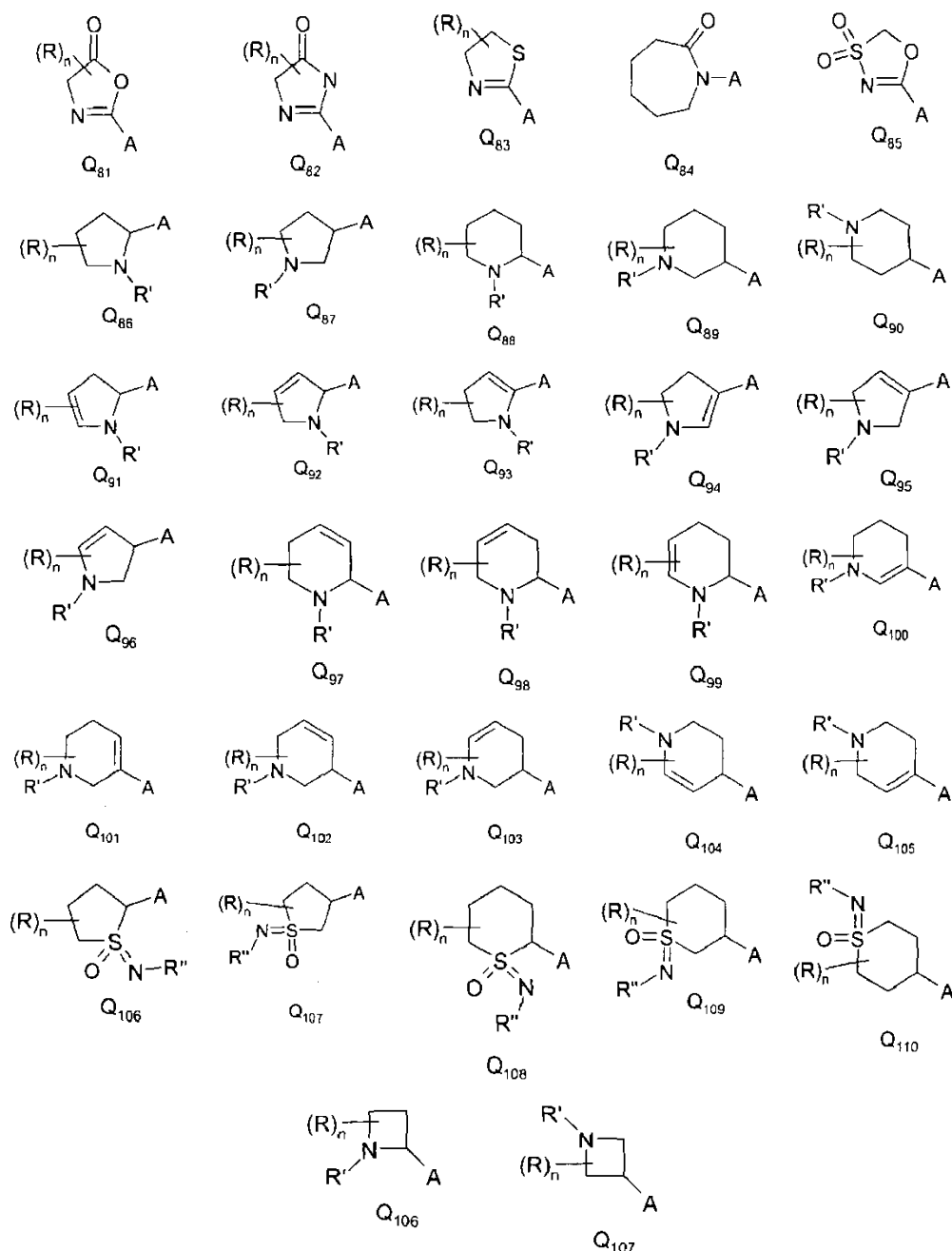
La presente invención cubre todos aquellos isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas las proporciones. Por tanto, cuando los sustituyentes contienen dobles enlaces, pueden existir isómeros *cis* y *trans*. Estos isómeros, también, están dentro del alcance de los compuestos reivindicados de fórmula I.

10 En un grupo preferido de compuestos de fórmula (I), R<sup>1</sup> es hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y, más preferentemente, R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo.

Anillos Q saturados o mono-insaturados preferidos son aquellos de fórmulas Q<sub>1</sub> a Q<sub>107</sub>:







en las que:

10 R es hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, ciano, nitro, fenilo, fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo;

15 R' es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonilo, dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonilo, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-sulfonilo, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-carbonilo, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aminocarbonilo, aril C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-alquilaminocarbonilo, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-sulfonilo, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-carbonilo, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-aminocarbonilo, heteroaril C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>-alquilaminocarbonilo;

20

R" es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonilo, dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo o haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo;

n es 0, 1, 2, 3 o 4; y

5 A indica la posición de unión al resto  $-(CR^4R^5)_m-$ .

Los grupos Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub>, Q<sub>6</sub>, Q<sub>7</sub>, Q<sub>25</sub>, Q<sub>26</sub>, Q<sub>27</sub>, Q<sub>28</sub>, Q<sub>29</sub>, Q<sub>86</sub>, Q<sub>87</sub>, Q<sub>88</sub>, Q<sub>89</sub>, Q<sub>90</sub> son más preferidos, y los grupos Q<sub>1</sub> a Q<sub>7</sub> son particularmente preferidos.

10 Preferentemente, R y R' son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y R" es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo.

Preferentemente, n es 0, 1 o 2. Más preferentemente, n es 0.

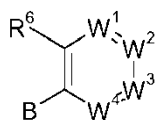
En otro grupo preferido de los compuestos de fórmula (I), Q es un heteroarilo de 5 o 6 miembros o es un heteroarilo de 5 o 6 miembros que está sustituido una a tres veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo.

15 Preferentemente, los heteroátomos en estos restos Q están seleccionados de 1 o 2 átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre.

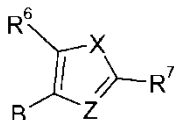
En particular, Q es tienilo, furilo, oxazolilo, isoxazolilo, benzofurilo, tiazolilo, oxazolilo, isotiazolilo, benzotienilo, benzoisotienilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo o bencisoxazolilo, en el que estos anillos están opcionalmente sustituidos una o dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo.

20 En particular, Q es piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo o quinoxalinilo, en el que estos anillos están opcionalmente sustituidos una o dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo.

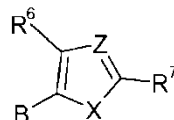
Het es un grupo seleccionado de las fórmulas Het<sub>1</sub> a Het<sub>12</sub>:



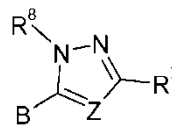
Het<sub>1</sub>



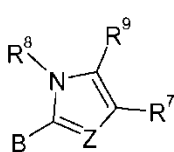
Het<sub>2</sub>



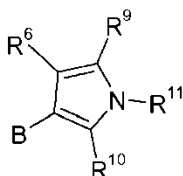
Het<sub>3</sub>



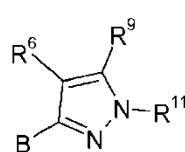
Het<sub>4</sub>



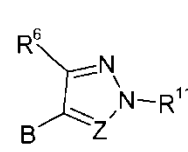
Het<sub>5</sub>



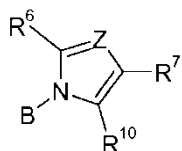
Het<sub>6</sub>



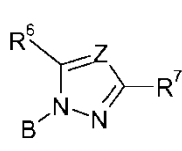
Het<sub>7</sub>



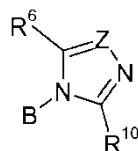
Het<sub>8</sub>



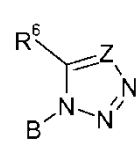
Het<sub>9</sub>



Het<sub>10</sub>



Het<sub>11</sub>



Het<sub>12</sub>

25

en las que:

B designa el punto de unión al resto de cetoenol;

W<sup>1</sup> es N o CR<sup>9</sup>;

$W^2$  y  $W^3$  son independientemente entre sí N o  $CR^7$ ;

$W^4$  es N o  $CR^{10}$ ;

con la condición de que al menos uno de  $W^1$ ,  $W^2$ ,  $W^3$  o  $W^4$  sea N;

X es O, S, o  $NR^{12}$ ;

5 Z es N o  $CR^{13}$ ;

en las que

10  $R^6$  es halógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , alqueno  $C_2-C_4$ , haloalqueno  $C_2-C_4$ , alquino  $C_2-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , haloalcoxi  $C_1-C_4$ , alquilitio  $C_1-C_4$ , alquil  $C_1-C_4$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_4$ -sulfonilo, nitro o ciano; preferentemente halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$  (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ ,  $BrCH_2$ ,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), vinilo, etinilo o metoxi; e incluso más preferentemente metilo o etilo;

15  $R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$  (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ ,  $BrCH_2$ ,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), alqueno  $C_2-C_6$ , haloalqueno  $C_2-C_6$ , alquino  $C_2-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , cicloalqueno  $C_5-C_6$ , halógeno, alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ -alquilo  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , o heteroarilo opcionalmente sustituido en el que los sustituyentes opcionales están seleccionados de halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$  (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ ,  $BrCH_2$ ,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), haloalcoxi  $C_1-C_2$ , ciano o nitro; o fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$  (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ ,  $BrCH_2$ ,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano;

20  $R^8$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , alqueno  $C_2-C_3$ , alquino  $C_2-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_4$  (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ ,  $BrCH_2$ ,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), o haloalqueno  $C_2-C_3$ ; preferentemente metilo o etilo;

$R^9$  es hidrógeno, metilo, halometilo (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$  o  $BrCH_2$ ), o halógeno; preferentemente hidrógeno;

25  $R^{10}$  es hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$  (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ ,  $BrCH_2$ ,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), alqueno  $C_2-C_4$ , haloalqueno  $C_2-C_4$ , alquino  $C_2-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , haloalcoxi  $C_1-C_4$ , alquilitio  $C_1-C_4$ , alquil  $C_1-C_4$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_4$ -sulfonilo o ciano; preferentemente hidrógeno, halógeno, metilo o etilo;

30  $R^{11}$  es hidrógeno, metilo, etilo, halometilo (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$  o  $BrCH_2$ ), haloetilo (por ejemplo,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), arilo opcionalmente sustituido (por ejemplo, fenilo opcionalmente sustituido) o heteroarilo opcionalmente sustituido; preferentemente arilo opcionalmente sustituido (por ejemplo, fenilo opcionalmente sustituido) o heteroarilo opcionalmente sustituido en el que los sustituyentes opcionales están seleccionados de halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$  (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ ,  $BrCH_2$ ,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), haloalcoxi  $C_1-C_2$ , ciano o nitro; incluso más preferentemente fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$  (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ ,  $BrCH_2$ ,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano;

35  $R^{12}$  es hidrógeno, metilo, etilo o halometilo (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$  o  $BrCH_2$ ); y

$R^{13}$  es hidrógeno, metilo, etilo, halometilo (por ejemplo,  $CF_3$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_2H$ ,  $CCl_2H$ ,  $FCH_2$ ,  $CICH_2$ , o  $BrCH_2$ ), haloetilo (por ejemplo,  $CH_3CHF$ ,  $CF_3CH_2$  o  $CHF_2CH_2$ ), halógeno, ciano o nitro; preferentemente hidrógeno.

40 Más preferentemente, Het es un grupo de fórmula  $Het_2$ , en la que X es S y Z es N y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han definido anteriormente. Preferentemente, en esta realización,  $R^6$  es metilo o etilo. Preferentemente, en esta realización,  $R^7$  es fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano; más preferentemente,  $R^7$  es fenilo sustituido una vez, dos veces o tres veces (por ejemplo, una vez) con halógeno (por ejemplo, cloro); incluso más preferentemente,  $R^7$  es 4-clorofenilo.

45 También es más preferido que Het sea un grupo de fórmula  $Het_{10}$ , en la que Z es  $CR^{13}$  y  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^{13}$  son como se han definido anteriormente. Preferentemente, en esta realización,  $R^{13}$  es hidrógeno o metilo; más preferentemente hidrógeno. Preferentemente, en esta realización,  $R^6$  es metilo o etilo. Preferentemente, en esta realización,  $R^7$  es fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano; más preferentemente,  $R^7$  es fenilo sustituido una vez, dos veces o tres veces (por ejemplo, una vez) con halógeno (por ejemplo, cloro); incluso más preferentemente,  $R^7$  es 4-clorofenilo.

50 También se prefiere que Het sea un grupo de fórmula  $Het_2$ , en la que X es S y Z es  $CR^{13}$  y  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^{13}$  son como se han definido anteriormente. Preferentemente, en esta realización,  $R^{13}$  es hidrógeno. Preferentemente, en esta realización,  $R^6$  es metilo o etilo. Preferentemente, en esta realización,  $R^7$  es fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano.

También se prefiere que Het sea un grupo de fórmula Het<sub>1</sub>, en la que W<sup>1</sup> es CR<sup>9</sup>, W<sup>2</sup> es N, W<sup>3</sup> es CR<sup>7</sup>, W<sup>4</sup> es N, y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>9</sup> son como se han definido anteriormente. Preferentemente, en esta realización, R<sup>9</sup> es hidrógeno. Preferentemente, en esta realización, R<sup>6</sup> es metilo o etilo. Preferentemente, en esta realización, R<sup>7</sup> es fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o ciano.

5

En un grupo de compuestos preferidos de fórmula I,

R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;

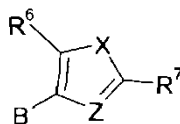
R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente hidrógeno o metilo;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o metilo; y

10 Q es piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo o quinoxalinilo, en el que estos anillos están opcionalmente sustituidos una o dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo; o Q es tienilo, furilo, oxazolilo, isoxazolilo, benzofurilo, tiazolilo, oxazolilo, isotiazolilo, benzotienilo, benzoisotienilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo o bencisoxazolilo, en el que estos anillos están opcionalmente sustituidos una o dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo; y

15 m es 1;

Het es un grupo Het<sub>2</sub>

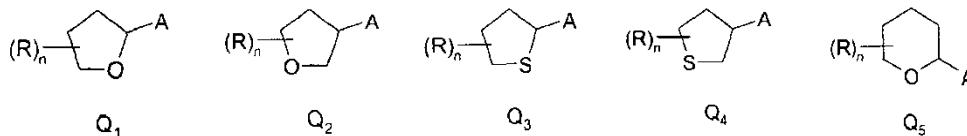


Het<sub>2</sub>

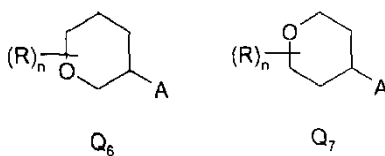
en la que X es S, Z es N, R<sup>6</sup> es metilo o etilo, R<sup>7</sup> es 4-clorofenilo o 4-bromofenilo, y B designa el punto de unión al resto de cetoenol; y

20 G es hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalinotérreo. Dentro de este grupo de compuestos preferidos de fórmula I, un grupo particularmente preferido de compuestos de fórmula I son aquellos en la que R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> y G son hidrógeno y Q, Het y m son como se han definido.

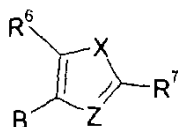
En un grupo particularmente preferido de los compuestos de fórmula I, R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> son hidrógeno y G es hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, m es 1, Q es un grupo seleccionado de



25

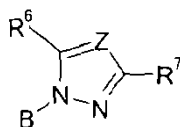


en las que n es 0 y A designa el punto de unión al resto -(CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>)<sub>m</sub>, o Q es piridilo, y Het es un grupo de fórmula



Het<sub>2</sub>

en la que X es S, Z es N, R<sup>6</sup> es metilo o etilo, R<sup>7</sup> es fenilo sustituido con halógeno, y B designa el punto de unión al resto de cetoenol, o Het es un grupo de fórmula

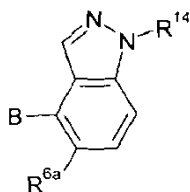


Het<sub>10</sub> ,

5 en la que Z es CH o C-CH<sub>3</sub>, R<sup>6</sup> es metilo o etilo, R<sup>7</sup> es fenilo sustituido con halógeno, y B designa el punto de unión al resto de cetoenol.

Incluso más preferentemente, Q es un grupo de fórmula Q<sup>7</sup> o piridin-2-ilo, y Het es un grupo de fórmula Het<sub>2</sub> o Het<sub>10</sub>, en la que R<sup>7</sup> es 4-clorofenilo.

En una realización adecuada alternativa, Het es un grupo de fórmula Het<sub>13</sub>:



Het<sub>13</sub> ,

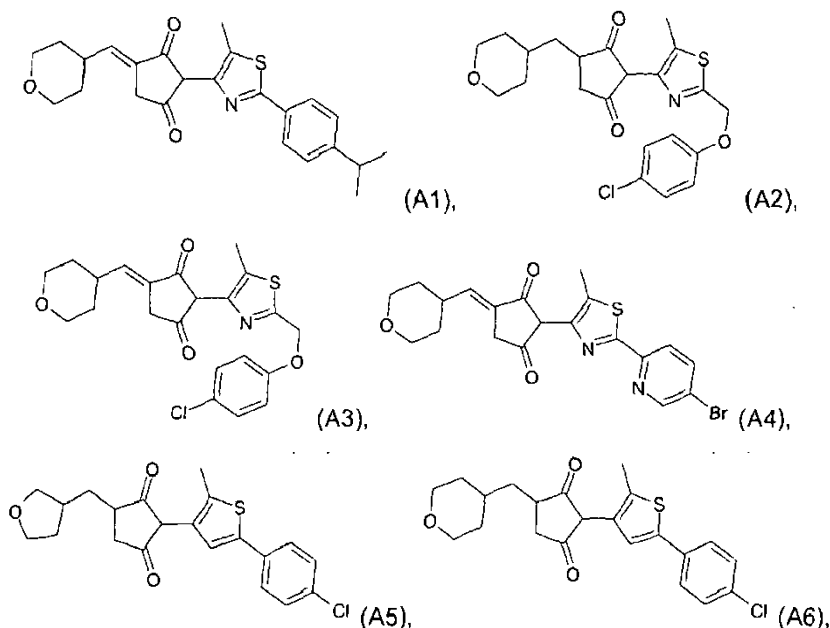
10 en la que:

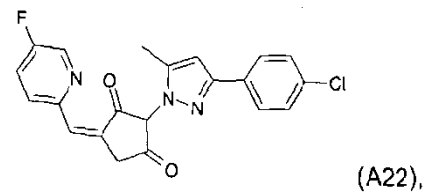
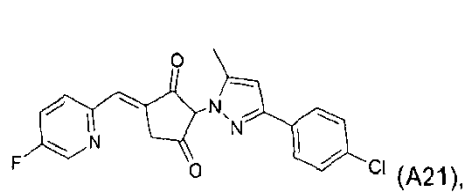
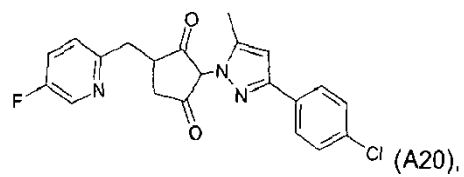
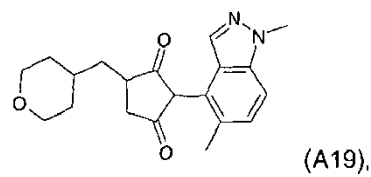
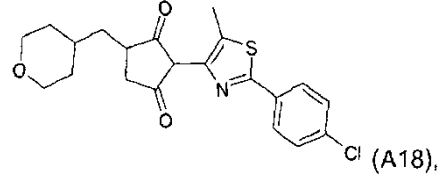
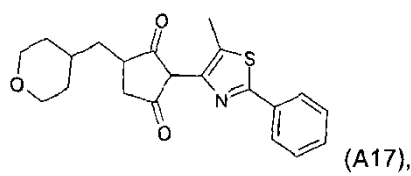
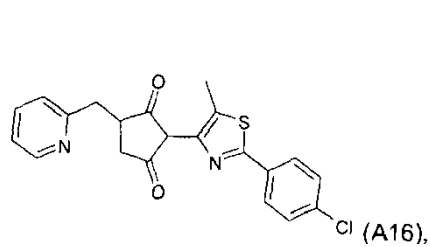
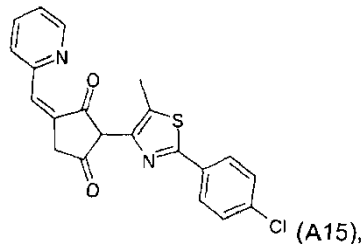
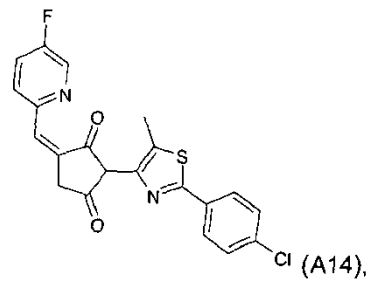
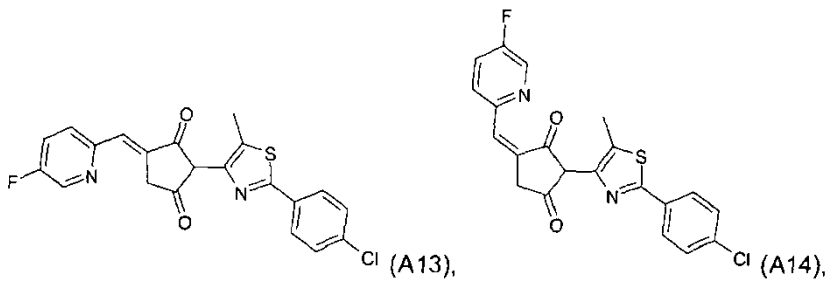
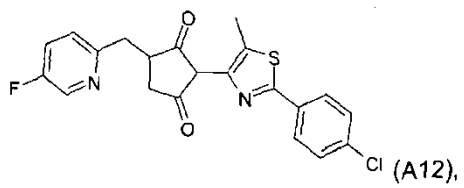
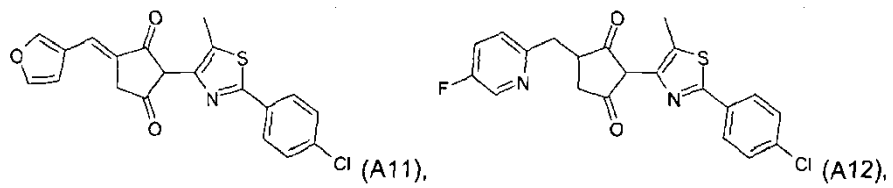
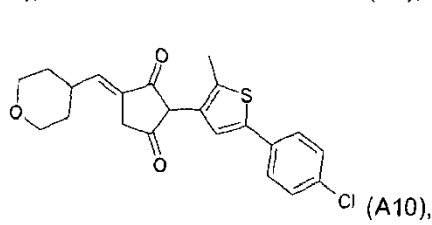
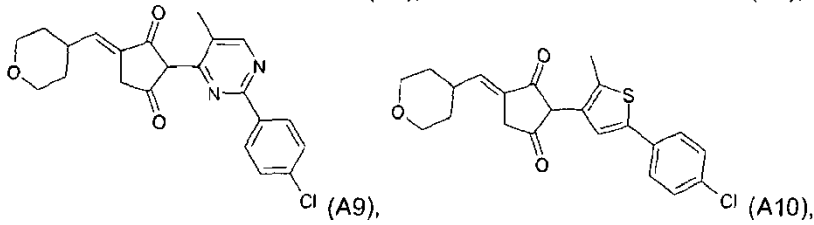
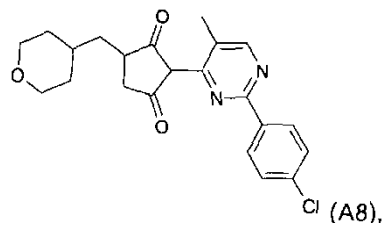
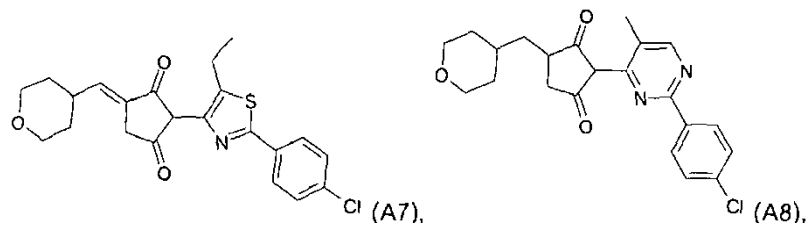
B designa el punto de unión al resto de cetoenol;

R<sup>6a</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, vinilo, etinilo o metoxi; preferentemente metilo o etilo; y

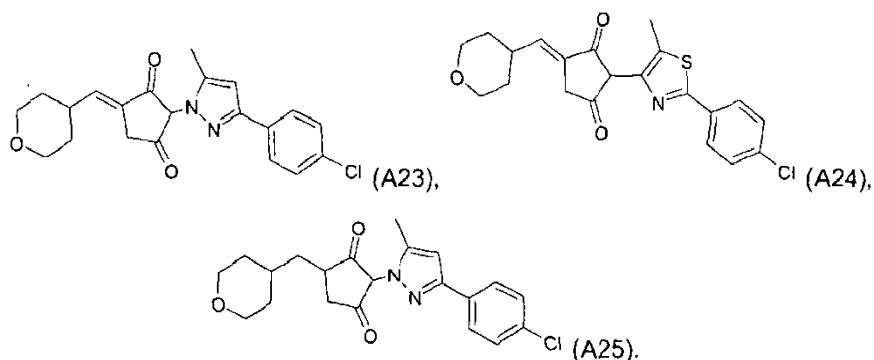
R<sup>14</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15 Preferentemente, el compuesto de fórmula I es uno de los compuestos A1 a A25 como se muestran a continuación, o una sal agrícola o agronómicamente aceptable del mismo (por ejemplo, metal o sal de amonio agrícolamente aceptable, por ejemplo, una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de los mismos):



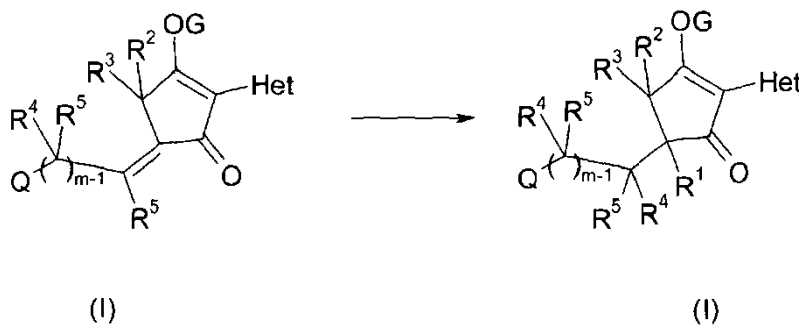






Más preferentemente, el compuesto de fórmula I es uno de los compuestos A7, A12, A16, A17, A18, A20, A23, A24 o A25 como se muestra anteriormente, o una sal agrícola o agronómicamente aceptable del mismo (por ejemplo, metal o sal de amonio agrícolamente aceptable, por ejemplo, una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de los mismos).

Ciertos compuestos de fórmula (I) son alquenos, y como tales, experimentan reacciones adicionales típicas de los alquenos dando compuestos adicionales de fórmula (I) según procedimientos conocidos. Ejemplos de tal reacción incluyen, pero no se limitan a, halogenación o hidrogenación



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> forman un enlace

Los compuestos de fórmula (I) en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> forman un enlace y R<sup>5</sup> es halógeno (preferentemente cloruro o bromuro) o R<sup>5</sup> es sulfonato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (preferentemente mesilato) o sulfonato de haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (preferentemente triflato) o un arilsulfonato (preferible tosilato) pueden experimentar una reacción de acoplamiento cruzado con un componente de acoplamiento adecuado en condiciones descritas en la bibliografía para Suzuki-Miyaura, Sonogashira y reacciones de acoplamiento cruzado relacionadas dando compuestos adicionales de fórmula (I) (véanse, por ejemplo, O'Brien, C. J. y Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 2768-2813; Suzuki, A. *Journal of Organometallic Chemistry* (2002), 653, 83; Miyaura N. y Suzuki, A. *Chem. Rev.* (1995), 95, 2457-2483).

Aquellos expertos en la materia apreciarán que los compuestos de fórmula (I) pueden contener un resto heteroaromático que lleva uno o más sustituyentes capaces de transformarse en sustituyentes alternativos bajo condiciones conocidas, y que estos compuestos pueden ellos mismos servir de productos intermedios en la preparación de compuestos adicionales de fórmula (I).

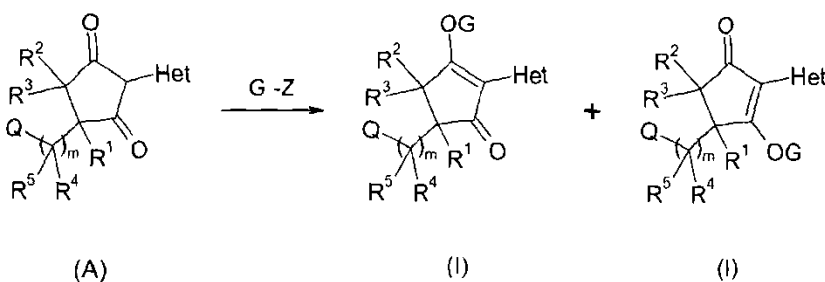
Pueden prepararse compuestos adicionales de fórmula (I) reduciendo selectivamente los compuestos de fórmula (I) en la que Q es un anillo heteroaromático, preferiblemente furano o pirrol, en presencia de un catalizador adecuado, y en un disolvente adecuado.



Por ejemplo, los compuestos de fórmula (I) en la que  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  o  $R^{10}$  es alqueno o alquino pueden reducirse a los compuestos de fórmula (I) en la que  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  o  $R^{10}$  es alquilo bajo condiciones conocidas y los compuestos de fórmula (I) en la que  $R^7$  es halógeno, preferentemente bromuro o yodo, pueden experimentar una reacción de acoplamiento cruzado con un componente de acoplamiento adecuado en condiciones descritas en la bibliografía para Suzuki-Miyaura, Sonogashira y reacciones de acoplamiento cruzado relacionadas dando compuestos adicionales de fórmula (I) (véanse, por ejemplo, O'Brien, C. J. y Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 2768-2813; Suzuki, A. *Journal of Organometallic Chemistry* (2002), 653, 83; Miyaura N. y Suzuki, A. *Chem. Rev.* (1995), 95, 2457-2483).

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

Pueden formarse compuestos isoméricos de fórmula (I). Por ejemplo, los compuestos de fórmula (A) pueden dar lugar a dos compuestos isoméricos de fórmula (I), o a mezclas isoméricas de compuestos de fórmula (I). La presente invención cubre tanto compuestos isoméricos de fórmula (I), junto con mezclas de estos compuestos en cualquier relación.



La O-alkilación de 1,3-dionas cíclicas es conocida; métodos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento US4436666. Se ha informado de procedimientos alternativos por Pizzorno, M. T. y Albonico, S. M. *Chem. Ind.* (London) (1972), 425; Born, H. et al. *J. Chem. Soc.* (1953), 1779; Constantino, M. G. et al. *Synth. Commun.* (1992), 22 (19), 2859; Tian, Y. et al. *Synth. Commun.* (1997), 27 (9), 1577; Chandra Roy, S. et al., *Chem. Lett.* (2006), 35 (1), 16; Zubaidha, P. K. et al. *Tetrahedron Lett.* (2004), 45, 7187 y por Zwanenburg, B. et al. *Tetrahedron* (2005), 45 (22), 7109.

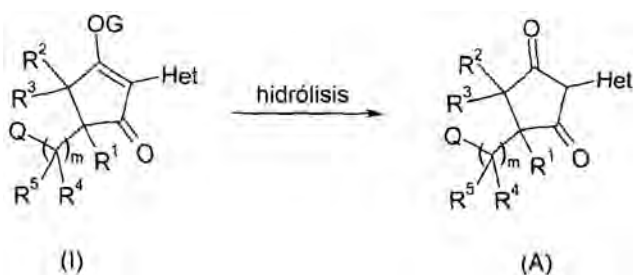
La acilación de 1,3-dionas cíclicas puede efectuarse mediante procedimientos similares a aquellos descritos, por ejemplo, en los documentos US4551547, US4175135, US4422870, US4659372 y US4436666. Normalmente, las dionas de fórmula (A) pueden tratarse con el agente acilante en presencia de al menos un equivalente de una base adecuada, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado. La base puede ser inorgánica, tal como un carbonato o hidróxido de metal alcalino, o un hidruro metálico, o una base orgánica tal como una amina terciaria o alcóxido metálico. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato sódico, hidróxido sódico o potásico, hidruro de sodio, y bases orgánicas adecuadas incluyen trialkilaminas, tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas o otras bases de amina tales como 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los disolventes adecuados para esta reacción están seleccionados para ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahydrofurano y 1,2-dimetoxietano, y disolventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo. Ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, pueden emplearse satisfactoriamente tanto como base como disolvente. Para los casos en los que el agente acilante

es un ácido carboxílico, la acilación se efectúa preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N,N'*-carbodiimidazol, y opcionalmente una base tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, por Zhang, W. y Pugh, G. *Tetrahedron Lett.* (1999), 40 (43), 7595 e Isobe, T. y Ishikawa, T. *J. Org. Chem.* (1999), 64 (19) 6984.

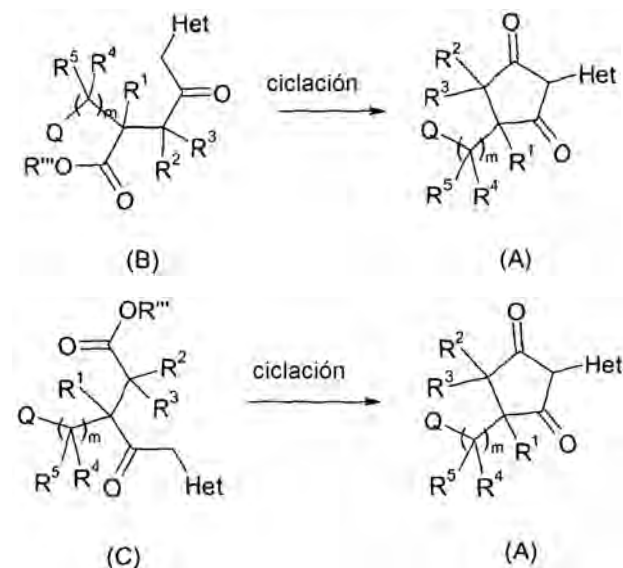
La fosforilación de 1,3-dionas cíclicas puede efectuarse usando un haluro de fosforilo o haluro de tiofosforilo y una base mediante procedimientos análogos a aquellos descritos en el documento US4409153.

La sulfonilación de compuestos de fórmula (A) pueden lograrse usando un haluro de alquil o de arilsulfonilo, preferentemente en presencia de al menos un equivalente de base, por ejemplo, mediante el procedimiento de Kowalski, C. J. y Fields, K. W. *J. Org. Chem.* (1981), 46, 197.

Los compuestos de fórmula (A) pueden prepararse a partir de los compuestos de fórmula (I) mediante hidrólisis, preferentemente en presencia de un catalizador de ácido tal como ácido clorhídrico y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano o acetona, preferentemente entre 25 °C y 150 °C, bajo calentamiento convencional o bajo irradiación con microondas.



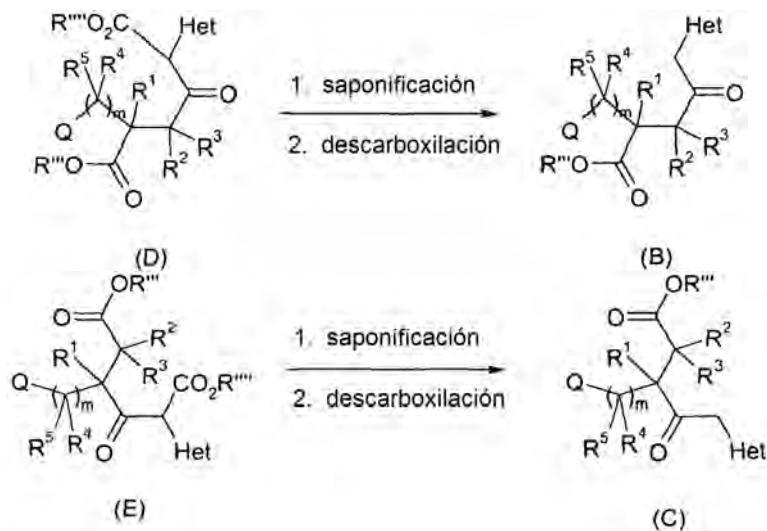
En otro enfoque, los compuestos de fórmula (A) pueden prepararse por el ciclado de un compuesto de fórmula (B) o un compuesto de fórmula (C), en las que  $R'''$  es hidrógeno o un grupo alquilo, preferentemente en presencia de un ácido o base, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, por métodos análogos a aquellos descritos por T. N. Wheeler, documento US4209532. Los compuestos de fórmula (B) o los compuestos de fórmula (C) en las que  $R'''$  es hidrógeno puede ciclarse en condiciones ácidas, preferentemente en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano.



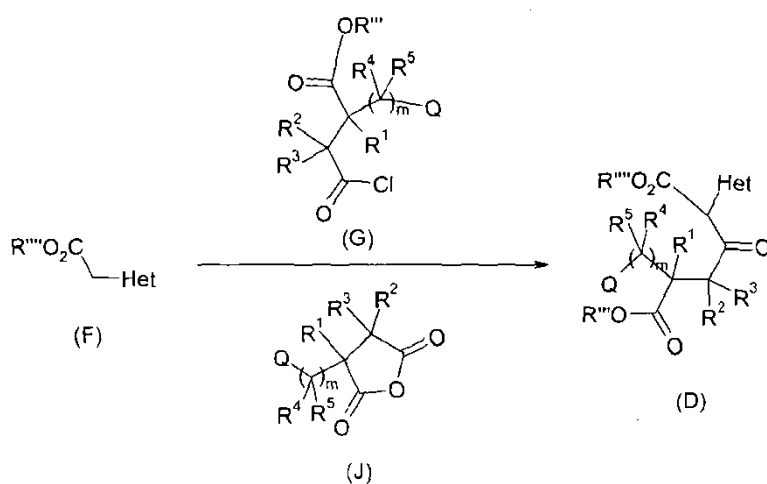
Los compuestos de fórmula (B) o los compuestos de fórmula (C), en las que  $R'''$  es alquilo (preferentemente metilo o etilo), pueden ciclarse bajo condiciones ácidas o bajas, preferentemente en presencia de al menos un equivalente de una base fuerte tal como *tert*-butóxido de potasio, diisopropilamida de litio o hidruro de sodio, y en un disolvente tal como tetrahidrofurano, tolueno, sulfóxido de dimetilo o *N,N*-dimetilformamida.

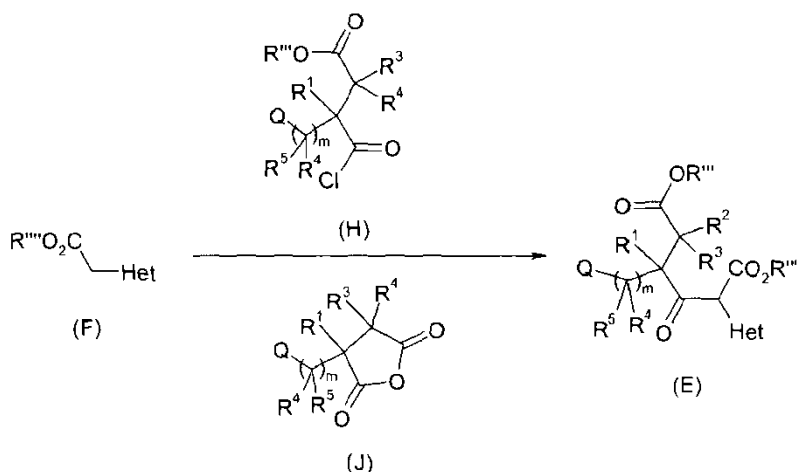
Los compuestos de fórmula (B) y los compuestos de fórmula (C), en las que  $R'''$  es H, puede esterificarse a, respectivamente, los compuestos de fórmula (B) y los compuestos de fórmula (C), en las que  $R'''$  es alquilo, bajo condiciones estándar, por ejemplo, calentando con un alcohol alquílico, ROH, en presencia de un catalizador de ácido.

Los compuestos de fórmula (B) y los compuestos de fórmula (C), en las que R<sup>'''</sup> es H, puede prepararse, respectivamente, por saponificación de compuestos de fórmula (D) y los compuestos de fórmula (E), en las que R<sup>'''</sup> es alquilo (preferentemente metilo o etilo), bajo condiciones estándar, seguido de acidificación de la mezcla de reacción para efectuar la descarboxilación, por procesos similares a aquellos descritos, por ejemplo, por T. N. Wheeler, documento US4209532.



Los compuestos de fórmula (D) y los compuestos de fórmula (E), en las que R<sup>'''</sup> es alquilo, pueden prepararse tratando, respectivamente, los compuestos de fórmula (F) con cloruros de ácido carboxílico adecuados de fórmula (G) o cloruros de ácido carboxílico adecuados de fórmula (H) en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen *tert*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio, y la reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura de entre -80 °C y 30 °C. Alternativamente, los compuestos de fórmula (D) y los compuestos de fórmula (E), en las que R<sup>'''</sup> es H, pueden prepararse tratando un compuesto de fórmula (F) con una base adecuada (tal como *tert*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio) en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura adecuada (entre -80 °C y 30 °C) y haciendo reaccionar el anión resultante con un anhídrido adecuado de fórmula (J):





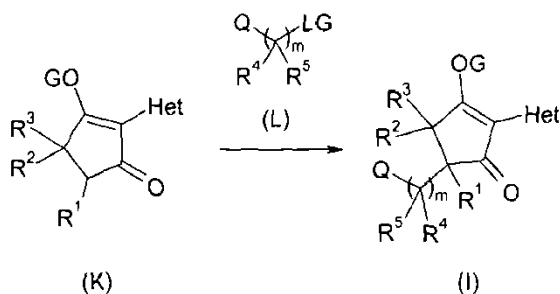
Los compuestos de fórmula (F) son compuestos conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

Los compuestos de fórmula (J) pueden prepararse, por ejemplo, por métodos análogos a aquellos descritos por Ballini, R. et al. *Synthesis* (2002), (5), 681-685; Bergmeier, S. C. e Ismail, K. A. *Synthesis* (2000), (10), 1369-1371; Groutas, W. C. et al. *J. Med. Chem.* (1989), 32 (7), 1607-11 y Bernhard, K. y Lincke, H. *Helv. Chim. Acta* (1946), 29, 1457-1466. Los compuestos de fórmula (G) o los compuestos de fórmula (H) pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula (J) mediante tratamiento con un alcohol alquílico,  $R'''-OH$ , en presencia de una base, tal como dimetilaminopiridina o un alcóxido de metal alcalino (véanse, por ejemplo, Buser, S. y Vasella, A. *Helv. Chim. Acta*, (2005), 88, 3151 y M. Hart et al. *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2004), 14, 1969), seguido de tratamiento del ácido resultante con un reactivo de cloración tal como cloruro de oxalilo o cloruro de tionilo bajo condiciones conocidas (véanse, por ejemplo, Santelli-Rouvier. C. *Tetrahedron Lett.* (1984), 25 (39), 4371; Walba D. y Wand, M. *Tetrahedron Lett.* (1982), 23 (48), 4995; Cason, J. *Org. Synth. Coll. Vol. III*, (169), 1955).



Los compuestos de fórmula (G) y los compuestos de fórmula (H) pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos. Por ejemplo, métodos análogos para obtener los compuestos de fórmula (G) y los compuestos de fórmula (H) se describen por Bergmeier, S. C. e Ismail, K. A. *Synthesis* (2000), (10), 1369-1371.

En un enfoque adicional, los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse tratando compuestos de fórmula (K) con compuestos de fórmula (L) en la que LG es un grupo saliente tal como halógeno (preferentemente yoduro, bromuro o cloruro) o un alcohol activado (preferentemente mesilato o tosilato) en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de sodio, *tert*-butóxido de potasio y la reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano) a una temperatura entre  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

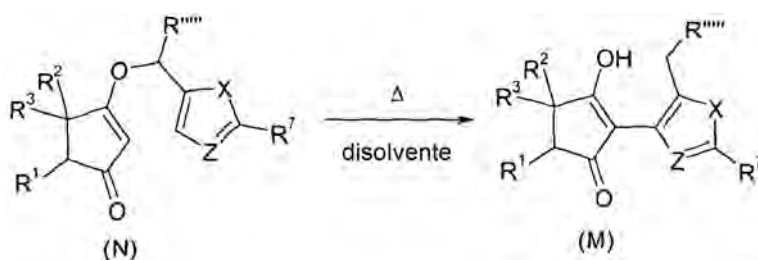


Los compuestos de fórmula (L) son conocidos, o pueden prepararse compuestos conocidos por métodos conocidos (véanse, por ejemplo: documento WO2006016178; Ueno, H. et al. *J. Med. Chem.* (2005), 48(10), 3586-3604; Kanoh, S. et al. *Tetrahedron* (2002), 58(35), 7049-7064; Strachan, J.-P. et al. *J. Org. Chem.* (2006), 71 (26), 9909-9911).

Los compuestos de fórmula (K) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos (véanse, por ejemplo, Song, Y. S. S. et al. *Tetrahedron Lett.* (2005), 46 (46), 5987-5990 y el documento WO09030450)

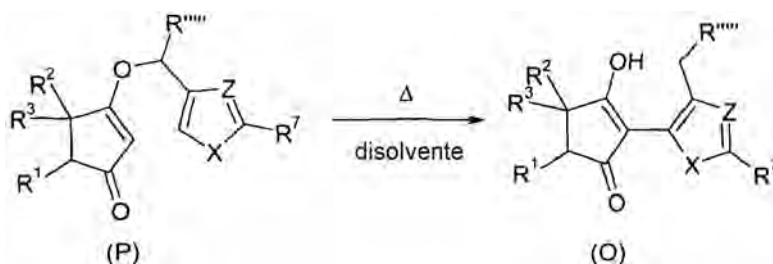
- 5 Alternativamente, los compuestos de fórmula (K), en la que G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, pueden prepararse por alquilación de compuestos de fórmula (K), en la que G es hidrógeno, bajo condiciones conocidas. Los compuestos de fórmula (K), en la que G es hidrógeno, son conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos (véase, por ejemplo, el documento DE10118310).

- 10 Alternativamente, en otro enfoque a los compuestos de fórmula (K), los compuestos de fórmula (M), que son compuestos de fórmula (K) en la que G es hidrógeno y Het es (Het<sub>2</sub>) cuando R<sup>6</sup> es CH<sub>2</sub>R<sup>''''</sup> y R<sup>''''</sup> es hidrógeno o metilo, pueden prepararse por transposición térmica de los compuestos de fórmula (AN), opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado y opcionalmente bajo irradiación con microondas.

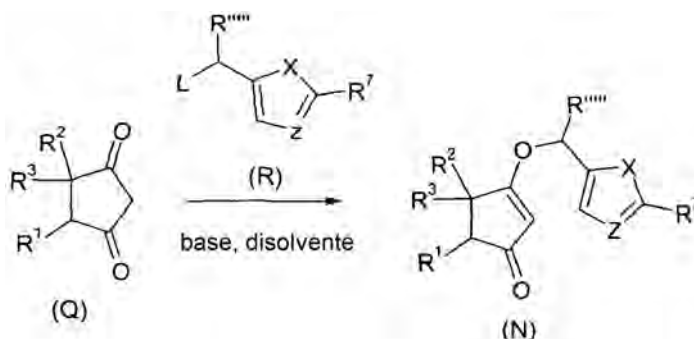


- 15 Preferentemente, la transposición se efectúa calentando los compuestos de fórmula (AN) a temperaturas de entre 120-300 °C, opcionalmente en un disolvente adecuado tal como 1,2-dimetoxietano, éter metílico de dietilenglicol, triglima, tetraglima, xileno, mesitileno o Dowtherm®, y opcionalmente bajo irradiación con microondas.

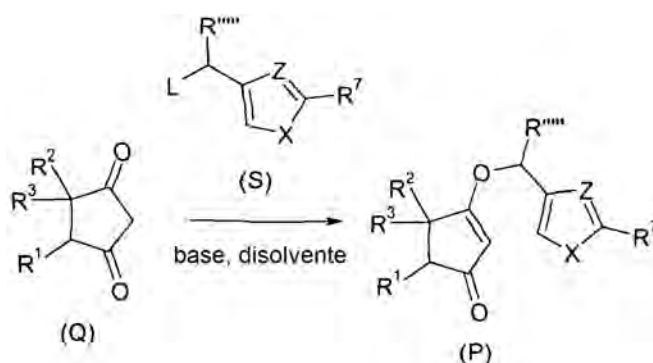
Similarmente, los compuestos de fórmula (O), que son compuestos de fórmula (K) en la que G es hidrógeno y Het es (Het<sub>3</sub>) cuando R<sup>6</sup> es CH<sub>2</sub>R<sup>''''</sup> y R<sup>''''</sup> es hidrógeno o metilo, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (P) usando métodos similares.



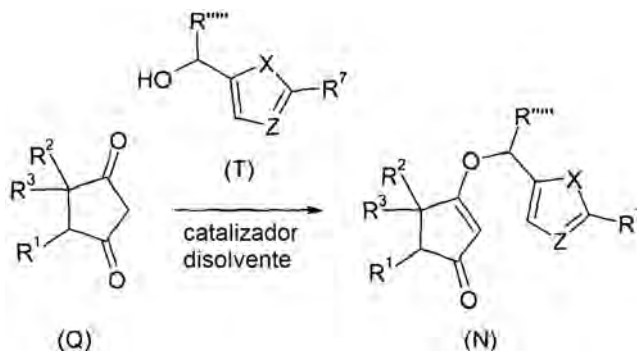
- 20 Los compuestos de fórmula (N) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (Q) por alquilación con compuestos de fórmula (R), en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o arilo, opcionalmente en presencia de una base adecuada y opcionalmente en un disolvente adecuado como se ha descrito anteriormente para la alquilación de compuestos de fórmula (A)



- 25 Similarmente, los compuestos de fórmula (P) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (Q) por alquilación con compuestos de fórmula (S), en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o arilo, bajo condiciones similares.

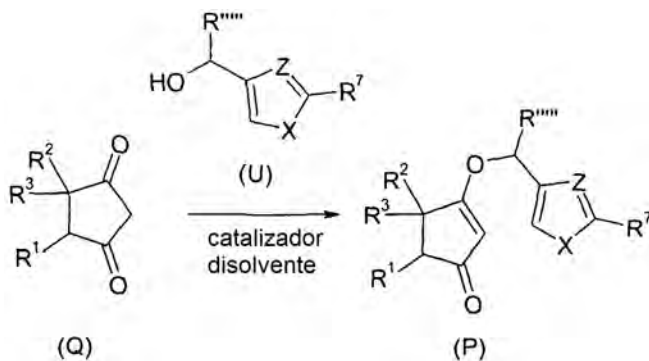


5 En un enfoque alternativo, los compuestos de fórmula (N) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (Q) por condensación con alcoholes de fórmula (T), opcionalmente en presencia de un catalizador de ácido adecuado tal como ácido *p*-toluenosulfónico, o un catalizador de ácido de Lewis, por ejemplo, trifluorometanosulfonato de iterbio (III), trifluorometanosulfonato de lantano (III), tetracloroaurato (III) de sodio dihidratado, cloruro de titanio (IV), cloruro de indio (III) o cloruro de aluminio, y opcionalmente en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados están seleccionados para ser compatibles con los reactivos usados, e incluyen, por ejemplo, tolueno, etanol o acetonitrilo. Se han descrito enfoques similares por, por ejemplo, M. Curini; F. Epifano, S. Genovese, *Tetrahedron Lett.* (2006), 47, 4697-700; A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, *Green Chemistry* (2003), 5, 64-7.

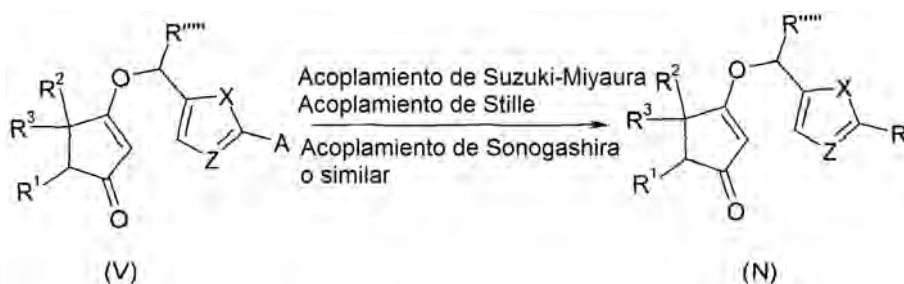


10 Alternativamente, la condensación puede efectuarse en presencia de agentes de acoplamiento adecuados tales como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, N,N'-diciclohexilcarbodiimida, 1,(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y N,N-carbodiimidazol y una base adecuada tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, acetonitrilo o diclorometano, o en presencia de una triarilfosfina (tal como trifenilfosfina) y un azidodicarboxilato de dialquilo (preferentemente azidodicarboxilato de dietilo o azidodicarboxilato de diisopropilo) y en un disolvente adecuado tal como éter dietílico, tetrahidrofurano o 1,4-dioxano como se describe, por ejemplo, por O. Mitsunobu, *Synthesis* (1981), 1, 1-28.

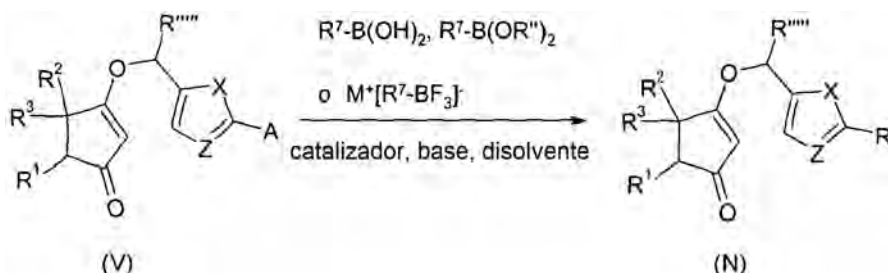
Usando procesos similares, los compuestos de fórmula (P) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (Q) con compuestos de fórmula (U).



20 Pueden prepararse compuestos adicionales de fórmula (N), en la que  $R^7$  es un resto aromático o heteroaromático, o es un grupo alquilo, alqueno o alquino, mediante la reacción de compuestos de fórmula (V), en la que A es un átomo o grupo adecuado para someterse a reacciones de acoplamiento cruzado (por ejemplo, A es cloro, bromo o yodo, o un haloalquilsulfonato tal como trifluorometanosulfonato), y  $R^{VIII}$  es como se define para el compuesto de fórmula (O), con un componente de acoplamiento adecuado en condiciones descritas en la bibliografía para reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille y relacionadas.



Por ejemplo, los compuestos de fórmula (V) pueden tratarse con ácidos aril-, heteroaril-, alquil-, alquenil- o alquilborónicos,  $R^7\text{-B(OH)}_2$ , ésteres de boronato,  $R^7\text{-B(OR}'')_2$ , en la que  $R''''$  es alquilo  $C_1\text{-}C_6$  o  $R^7\text{-B(OR}'')_2$  representa ésteres de boronato cíclicos derivados de un diol  $C_1\text{-}C_6$  (especialmente se prefieren ésteres de boronato cíclicos derivados de pinacol), o sales de aril-, heteroaril-, alquil-, alquenil- y alquiltrifluoroborato de metal (especialmente potasio),  $M^+[\text{R}^7\text{-BF}_3]^-$  en presencia de un catalizador de paladio adecuado, un ligando adecuado y una base adecuada en presencia de un disolvente adecuado, bajo condiciones de Suzuki-Miyaura (véanse, por ejemplo, K. Billingsley y S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, 3358-3366; H. Stefani, R. Cella y A. Vieira, *Tetrahedron* (2007), 63, 3623-3658; N. Kudo, M. Perseghini y G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), 45, 1282-1284; A. Roglans, A. Pla-Quintana y M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.* (2006), 106, 4622-4643; J-H Li, Q-M Zhu y Y-X Xie, *Tetrahedron* (2006), 10888-10895; S. Nolan et al., *J. Org. Chem.* (2006), 71, 685-692; M. Lysén y K. Köhler, *Synthesis* (2006), 4, 692-698; K. Anderson y S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005), 44, 6173-6177; Y. Wang y D. Sauer, *Org. Lett.* (2004), 6 (16), 2793-2796; I. Kondolff, H. Doucet y M. Santelli, *Tetrahedron*, (2004), 60, 3813-3818; F. Bellina, A. Carpita y R. Rossi, *Synthesis* (2004), 15, 2419-2440; H. Stefani, G. Molander, C-S Yun, M. Ribagorda y B. Biolatto, *J. Org. Chem.* (2003), 68, 5534-5539; A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry* (2002), 653, 83; G. Molander y C-S Yun, *Tetrahedron* (2002), 58, 1465-1470; G. Zou, Y. K. Reddy y J. Falck, *Tetrahedron Lett.* (2001), 42, 4213-7215; S. Darses, G. Michaud y J-P, Genêt, *Eur. J. Org. Chem.* (1999), 1877-1883).

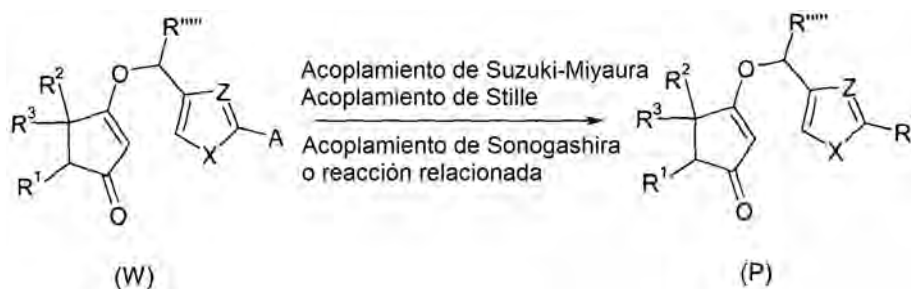


Alternativamente, los compuestos de fórmula (N), en la que  $R^7$  es un acetileno opcionalmente sustituido, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (V) haciendo reaccionar con un alquino terminal,  $R^7\text{-H}$ , en presencia de un catalizador de paladio adecuado y opcionalmente en presencia de un co-catalizador de cobre adecuado, un ligando adecuado, una base adecuada y un aditivo adecuado en condiciones conocidas para efectuar el acoplamiento de Sonogashira (véanse, por ejemplo, U. Sorenson y E Pombo-Villar, *Tetrahedron* (2005), 2697-2703; N. Leadbeater y B. Tominack, *Tetrahedron Lett.* (2003), 44, 8653-8656; K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* (2002), 653, 46-49).

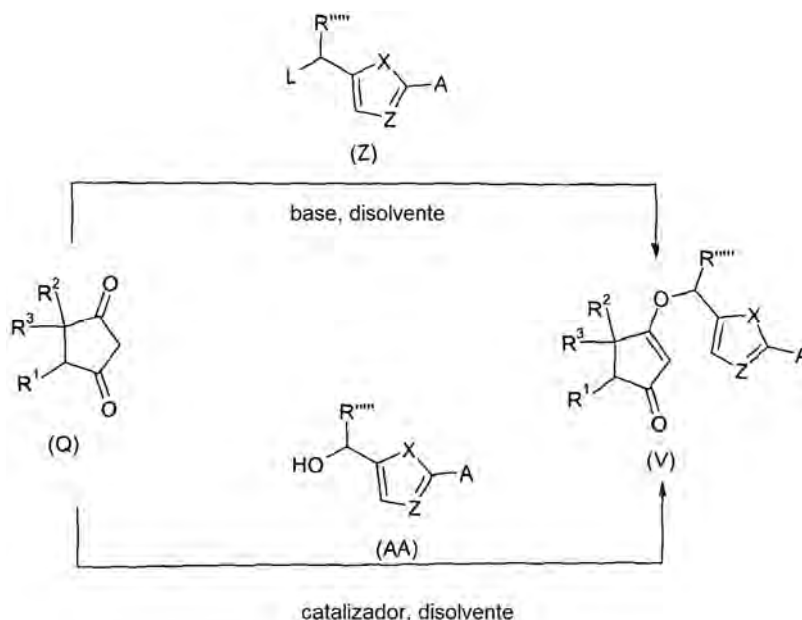
En otro enfoque, los compuestos de fórmula (N), en la que  $R^7$  es alquilo, vinilo opcionalmente sustituido, etinilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (V) mediante reacción con un organoestannano adecuado bajo condiciones de Stille (véanse, por ejemplo, R. Bedford, C. Cazin y S. Hazlewood (2002), 22, 2608-2609; S. Ley et al., *Chem. Commun.* (2002), 10, 1134-1135; G. Grasa y S. Nolan, *Org. Lett.* (2001), 3 (1), 119-122; T. Weskamp, V. Boehm, *J. Organomet. Chem.* (1999), 585 (2), 348-352; A. Littke y G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1999), 38 (16), 2411-2413; J. Stille et al., *Org. Synth.* (1992), 71, 97).

Los compuestos de fórmula (P) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (W), en la que A y  $R''''$  son como se definen para los compuestos de fórmula (V), por métodos análogos usando materiales de partida apropiados.

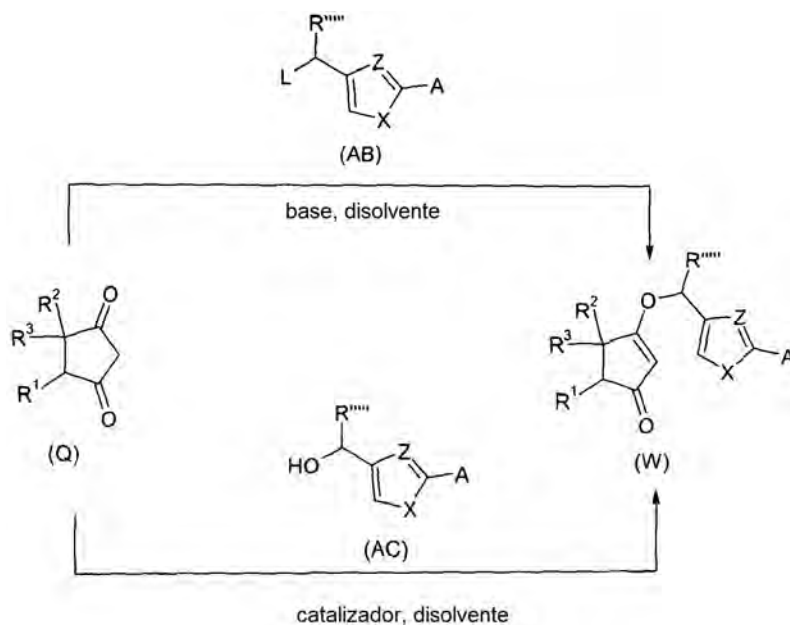




- 5 Los compuestos de fórmula (V) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (Q), mediante reacción con compuestos de fórmula (Z) en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o arilo, por procesos análogos a aquellos descritos anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (N) a partir de compuestos de fórmula (Q). Alternativamente, los compuestos de fórmula (V) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (Q) con compuestos de fórmula (AA) por procesos análogos a aquellos descritos anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (N) a partir de compuestos de fórmula (Q).

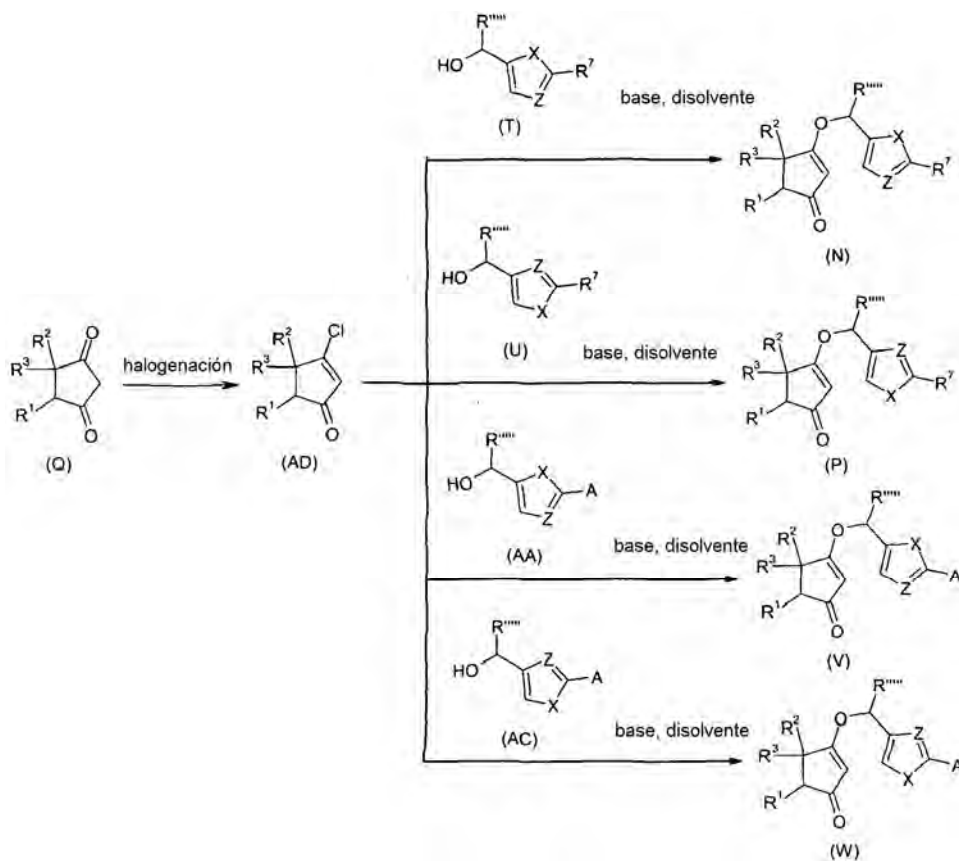


- 10 Los compuestos de fórmula (W) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (Q), mediante reacción con compuestos de fórmula (AB) en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o arilo, por procesos análogos a aquellos descritos anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (N) a partir de compuestos de fórmula (Q). Alternativamente, los compuestos de fórmula (W) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (Q) con compuestos de fórmula (AB) por procesos análogos a aquellos descritos anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (N) a partir de compuestos de fórmula (Q).
- 15



5

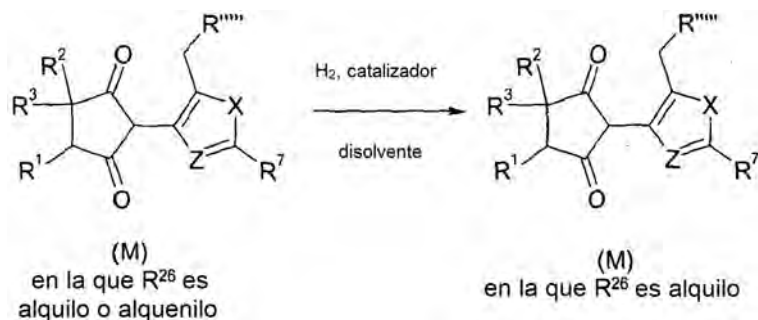
En un enfoque alternativo, los compuestos de fórmula (Q) pueden tratarse con un agente de halogenación tal como oxiclورو de fósforo, pentacloruro de fósforo, pentabromuro de fósforo, oxibromuro de fósforo, cloruro de oxalilo o bromuro de oxalilo, opcionalmente en un disolvente adecuado tal como tolueno, cloroformo, diclorometano con opcionalmente la presencia de dimetilformamida, y los haluros de vinilo resultantes de fórmula (AD), en la que Hal es cloro o bromo, pueden convertirse mediante reacción con alcoholes de fórmula (T), o de fórmula (U), o de fórmula (AA) o de fórmula (AC), opcionalmente en presencia de una base adecuada tal como hidruro de sodio, *terc*-butóxido de sodio, *terc*-butóxido de potasio y un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter dimetílico de dietilenglicol, dando compuestos de fórmula (N), fórmula (P), fórmula (V) y fórmula (W) respectivamente:



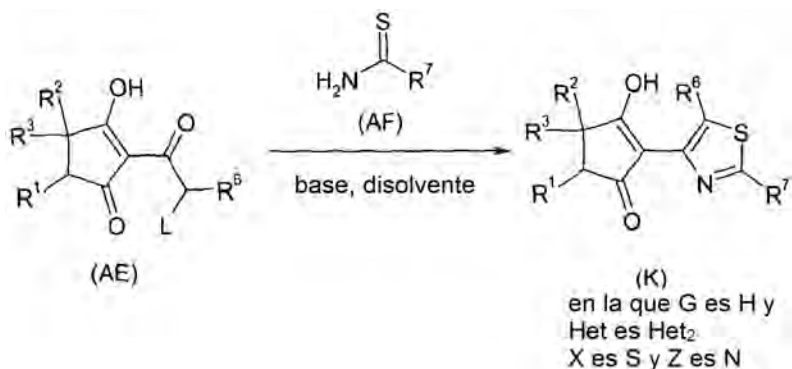
10

Los compuestos de fórmula (Q) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

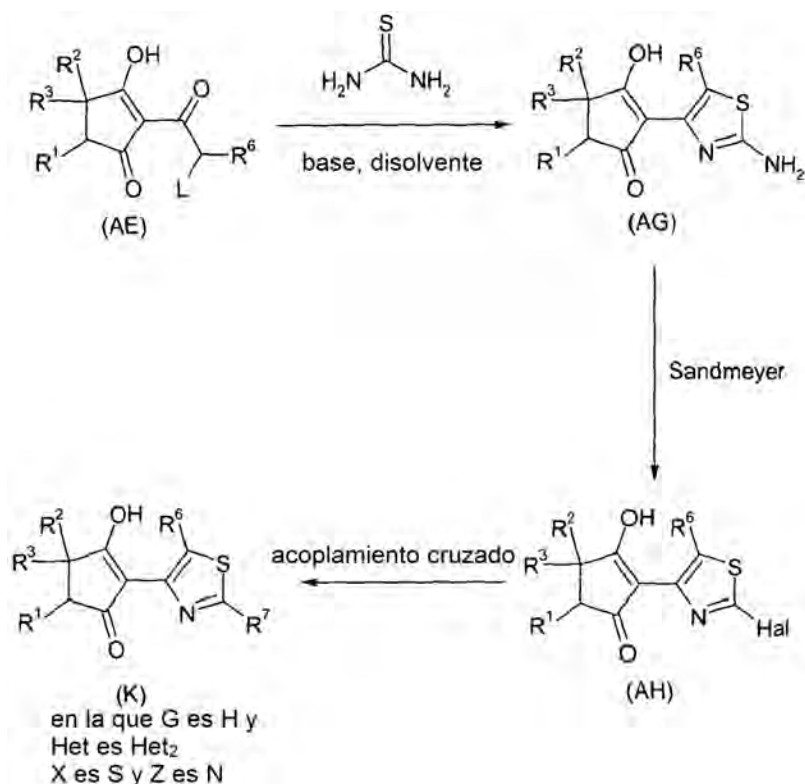
- 5 Aquellos expertos en la materia apreciarán que los compuestos de fórmula (K) pueden contener un resto heteroaromático que lleva uno o más sustituyentes capaces de transformarse en sustituyentes alternativos bajo condiciones conocidas, y que estos compuestos pueden ellos mismos servir de productos intermedios en la preparación de compuestos adicionales de fórmula (K). Por ejemplo, un heterociclo de fórmula (M), en la que R<sup>7</sup> es alquenoilo o alquinilo, puede reducirse a compuestos de fórmula (M) en la que R<sup>7</sup> es alquilo bajo condiciones conocidas.



- 10 En otro enfoque a los compuestos de fórmula (M), en la que Het es un grupo de fórmula (Het<sub>2</sub>), X es S, y Z es N, los compuestos de fórmula (AE), en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o haloalquilo, pueden tratarse con compuestos de fórmula (AF) en presencia de una base adecuada (tal como trietilamina o piridina), y opcionalmente en un disolvente adecuado (tal como agua, acetona, etanol o isopropanol) según procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, E. Knott, J. Chem. Soc. (1945), 455; H. Brederick, R. Gompper, Chem. Ber. (1960), 93, 723; B. Friedman, M. Sparks y R. Adams, J. Am. Chem. Soc. (1937), 59, 2262).



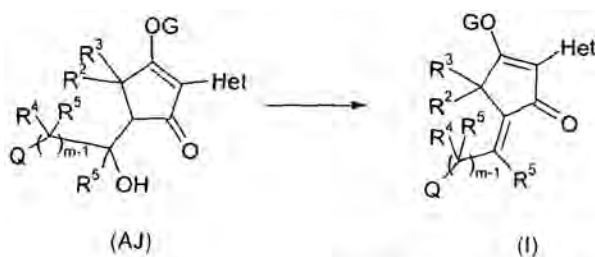
- 15 Alternativamente, los compuestos de fórmula (AE) pueden tratarse con tiourea, mediante procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, V. Pshenichniya, O. Gulyakevich y V. Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1990), 10, 1409-1412), y los productos resultantes de fórmula (AG) pueden convertirse en compuestos adicionales de fórmula (K) por conversión a haluros de fórmula (AH), en la que Hal es cloro, bromo o yodo, bajo condiciones de Sandmeyer, y los compuestos de fórmula (AH) pueden convertirse en compuestos de fórmula (K) por acoplamiento cruzado bajo condiciones conocidas para las reacciones de Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille y relacionadas, como se ha descrito previamente.
- 20



Los compuestos de fórmula (AE) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (Q) bajo condiciones conocidas (véanse, por ejemplo, V. Pshenichniya, O. Gulyakevich y V. Kripach, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* (1990), 10, 1409-1412; V. Pshenichniya, O. Gulyakevich y V. Kripach, *Russian Journal of Organic Chemistry* (1989), 25 (9), 1882-1888).

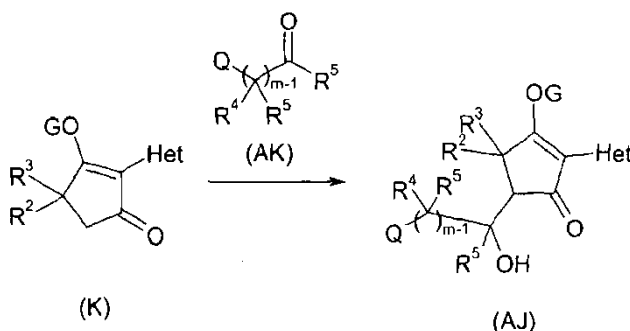
Los compuestos de fórmula (R), fórmula (S), fórmula (T), fórmula (U), fórmula (Z), fórmula (AA), fórmula (AB) y fórmula (AC) son conocidos o pueden prepararse por métodos conocidos a partir de compuestos conocidos (véanse, por ejemplo, T. T. Denton, X. Zhang, J. R. Cashman, *J. Med. Chem.* (2005), 48, 224-239; J. Reinhard, W. E. Hull, C.-W. von der Lieth, U. Eichhorn, H.-C. Kliem, *J. Med. Chem.* (2001), 44, 4050-4061; H. Kraus y H. Fiege, documento DE19547076; M. L. Boys, L. A. Schretzman, N. S. Chandrakumar, M. B. Tollefson, S. B. Mohler, V. L. Downs, T. D. Penning, M. A. Russell, J. A. Wendt, B. B. Chen, H. G. Stenmark, H. Wu, D. P. Spangler, M. Clare, B. N. Desai, I. K. Khanna, M. N. Nguyen, T. Duffin, V. W. Engleman, M. B. Finn, S. K. Freeman, M. L. Hanneke, J. L. Keene, J. A. Klover, G. A. Nickols, M. A. Nickols, C. N. Steininger, M. Westlin, W. Westlin, Y. X. Yu, Y. Wang, C. R. Dalton, S. A. Norring, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2006), 16, 839-844; A. Silberg, A. Benko, G. Csavassy, *Chem. Ber.* (1964), 97, 1684-1687; K. Brown y R. Newbury, *Tetrahedron Lett.* (1969), 2797; A. Jansen y M. Szelke, *J. Chem. Soc.* (1961), 405; R. Diaz-Cortes, A. Silva y L. Maldonado, *Tetrahedron Lett.* (1997), 38(13), 2007-2210; M. Friedrich, A. Waechter y A. De Meijure, *Synlett.* (2002), 4, 619-621; F. Kerdesky y L. Seif, *Synth. Commun.* (1995), 25 (17), 2639-2645; Z. Zhao, G. Scarlato y R. Armstrong, *Tetrahedron Lett.* (1991), 32 (13), 1609-1612; K-T. Kang y S. Jong, *Synth. Commun.* (1995), 25 (17), 2647-2653; M. Altamura y E. Perrotta, *J. Org. Chem.* (1993), 58 (1), 272-274).

Alternativamente, los compuestos de fórmula (I), en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> forman un enlace, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AJ) por métodos conocidos (véanse por ejemplo, Nagaoka, H. et al. *Tetrahedron Letters* (1985), 26 (41), 5053-5056; Nagaoka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* (1986), 108 (16), 5019-5021; Zuki, M. et al. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1988), 61(4), 1299-1312; Enholm, E. J. et al. *J. Org. Chem.* (1996), 61 (16), 5384-5390; Clive, D. L. J. et al. *Tetrahedron* (2001), 57 (18), 3845-3858; Bartoli, G. et al. *J. Org. Chem.* (2002), 67 (25), 9111-9114. Jung, M. E. et al. *Chem. Comm.* (2003), (2), 196-197; documentos EP1433772; JP2004203844; IN194295)



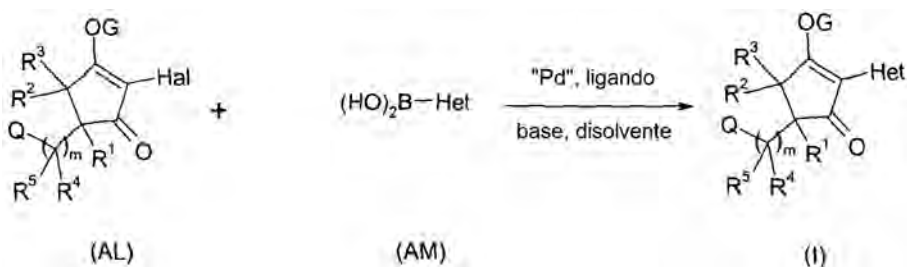
en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> forman un enlace

5 Los compuestos de fórmula (AJ) pueden prepararse tratando compuestos de fórmula (K) con compuestos de fórmula (AK) en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de sodio, *tert*-butóxido de potasio y la reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano) a una temperatura entre -80 °C y 30 °C

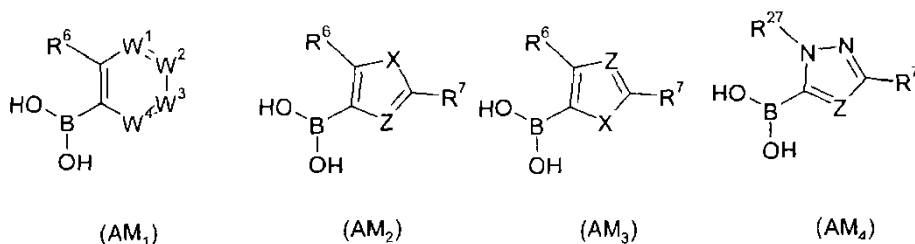


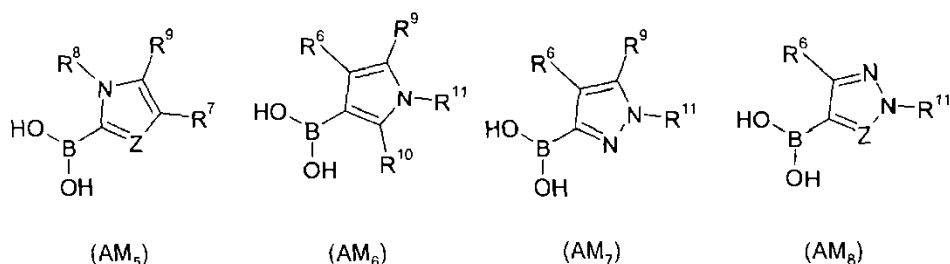
Los compuestos de fórmula (AK) son conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

10 Los compuestos de fórmula (I) (en la que G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AL) (en la que G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y Hal es un halógeno, preferentemente bromo o yodo), con ácidos heteroarilborónicos Het-B(OH)<sub>2</sub> de fórmula (AM) o ésteres de boronato de heteroarilo en presencia de un catalizador de paladio adecuado (por ejemplo, 0,001-50 % de acetato de paladio (II) con respecto al compuesto (AL)) y una base (por ejemplo, 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (AL)) y preferentemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo, 0,001-50 % de (2-diciclohexilfosfino)-2',6'-dimetoxibifenilo con respecto al compuesto (AL)), y en un disolvente adecuado (por ejemplo, tolueno o 1,2-dimetoxietano), preferentemente entre 25 °C y 200 °C, bajo calentamiento convencional o bajo irradiación con microondas (véase, por ejemplo, Song, Y. S. S. et al. Tetrahedron Lett. (2005), 46 (46), 5987-5990).



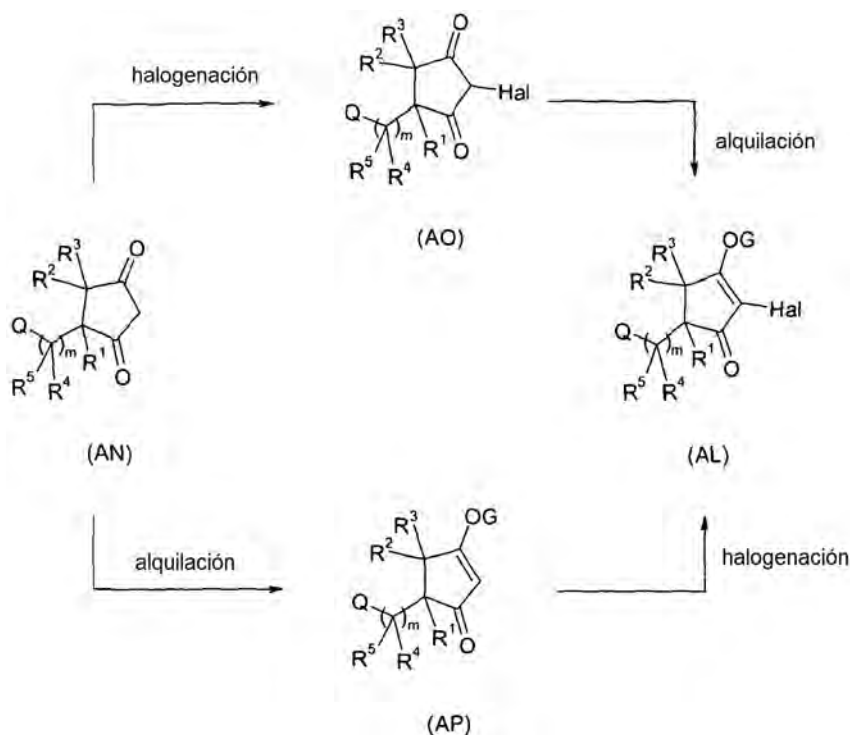
20 Componentes de acoplamiento preferidos incluyen ácidos heteroarilborónicos, (P<sub>1</sub>) a (P<sub>8</sub>), en las que R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, X, W<sup>1</sup>, W<sup>2</sup>, W<sup>3</sup>, W<sup>4</sup> y Z son como se han definido anteriormente.



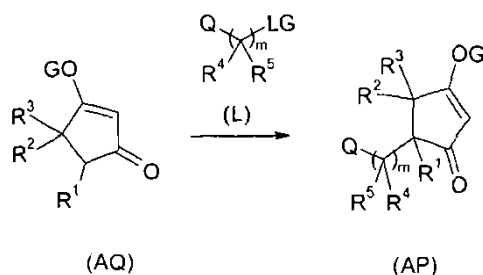


Los ácidos heteroarilborónicos de fórmula (AM) son compuestos conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos (véanse por ejemplo, A. Voisin et al., *Tetrahedron* (2005), 1417-1421; A. Thompson et al, *Tetrahedron* (2005), 61, 5131-5135; K. Billingsley y S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, 3358-3366; N. Kudo, M. Pauro y G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), 45, 1282-1284; A. Ivachtchenko et al., *J. Heterocyclic Chem.* (2004), 41(6), 931-939; H. Matondo et al., *Synth. Commun.* (2003), 33 (5) 795-800; A. Bouillon et al., *Tetrahedron* (2003), 59, 10043-10049; W. Li et al., *J. Org. Chem.* (2002), 67, 5394-5397; C. Enguehard et al., *J. Org. Chem.* (2000), 65, 6572-6575; H-N Nguyen, X. Huang y S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 11818-11819, y referencias en su interior).

- 10 Los compuestos de fórmula (AL) pueden prepararse halogenando compuestos de fórmula (AN), seguido de alquilación del haluro resultante de fórmula (AO) con un haluro de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> u ortoformiato de tri-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> bajo condiciones conocidas, por ejemplo, mediante los procedimientos de Shepherd R. G. et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 2153-2155 y Lin Y. -L. et al. *Bioorg. Med. Chem.* (2002), 10, 685-690. Alternativamente, los compuestos de fórmula (AL) pueden prepararse alquilando un compuesto de fórmula (AN) con un haluro de alquilo C<sub>1-4</sub> o un ortoformiato de tri-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y halogenando la enona resultante de fórmula (AP) bajo condiciones conocidas (véanse, por ejemplo, Song, Y. S. et al. *Tetrahedron Lett.* (2005), 46 (36), 5987-5990; Kuethe, J. T. et al. *J. Org. Chem.* (2002), 67(17), 5993-6000; Belmont, D. T. et al. *J. Org. Chem.* 1985, 50 (21), 4102-4107).

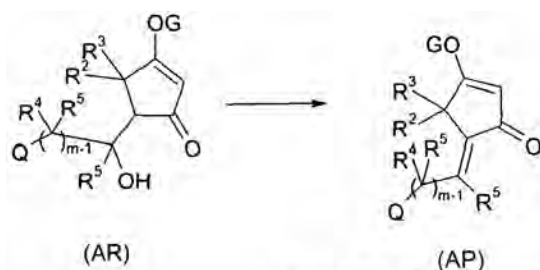


- 20 Los compuestos de fórmula (AP) pueden prepararse tratando compuestos de fórmula (AQ) con compuestos de fórmula (L) en la que LG es un grupo saliente tal como halógeno (preferentemente yoduro o bromuro) o un alcohol activado (preferentemente mesilato o tosilato) en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de sodio, *tert*-butóxido de potasio y la reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano) a una temperatura entre -80 °C y 30 °C (véanse, por ejemplo, Gulias, M. et al. *Org. Lett.* (2003), 5(11), 1975-1977; Altenbach, R. J. et al. *J. Med. Chem.* (2006), 49 (23), 6869-6887; Snowden, R. L. *Tetrahedron* (1986), 42 (12), 3277-90; Oppolzer, W. et al. *Helv. Chim. Acta* (1980), 63 (4), 788-92; Mellor, M. et al. *Synth. Commun.* 1979, 9 (1), 1-4).



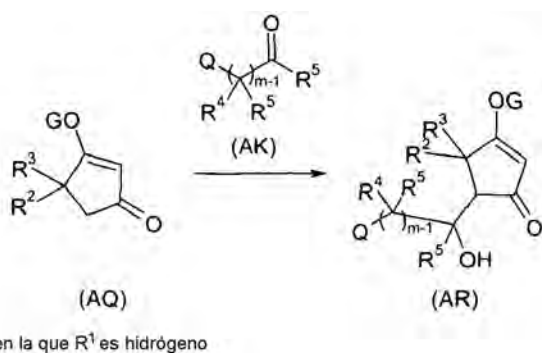
Los compuestos de fórmula (AQ) son conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

5 Alternativamente, pueden prepararse compuestos de fórmula (AP), en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> forman un enlace, a partir de compuestos de fórmula (AR) por métodos conocidos (véanse, por ejemplo, Nagaoka, H. et al. Tetrahedron Letters (1985), 26 (41), 5053-5056; Nagaoka, H. et al. J. Am. Chem. Soc. (1986), 108 (16), 5019-5021; zuki, M. et al. Bull. Chem. Soc. Japan (1988), 61(4), 1299-1312; Enholm, E. J. et al. J. Org. Chem. (1996), 61 (16), 5384-5390; Clive, D. L. J. et al. Tetrahedron (2001), 57 (18), 3845-3858; Bartoli, G. et al. J. Org. Chem. (2002), 67 (25), 9111-9114. Jung, M. E. et al. Chem. Comm. (2003), (2), 196-197; documentos EP1433772; JP2004203844; IN194295).

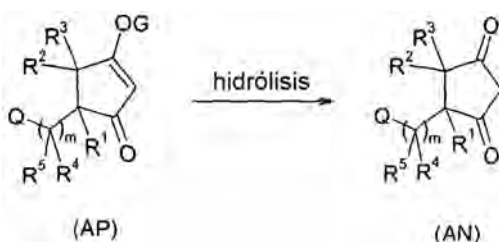


en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> forman un enlace

10 Los compuestos de fórmula (AR) pueden prepararse tratando compuestos de fórmula (AQ en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno) con compuestos de fórmula (AK) en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de sodio, *tert*-butóxido de potasio y la reacción se realiza preferentemente en un adecuado (tal como tetrahidrofurano) a una temperatura entre -80 °C y 30 °C (véase, por ejemplo, Aleman, J. et al. Chem. Comm. (2007), (38), 3921-3923).



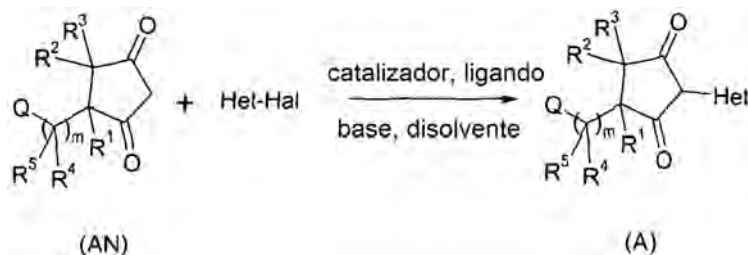
20 Los compuestos de fórmula (AN) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AP) mediante hidrólisis, preferentemente en presencia de un catalizador de ácido tal como ácido clorhídrico y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano o acetona, preferentemente entre 25 °C y 150 °C, bajo calentamiento convencional o bajo irradiación con microondas.



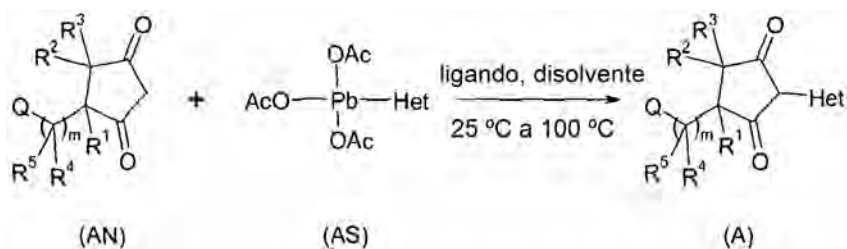
Alternativamente, los compuestos de fórmula (AN) pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos (véanse, por ejemplo, Manukina, T. A. et al. *Zhurnal Organicheskoi Khimii* (1986), 22(4), 873-4; Mellor, M. et al. *Synth. Commun.* 1979, 9 (1), 1-4).

5 En otro enfoque, los compuestos de fórmula (A) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (AN) con haluros de heteroarilo adecuados (Het-Hal en la que Hal es, por ejemplo, un yoduro o bromuro), en presencia de un catalizador de paladio adecuado (por ejemplo, 0,001-50 % de acetato de paladio (II) con respecto al compuesto (AN)) y una base (por ejemplo, 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (AN)) y preferentemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo, 0,001-50 % de (2-diciclohexilfosfino)-2',4',6'-trisisopropilbifenilo con respecto al compuesto (AN)), y en un disolvente adecuado (por ejemplo, 1,4-dioxano), preferentemente entre 25 °C y 200 °C. Acoplamiento similares son conocidos en la bibliografía (véanse por ejemplo, J. M. Fox, X. Huang, A. Chieffi, y S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122, 1360-1370; B. Hong et al. documento WO 2005/000233).

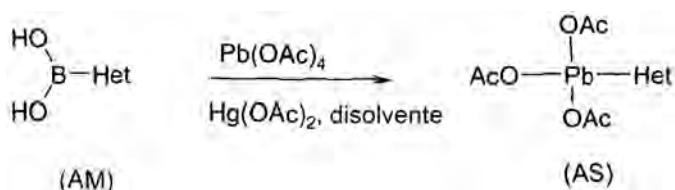
15 Alternativamente, los compuestos de fórmula (A) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (AN) con haluros de heteroarilo adecuados (Het-Hal en la que Hal es, por ejemplo, un yoduro o bromuro) en presencia de un catalizador de cobre adecuado (por ejemplo, 0,001-50 % de yoduro de cobre (I) con respecto al compuesto (AN)) y una base (por ejemplo, 1 a 10 equivalentes de carbonato de potasio con respecto al compuesto (AN)) y preferentemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo, 0,001-50 % de L-prolina con respecto al compuesto (AN)), y en un disolvente adecuado (por ejemplo, sulfóxido de dimetilo), preferentemente entre 25 °C y 200 °C. Acoplamiento similares son conocidos en la bibliografía para haluros de arilo (véase, por ejemplo, Y. Jiang, N. Wu, H. Wu, y M. He, *Synlett* (2005), 18, 2731-2734).



25 En otro enfoque, los compuestos de fórmula (A) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (AN) con tricarboxilatos de plomo de heteroarilo en condiciones descritas en la bibliografía (por ejemplo, véanse, 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; J. T. Pinhey, Roche, E. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1988), 2415-21). Preferentemente, los tricarboxilatos de plomo de heteroarilo son triacetatos de heteroarilo de fórmula (AS) y la reacción se realiza en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo, N,N-dimetilaminopiridina, piridina, imidazol, bipyridina y 1,10-fenantrolina, preferentemente uno a diez equivalentes de N,N-dimetilaminopiridina con respecto al compuesto (AN)) y en un disolvente adecuado (por ejemplo, cloroformo, diclorometano y tolueno, preferentemente cloroformo y opcionalmente en presencia de un co-disolvente tal como tolueno) a 25 °C a 100 °C (preferentemente 60-90 °C).

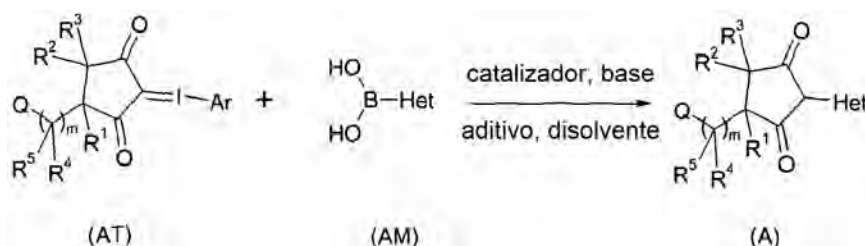


35 Los compuestos de fórmula (AS) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AM) mediante tratamiento con tetraacetato de plomo en un disolvente adecuado (por ejemplo, cloroformo) a 25 °C a 100 °C (preferentemente 25-50 °C), opcionalmente en presencia de un catalizador tal como diacetato de mercurio, según procedimientos descritos en la bibliografía (por ejemplo, véanse, K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet y J-P. Galy, *Letters in Organic Chemistry* (2005), 2, 407-409; J. Morgan y J. T. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1990), 3, 715-20).





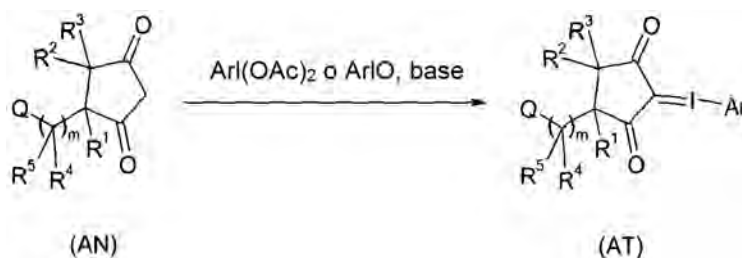
Pueden prepararse compuestos adicionales de fórmula (A) haciendo reaccionar un iluro de yodonio de fórmula (AT), en la que Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido, y un ácido arilborónico de fórmula (AM), en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base y en un disolvente adecuado.



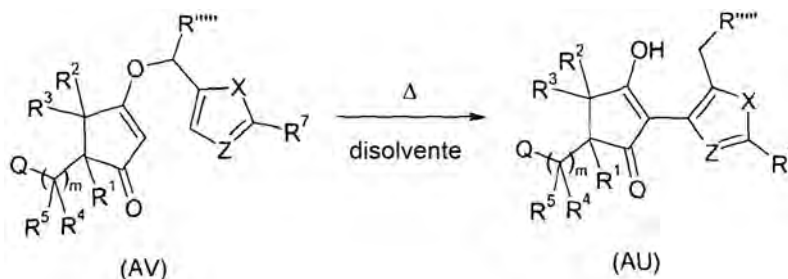
5 Catalizadores de paladio adecuados son generalmente complejos de paladio (II) o de paladio (0), por ejemplo, dihaluros de paladio (II), acetato de paladio (II), sulfato de paladio (II), dicloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio (II),  
 10 dicloruro de bis(triciclopentilfosfina)paladio (II), dicloruro de bis(triciclohexil-fosfina)paladio (II), bis(dibencilidenacetona)paladio (0) o tetraquis-(trifenilfosfina)paladio (0). El catalizador de paladio también puede prepararse *in situ* a partir de compuestos de paladio (II) o de paladio (0) por complejación con los ligandos deseados,  
 15 por ejemplo, combinando la sal de paladio (II) que va a complejarse, por ejemplo, dicloruro de paladio (II) (PdCl<sub>2</sub>) o acetato de paladio (II) (Pd(OAc)<sub>2</sub>), junto con el ligando deseado, por ejemplo, trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo o 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triiisopropilbifenilo y el disolvente seleccionado, con un compuesto de fórmula (AT), el ácido arilborónico de fórmula (AM), y una base. También son adecuados ligandos bidentados, por ejemplo, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno o 1,2-bis(difenilfosfino)etano. Calentando el medio de reacción así se forma *in situ* el complejo de paladio (II) o el complejo de paladio (0) deseado para la reacción de acoplamiento C-C, y entonces se inicia la reacción de acoplamiento C-C.

Los catalizadores de paladio se usan en una cantidad del 0,001 al 50 % en moles, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 15 % en moles, basado en el compuesto de fórmula (AT). La reacción también puede llevarse a cabo en presencia de otros aditivos, tales como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. Preferentemente, el catalizador de paladio es acetato de paladio, la base es hidróxido de litio y el disolvente es 1,2-dimetoxietano acuoso.

Un compuesto de fórmula (AT) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AN) mediante tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como a (diacetoxi)yodobenceno o un yodosilbenceno y una base tal como carbonato sódico acuoso, hidróxido de litio o hidróxido sódico en un disolvente tal como agua o un alcohol acuoso tal como etanol acuoso según los procedimientos de Schank K. et al. Synthesis (1983), 392, Moriarty R. M. et al. J. Am. Chem. Soc. (1985), 107, 1375 o de Yang Z. et al. Org. Lett. (2002), 4 (19), 3333.

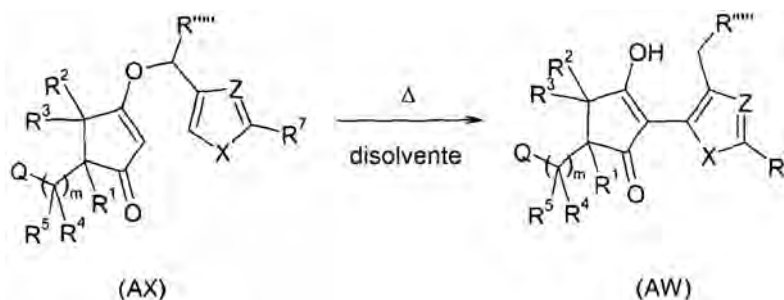


En otro enfoque a los compuestos de fórmula (A), los compuestos de fórmula (AU), que son compuestos de fórmula (I) en la que G es hidrógeno y Het es (Het)<sub>2</sub> cuando R<sup>6</sup> es CH<sub>2</sub>R<sup>''''</sup> y R<sup>''''</sup> es hidrógeno o metilo, pueden prepararse por transposición térmica de compuestos de fórmula (AV), opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado y opcionalmente bajo irradiación con microondas.

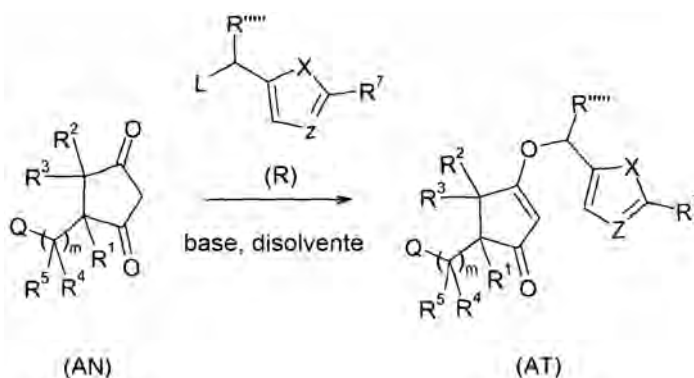


Preferentemente, la transposición se efectúa calentando los compuestos de fórmula (AT) a temperaturas de entre 120-300 °C, opcionalmente en un disolvente adecuado tal como 1,2-dimetoxietano, éter metílico de dietilenglicol, triglima, tetraglima, xileno, mesitileno o Dowtherm®, y opcionalmente bajo irradiación con microondas.

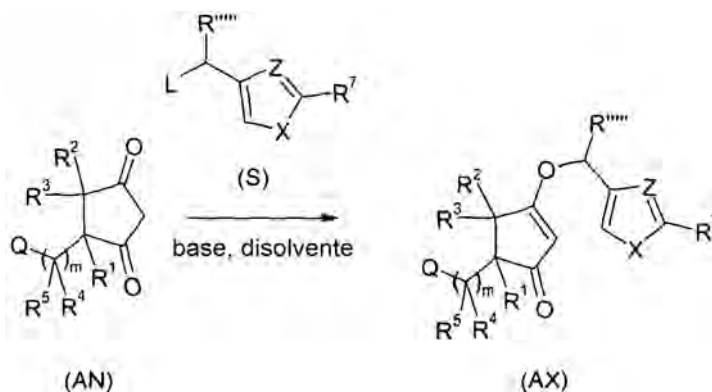
Similarmente, los compuestos de fórmula (AW), que son compuestos de fórmula (I) en la que G es hidrógeno y Het es (Het<sub>3</sub>) cuando R<sup>6</sup> es CH<sub>2</sub>R<sup>''''</sup> y R<sup>''''</sup> es hidrógeno o metilo, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AX) usando métodos similares.



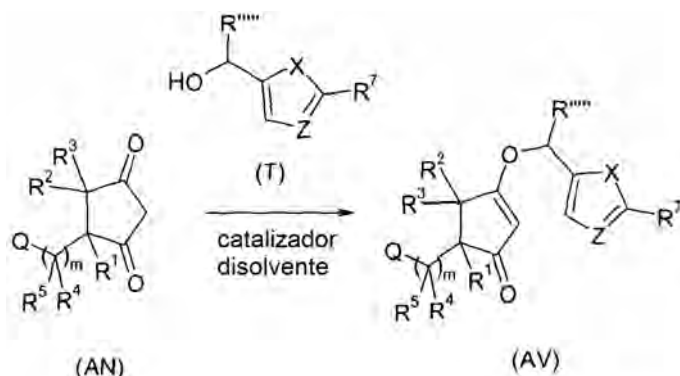
- 5 Los compuestos de fórmula (AV) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AN) por alquilación con compuestos de fórmula (R), en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o arilo, opcionalmente en presencia de una base adecuada y opcionalmente en un disolvente adecuado como se ha descrito anteriormente para la alquilación de compuestos de fórmula (A)



- 10 Similarmente, los compuestos de fórmula (AX) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AN) por alquilación con compuestos de fórmula (S), en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o arilo, bajo condiciones similares.

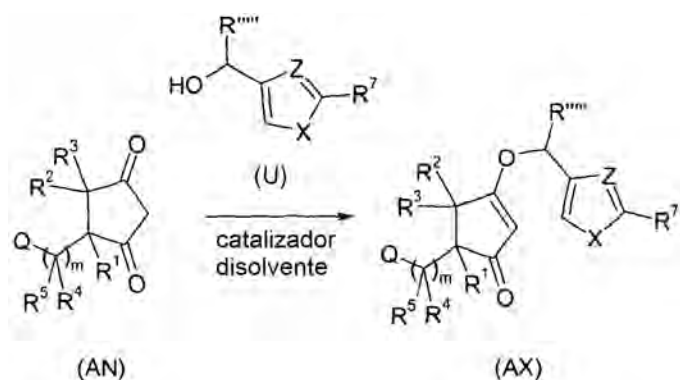


- 15 En un enfoque alternativo, los compuestos de fórmula (AV) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AN) por condensación con alcoholes de fórmula (T), opcionalmente en presencia de un catalizador de ácido adecuado tal como ácido *p*-toluenosulfónico, o un catalizador de ácido de Lewis, por ejemplo, trifluorometanosulfonato de iterbio (III), trifluorometanosulfonato de lantano (III), tetracloroaurato (III) de sodio dihidratado, cloruro de titanio (IV), cloruro de indio (III) o cloruro de aluminio, y opcionalmente en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados están seleccionados para ser compatibles con los reactivos usados, e incluyen, por ejemplo, tolueno, etanol o acetonitrilo. Se han descrito enfoques similares por, por ejemplo, M. Curini; F. Epifano, S. Genovese, *Tetrahedron Lett.* (2006), 47, 4697-700; A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, *Green Chemistry* (2003), 5, 64-7.
- 20

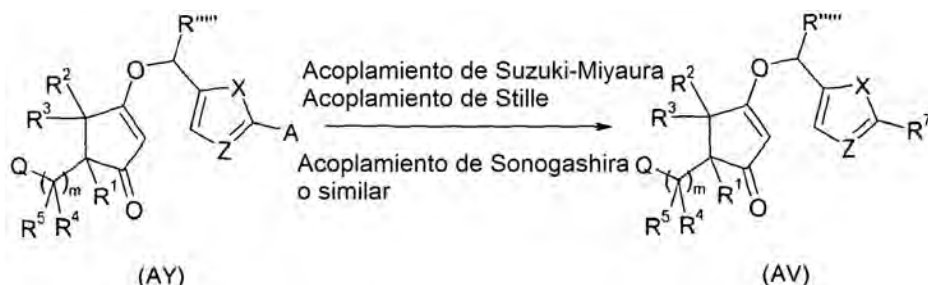


Alternativamente, la condensación puede efectuarse en presencia de agentes de acoplamiento adecuados tales como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, N,N'-diciclohexilcarbodiimida, 1,(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y N,N-carbodiimidazol, y una base adecuada tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, acetonitrilo o diclorometano, o en presencia de una triarilfosfina (tal como trifenilfosfina) y un azidodicarboxilato de dialquilo (preferentemente azidodicarboxilato de dietilo o azidodicarboxilato de diisopropilo) y en un disolvente adecuado tal como éter dietílico, tetrahidrofurano o 1,4-dioxano como se ha descrito, por ejemplo, por O. Mitsunobu, *Synthesis* (1981), 1, 1-28.

Usando procesos similares, los compuestos de fórmula (AX) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (AN) con compuestos de fórmula (U).

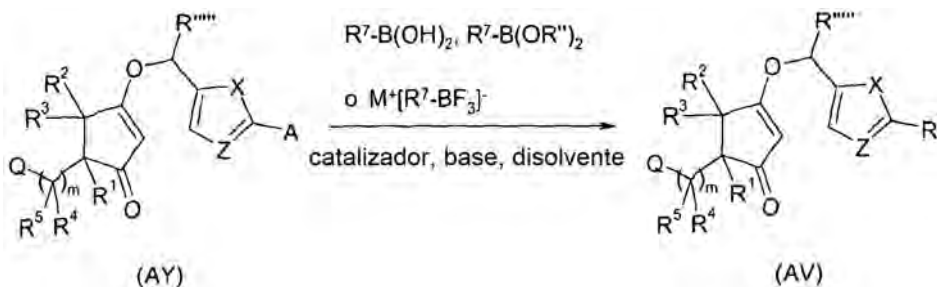


Pueden prepararse compuestos adicionales de fórmula (AV), en la que R<sup>7</sup> es un resto aromático o heteroaromático, o es un grupo alquilo, alquenoil o alquinoil, mediante la reacción de compuestos de fórmula (AY), en la que A es un átomo o grupo adecuado para someterse a reacciones de acoplamiento cruzado (por ejemplo, A es cloro, bromo o yodo, o un haloalquilsulfonato tal como trifluorometanosulfonato), y R'''''' es como se define para el compuesto de fórmula (O), con un componente de acoplamiento adecuado en condiciones descritas en la bibliografía para reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille y relacionadas.



Por ejemplo, los compuestos de fórmula (AY) pueden tratarse con ácidos aril-, heteroaril-, alquil-, alquenoil- o alquinoilborónicos, R<sup>7</sup>-B(OH)<sub>2</sub>, ésteres de boronato, R<sup>7</sup>-B(OR''''''')<sub>2</sub>, en la que R'''''''' es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o R<sup>7</sup>-B(OR''''''')<sub>2</sub> representa ésteres de boronato cíclicos derivados de un diol C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (especialmente se prefieren ésteres de boronato cíclicos derivados de pinacol), o sales de aril-, heteroaril-, alquil-, alquenoil- y alquinoiltrifluoroborato de metal (especialmente potasio), M<sup>+</sup>[R<sup>7</sup>-BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> en presencia de un catalizador de paladio adecuado, un ligando adecuado y una base adecuada en presencia de un disolvente adecuado, bajo condiciones de Suzuki-Miyaura (véanse, por ejemplo, K. Billingsley y S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, 3358-3366; H. Stefani, R. Cella y A. Vieira, *Tetrahedron* (2007), 63, 3623-3658; N. Kudo, M. Perseghini y G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), 45, 1282-1284; A. Roglans, A. Pla-Quintana y M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.* (2006), 106, 4622-4643; J-H Li, Q-M Zhu y Y-X Xie,

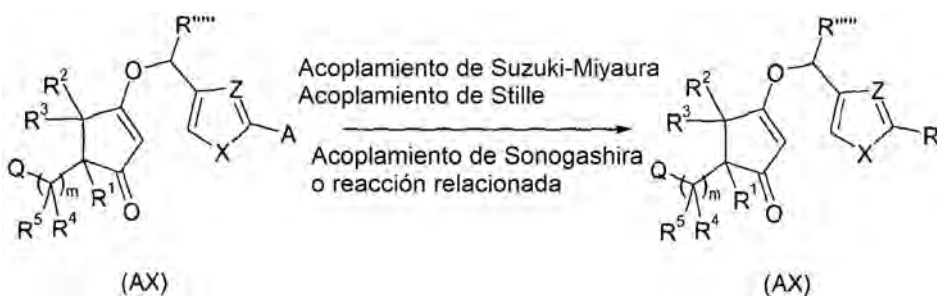
- Tetrahedron (2006), 10888-10895; S. Nolan et al., J. Org. Chem. (2006), 71, 685-692; M. Lysén y K. Köhler, Synthesis (2006), 4, 692-698; K. Anderson y S. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44, 6173-6177; Y. Wang y D. Sauer, Org. Lett. (2004), 6 (16), 2793-2796; I. Kondolff, H. Doucet y M. Santelli, Tetrahedron, (2004), 60, 3813-3818; F. Bellina, A. Carpita y R. Rossi, Synthesis (2004), 15, 2419-2440; H. Stefani, G. Molander, C-S Yun, M. Ribagorda y B. Biolatto, J. Org. Chem. (2003), 68, 5534-5539; A. Suzuki, Journal of Organometallic Chemistry (2002), 653, 83; G. Molander y C-S Yun, Tetrahedron (2002), 58, 1465-1470; G. Zou, Y. K. Reddy y J. Falck, Tetrahedron Lett. (2001), 42, 4213-7215; S. Darses, G. Michaud y J-P, Genêt, Eur. J. Org. Chem. (1999), 1877-1883).



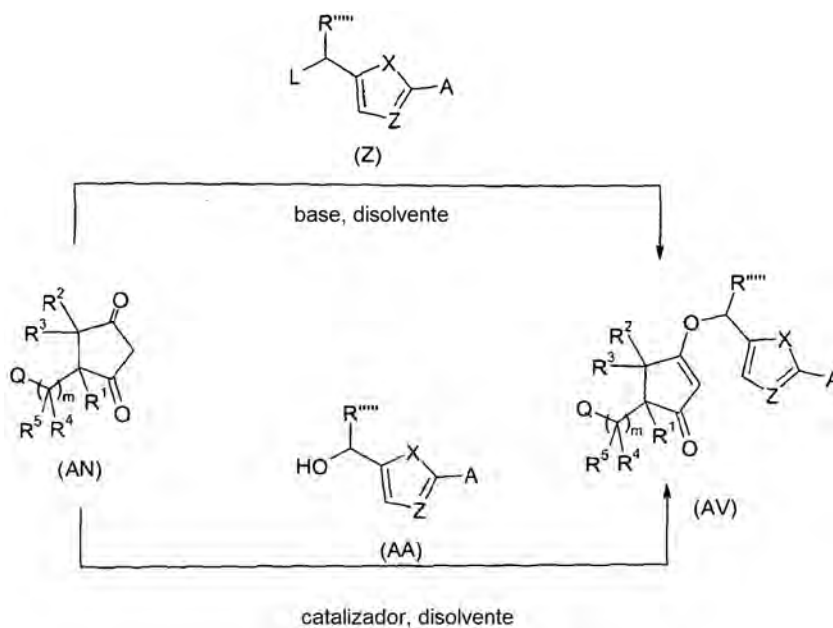
- 10 Alternativamente, los compuestos de fórmula (AV), en la que  $\text{R}^7$  es un acetileno opcionalmente sustituido, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AY) haciendo reaccionar con un alquino terminal,  $\text{R}^7\text{-H}$ , en presencia de un catalizador de paladio adecuado y opcionalmente en presencia de un co-catalizador de cobre adecuado, un ligando adecuado, una base adecuada y un aditivo adecuado en condiciones conocidas para efectuar el acoplamiento de Sonogashira (véanse, por ejemplo, U. Sorenson y E Pombo-Villar, Tetrahedron (2005), 2697-2703; N. Leadbeater y B. Tominack, Tetrahedron Lett. (2003), 44, 8653-8656; K. Sonogashira, J. Organomet. Chem. (2002), 653, 46-49).

- En otro enfoque, los compuestos de fórmula (AV), en la que  $\text{R}^7$  es alquilo, vinilo opcionalmente sustituido, etinilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AY) mediante reacción con un organoestannano adecuado bajo condiciones de Stille (véanse, por ejemplo, R. Bedford, C. Cazin y S. Hazlewood (2002), 22, 2608-2609; S. Ley et al., Chem. Commun. (2002), 10, 1134-1135; G. Grasa y S. Nolan, Org. Lett. (2001), 3(1), 119-122; T. Weskamp, V. Boehm, J. Organomet. Chem. (1999), 585 (2), 348-352; A. Littke y G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. (1999), 38 (16), 2411-2413; J. Stille et al., Org. Synth. (1992), 71, 97).

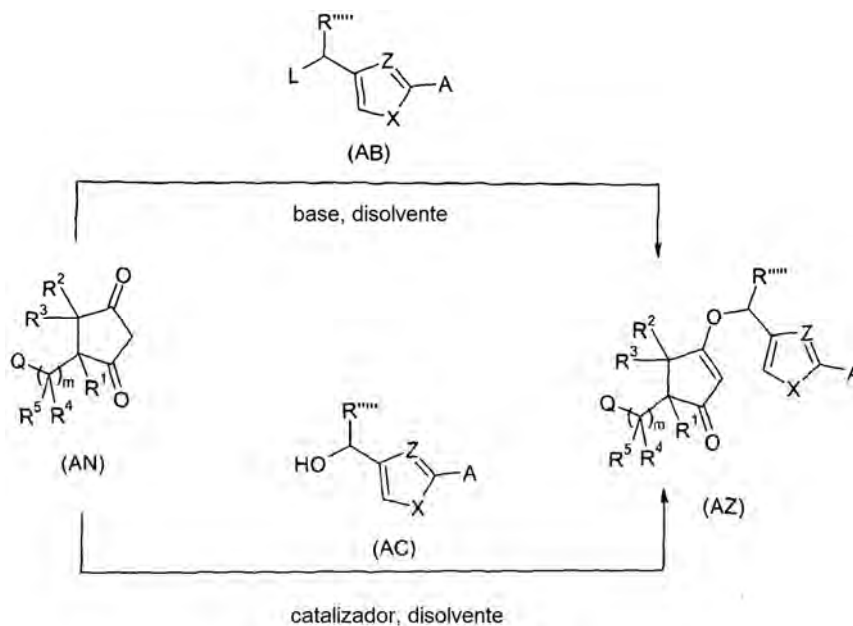
- 25 Los compuestos de fórmula (AX) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AZ), en la que A y  $\text{R}''''$  son como se definen para los compuestos de fórmula (AY), por métodos análogos usando materiales de partida apropiados.



- 30 Los compuestos de fórmula (AY) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AN), mediante reacción con compuestos de fórmula (Z) en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o arilo, por procesos análogos a aquellos descritos anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (AV) a partir de compuestos de fórmula (AN). Alternativamente, los compuestos de fórmula (AY) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (AN) con compuestos de fórmula (AA) por procesos análogos a aquellos descritos anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (AV) a partir de compuestos de fórmula (AN).

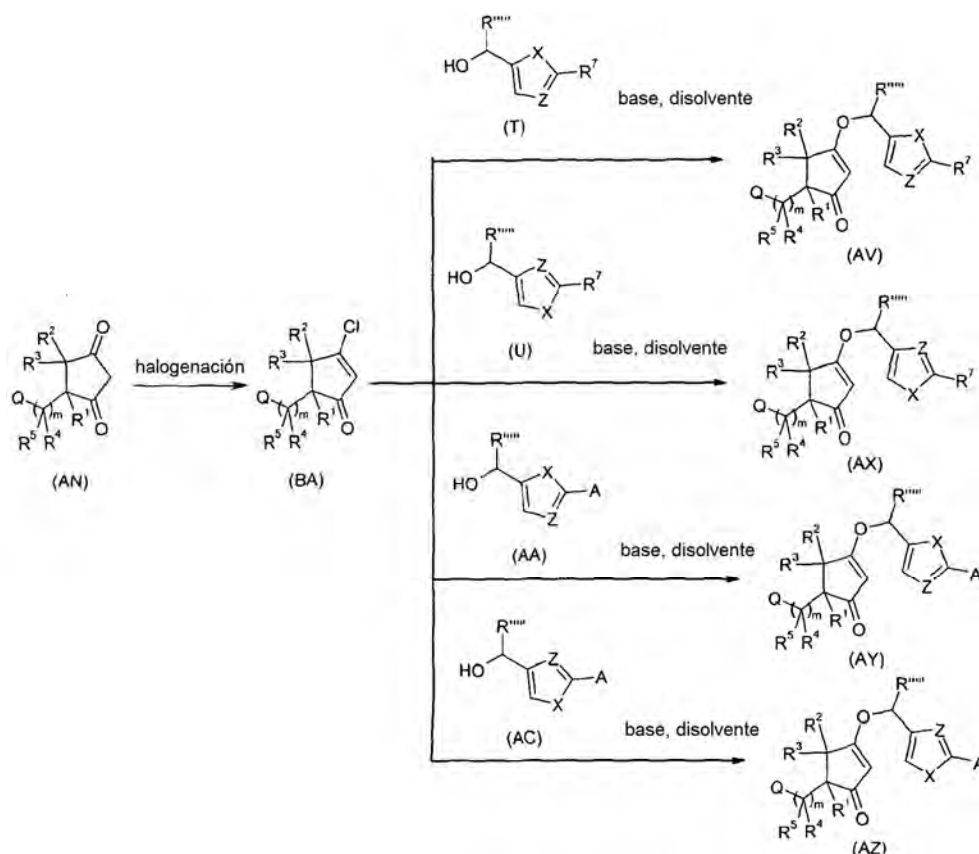


5 Los compuestos de fórmula (AZ) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AN), mediante reacción con compuestos de fórmula (AB) en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o arilo, por procesos análogos a aquellos descritos anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (AV) a partir de compuestos de fórmula (AN). Alternativamente, los compuestos de fórmula (AZ) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (AN) con compuestos de fórmula (AA) por procesos análogos a aquellos descritos anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (AV) a partir de compuestos de fórmula (AN).

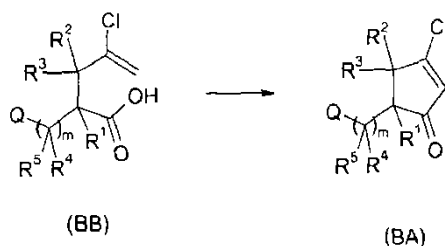


10 En un enfoque alternativo, los compuestos de fórmula (AN) pueden tratarse con un agente de halogenación tal como oxiclورو de fósforo, pentaclورو de fósforo, pentabromuro de fósforo, oxibromuro de fósforo, cloruro de oxalilo o bromuro de oxalilo, opcionalmente en un disolvente adecuado, tal como tolueno, cloroformo, diclorometano con opcionalmente la presencia de dimetilformamida, y los haluros de vinilo resultantes de fórmula (BA), en la que Hal es cloro o bromo, pueden convertirse mediante reacción con alcoholes de fórmula (T), o de fórmula (U), o de fórmula (AA) o de fórmula (AC) opcionalmente en presencia de una base adecuada tal como hidruro de sodio, *tert*-butóxido de sodio, *tert*-butóxido de potasio y un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter dimetilico de dietilenglicol dando compuestos de fórmula (AV), fórmula (AX), fórmula (AY) y fórmula (AZ) respectivamente:

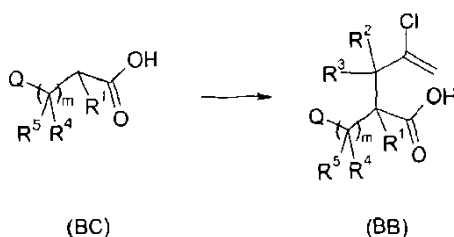
15



Los compuestos de fórmula (BA) también pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (BB) por una ciclación de tipo Friedel-Crafts intramolecular tratando el ácido carboxílico (BB) con agente de halogenación, tal como oxiclورو de fósforo, pentacloruro de fósforo, pentabromuro de fósforo, oxibromuro de fósforo, cloruro de oxalilo o bromuro de oxalilo, opcionalmente en un disolvente adecuado tal como tolueno, cloroformo, diclorometano con opcionalmente la presencia de dimetilformamida, tratando la mezcla de reacción con un ácido de Lewis, preferentemente  $\text{AlCl}_3$  y posteriormente haciendo un procesamiento acuoso estándar, usando, por ejemplo, una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (véase, por ejemplo, Y. Xu et al. J. Org. Chem. 2009, DOI: 10.1021/jo900696k).

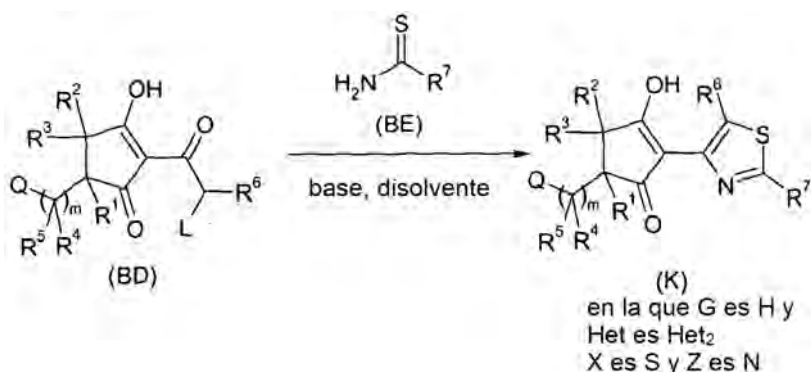


Los compuestos de fórmula (BB) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (BC), mediante reacción de derivados de 2-cloro-3-yodopropeno en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen bis(trimetilsilil)amida de sodio, diisopropilamida de litio, n-butil-litio y la reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura de entre  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  y  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (véase, por ejemplo, Y. Xu et al. J. Org. Chem. 2009, DOI: 10.1021/jo900696k).

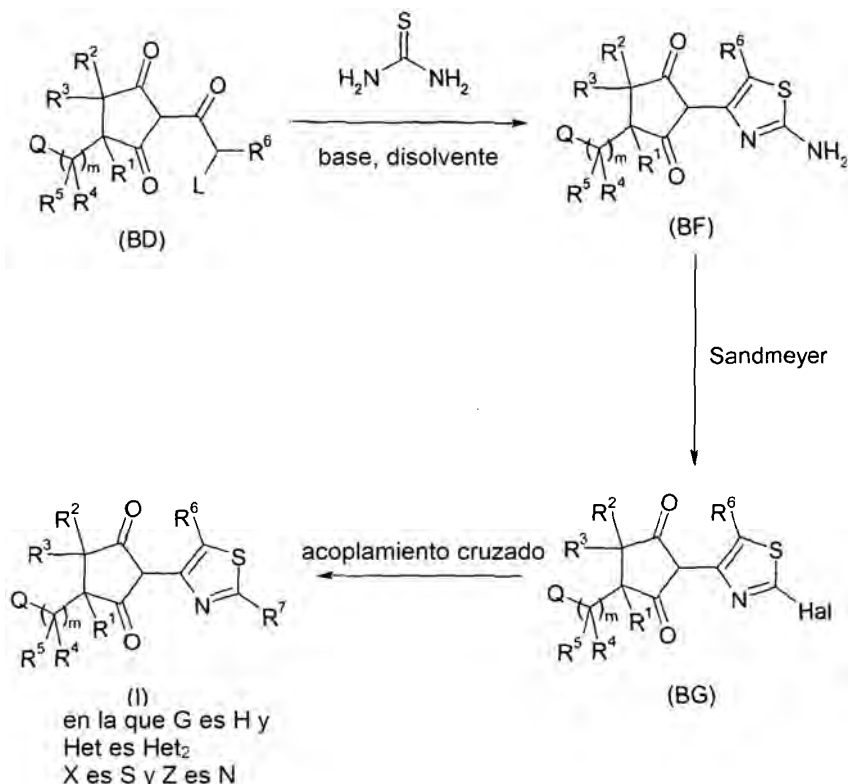


Los compuestos de fórmula (BC) son conocidos o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

5 En otro enfoque a los compuestos de fórmula (A), en la que Het es un grupo de fórmula (Het<sub>2</sub>), X es S, y Z es N, los compuestos de fórmula (BD), en la que L es un grupo saliente adecuado tal como un halógeno o un sulfonato de alquilo o haloalquilo, pueden tratarse con compuestos de fórmula (BE) en presencia de una base adecuada (tal como trietilamina o piridina), y opcionalmente en un disolvente adecuado (tal como agua, acetona, etanol o isopropanol) según procedimientos conocidos, (véanse, por ejemplo, E. Knott, J. Chem. Soc. (1945), 455; H. Brederick, R. Gompper, Chem. Ber. (1960), 93, 723; B. Friedman, M. Sparks y R. Adams, J. Am. Chem. Soc. (1937), 59, 2262).

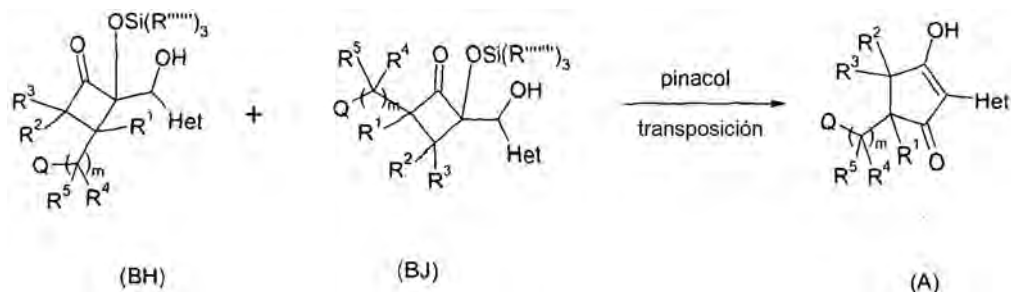


10 Alternativamente, los compuestos de fórmula (BD) pueden tratarse con tiourea, mediante procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, V. Pshenichniya, O. Gulyakevich y V. Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1990), 10, 1409-1412), y los productos resultantes de fórmula (BF) pueden convertirse en compuestos adicionales de fórmula (I) por conversión a haluros de fórmula (BG), en la que Hal es cloro, bromo o yodo, bajo condiciones de Sandmeyer, y los compuestos de fórmula (BG) pueden convertirse en compuestos de fórmula (I) por acoplamiento cruzado bajo condiciones conocidas para las reacciones de Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille y relacionadas, como se ha descrito previamente.



20 Los compuestos de fórmula (BD) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AN) bajo condiciones conocidas (véanse, por ejemplo, V. Pshenichniya, O. Gulyakevich y V. Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1990), 10, 1409-1412; V. Pshenichniya, O. Gulyakevich y V. Kripach, Russian Journal of Organic Chemistry (1989), 25 (9), 1882-1888).

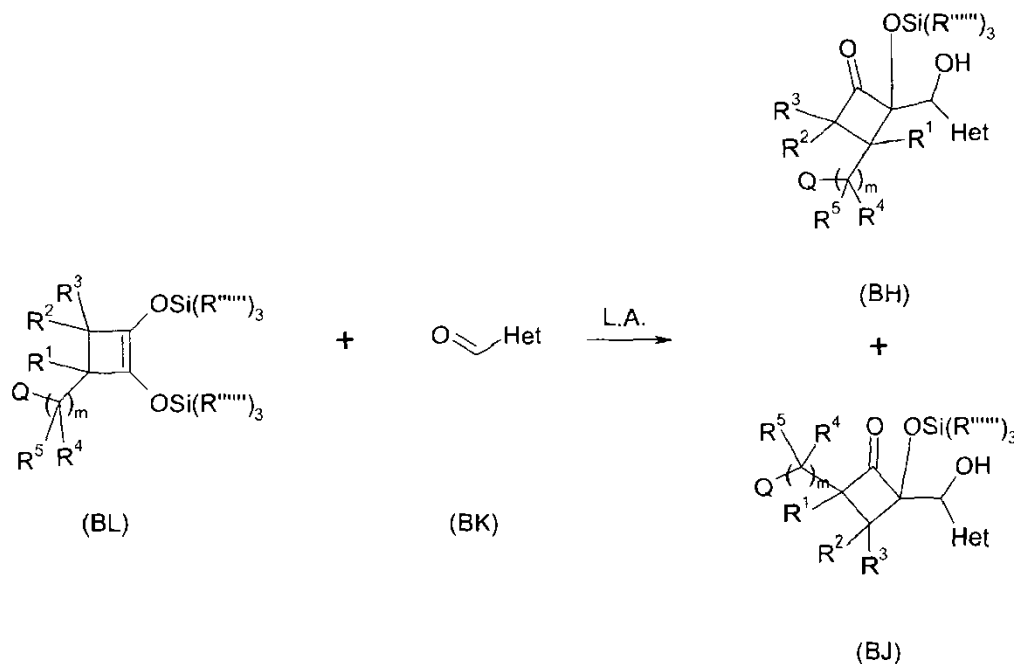
Pueden prepararse compuestos adicionales de fórmula (A) por la transposición de pinacol de compuestos de fórmula (BG) o los compuestos de fórmula (BJ) en la que R<sup>''''</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (preferentemente metilo) en condiciones ácidas (véanse, por ejemplo, Eberhardt, U. et. al. Chem. Ber. (1983), 116(1), 119-35 y Wheeler, T. N. Documento US4283348)



5

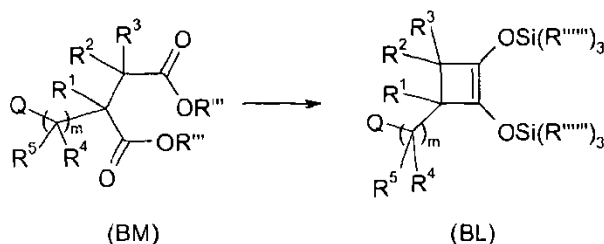
Los compuestos de fórmula (BH) y los compuestos de fórmula (BJ) pueden prepararse tratando compuestos de fórmula (BK) con compuestos de fórmula (BL) en presencia de un ácido (tal como tetracloruro de titanio o yoduro de magnesio) opcionalmente en un disolvente adecuado (tal como diclorometano) a una temperatura entre -80 °C y 30 °C (véanse, por ejemplo, Li, W.-D. Z. y Zhang, X-X. Org. Lett. (2002), 4(20), 3485-3488; Shimada, J. et al. J. Am. Chem. Soc. (1984), 106(6), 1759-73; Eberhardt, U. et. al. Chem. Ber. (1983), 116(1), 119-35 y Wheeler, T. N. Documento US4283348).

10



Los compuestos de fórmula (BK) son conocidos o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos por métodos conocidos.

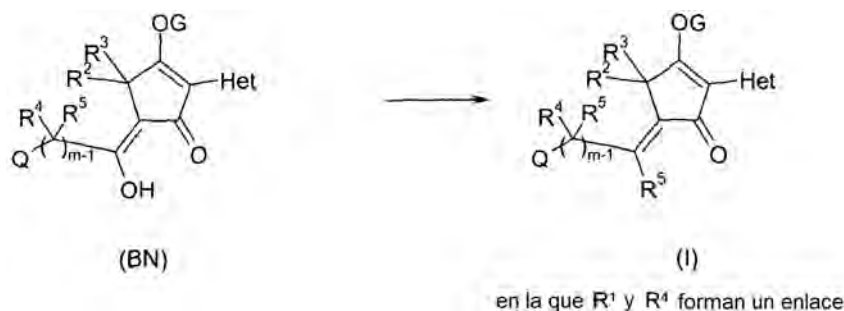
15 Los compuestos de fórmula (BL) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (BM), en la que R<sup>'''</sup> es un grupo alquilo (preferentemente metilo), en presencia de cloroalquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sililo y un metal (preferentemente sodio) en un disolvente adecuado (tal como tolueno o éter dietílico) a una temperatura entre 20 °C y 150 °C (véase, por ejemplo, Blanchard, A. N. y Burnell, D. J. Tetrahedron Lett. (2001), 42(29), 4779-4781 y Salaun, J. et al. Tetrahedron (1989), 45(10), 3151-62).



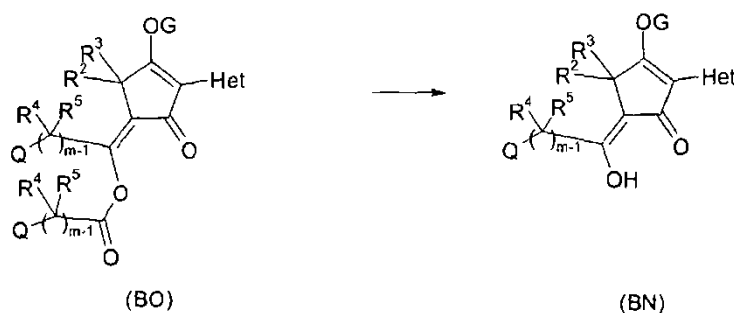


Los compuestos de fórmula (BM) son análogos a los compuestos de fórmula (H) y los compuestos de fórmula (G) y pueden prepararse por métodos conocidos análogos a aquellos descritos para los compuestos de fórmula (H) y los compuestos de fórmula (G).

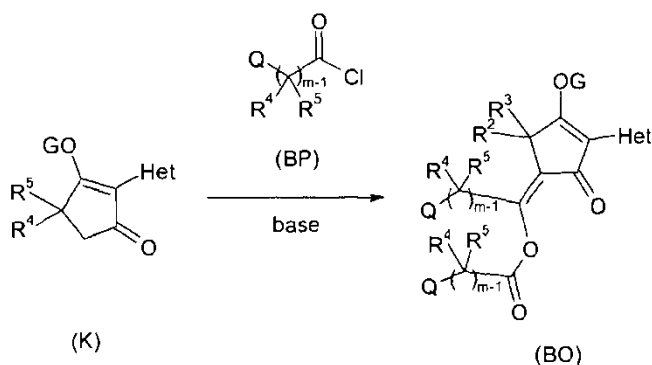
- 5 Pueden prepararse compuestos adicionales de fórmula (I), en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> forman un enlace y R<sup>5</sup> es sulfonato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (preferentemente mesilato) o sulfonato de haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (preferentemente triflato) o un sulfonato de arilo (preferible tosilato), pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (BN) siguiendo procedimientos conocidos (Specklin et al. J. Org. Chem. 2008, 73(19), 7845-7848).



- 10 Los compuestos de fórmula (BM) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (BO) bajo condiciones básicas o ácidas. Para ejemplo de un procedimiento véase G. Quinkert et al. Helv. Chim. Acta, 1986, 69(3), 469-537.

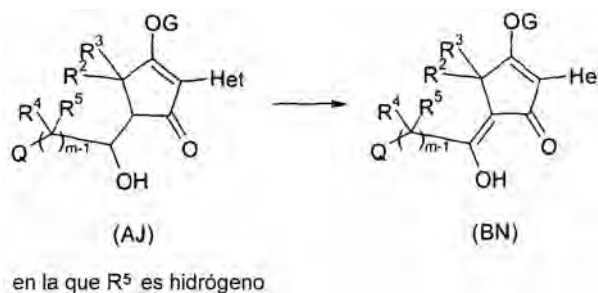


Los compuestos de fórmula (BO) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (K) en la que R<sup>5</sup> es hidrógeno con cloruros de ácido de fórmula (BP) en presencia de una base.



- 15 Los compuestos de fórmula (BP) son conocidos o pueden prepararse por métodos conocidos a partir de compuestos conocidos.

Alternativamente, los compuestos de fórmula (BN) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AJ) usando procedimientos oxidativos conocidos (véase, por ejemplo, D. B. Dess y J. C. Martin J. Org. Chem. 1983, 48 (22), 4155-4156).



Los compuestos de fórmula I según la invención pueden usarse como agentes de protección de cultivos en forma no modificada, como se obtienen en la síntesis, pero generalmente se formulan en composiciones de protección de cultivos en una variedad de formas usando adyuvantes de formulación, tales como vehículos, disolventes y sustancias tensioactivas.

Por tanto, la invención también proporciona una composición herbicida, que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I como se define en el presente documento.

Las formulaciones (composiciones) pueden estar en diversas formas físicas, por ejemplo, en forma de polvos para extender sobre la piel, geles, polvos humectables, gránulos recubiertos o impregnados para distribución manual o mecánica sobre sitios diana, gránulos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, gránulos emulsionables, comprimidos dispersables en agua, comprimidos efervescentes, cintas solubles en agua, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua (EW) o de agua en aceite (WO), otros sistemas multifásicos tales como productos de aceite/agua/aceite y agua/aceite/agua, materiales fluidos de aceite, dispersiones acuosas, dispersiones aceitosas, suspoemulsiones, suspensiones de cápsulas, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible en agua como vehículo), películas de polímero impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, del Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5ª Edición, 1999. El principio activo puede incorporarse en microfibras o micro-varillas formadas de polímeros o monómeros polimerizables y que tienen un diámetro de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 micrómetros y relación de aspecto de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1000.

Tales formulaciones pueden tanto usarse directamente como diluirse antes de uso. Pueden entonces aplicarse mediante equipo de pulverización de aplicación terrestre o aérea adecuado u otro equipo de aplicación terrestre tal como sistemas de riego de pivote central o medios de riego por goteo/chorro. Pueden prepararse disoluciones diluidas, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micro-nutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones pueden prepararse, por ejemplo, mezclando el principio activo con adyuvantes de formulación con el fin de obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, disoluciones, dispersiones o emulsiones. Los principios activos también pueden estar contenidos en microcápsulas finas que consisten en un núcleo y una envoltura polimérica. Las microcápsulas normalmente tienen un diámetro de 0,1 a 500 micrómetros. Contienen principios activos en una cantidad de aproximadamente el 25 al 95 % en peso del peso de la cápsula. Los principios activos pueden estar presentes en forma de material técnico líquido, en forma de una disolución adecuada, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida, o como un sólido monolítico. Las membranas de encapsulación comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno u otro material formador de membrana adecuado similar, poliacrilonitrilo, poliácrlato, poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano, resinas aminoplásticas o almidón químicamente modificado, u otros polímeros que son conocidos para el experto en la materia a este respecto.

Alternativamente, es posible que se formen las llamadas "microcápsulas" finas en las que el principio activo está presente en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia de base, pero en ese caso la microcápsula no está encapsulada con una membrana limitante de la difusión como se ha explicado resumidamente en el párrafo precedente.

Los principios activos pueden adsorberse sobre un vehículo poroso. Esto puede permitir que los principios activos sean liberados en su alrededor en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Otras formas de formulaciones de liberación controlada son gránulos o polvos en los que el principio activo se dispersa o disuelve en una matriz sólida que consiste en un polímero, una cera o una sustancia sólida adecuadas de menor peso molecular. Polímeros adecuados son poli(acetatos de vinilo), poliestirenos, poliolefinas, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, polivinilpirrolidonas alquiladas, copolímeros de polivinilpirrolidonas y anhídrido maleico, y ésteres y semi-ésteres de los mismos, o ésteres de celulosa químicamente modificados como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, o hidroxietilcelulosa. Ejemplos de ceras adecuadas son cera de polietileno, cera de polietileno oxidada, ceras de éster como ceras montana, ceras de origen natural como cera carnauba, cera candelilla o cera de abeja, etc. Otros materiales de matriz adecuados para formulaciones de liberación lenta son almidón, estearina o lignina.

Adyuvantes de formulación adecuados para la preparación de las composiciones según la invención son generalmente en sí conocidos.

Como vehículos líquidos pueden usarse: agua, disolventes aromáticos tales como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno y mezclas de los mismos, cumeno, mezclas de hidrocarburos aromáticos con intervalos de ebullición entre 140 y 320 °C conocidos con diversas marcas registradas como Solvesso<sup>®</sup>, Shellsol A<sup>®</sup>, Caromax<sup>®</sup>, Hydrosol<sup>®</sup>, vehículos parafínicos e isoparafínicos tales como aceites de parafina, aceites minerales, disolventes de hidrocarburos desaromatizados con intervalos de ebullición entre 50 y 320 °C conocidos, por ejemplo, con la marca registrada Exxsol<sup>®</sup>, disolventes de hidrocarburos no desaromatizados con intervalos de ebullición entre 100 y 320 °C conocidos con el nombre comercial Varsol<sup>®</sup>, disolventes isoparafínicos con intervalos de ebullición entre 100 y 320 °C conocidos con nombres comerciales como Isopar<sup>®</sup> o Shellsol T<sup>®</sup>, hidrocarburos tales como ciclohexano, tetrahidronaftaleno (tetralina), decahidronaftaleno, alfa-pineno, d-limoneno, hexadecano, isoocetano, disolventes de éster tales como acetato de etilo, acetato de *n*/*i*-butilo, acetato de amilo, acetato de *i*-bornilo, etanol de 2-etilhexilo, ésteres alquílicos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> del ácido acético conocidos con el nombre comercial Exxate<sup>®</sup>, éster etílico del ácido láctico, éster propílico del ácido láctico, éster butílico del ácido láctico, benzoato de bencilo, lactato de bencilo, dibenzoato de dipropilenglicol, ésteres dialquílicos de ácido succínico, maleico y fumárico, y disolventes polares como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, alquil C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-pirrolidonas, gamma-butirolactona, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetil-lactamida, dimetilamidas de ácidos grasos C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, dimetilamida de ácido benzoico, acetonitrilo, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, isoamilcetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metilisobutenilcetona (óxido de mesitilo), acetofenona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, disolventes y diluyentes alcohólicos tales como metanol, etanol, propanol, *n*/iso-butanol, *n*/iso-pentanol, 2-etilhexanol, *n*-octanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, 2-metil-2,4-pentanodiol, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, éter butílico de etilenglicol, éter metílico de etilenglicol, dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol y otros disolventes de éter de glicol similares basados en materias primas de etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol (PEG 400), polipropilenglicoles con masas moleculares de 400 - 4000, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, 1,4-dioxano, abietato de dietilenglicol, clorobenceno, clorotolueno, ésteres de ácidos grasos tales como octanoato de metilo, miristato de isopropilo, laurato de metilo, oleato de metilo, mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, ésteres metílicos y etílicos de aceite de semilla de colza, ésteres metílicos y etílicos de aceite de soja, aceites vegetales, ácidos grasos tales como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ésteres de ácido fosfórico y fosfónico tales como fosfato de trietilo, fosfatos de tris-alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, fosfatos de alquilarilo, fosfonatos de bis-octil-octilo.

El agua es generalmente el vehículo de elección para la dilución de los concentrados.

Vehículos sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla de pirofilita, sílice (sílice pirogénica o precipitada y opcionalmente funcionalizada o tratada, por ejemplo, silanizada), arcilla de atapulgita, tierra de diatomeas, caliza, carbonato cálcico, bentonita, montmorillonita de calcio, cascarillas de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras de nueces molidas, lignina y materiales similares, como se describen, por ejemplo, en EPA CFR 180.1001. (c) y (d). También pueden usarse fertilizantes en polvo o granulados como vehículos sólidos.

Puede usarse ventajosamente un gran número de sustancias tensioactivas tanto en formulaciones sólidas como en líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un vehículo antes de uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, anfóteras, no iónicas o poliméricas, y pueden usarse como agentes emulsionantes, humectantes, dispersantes o de suspensión, o para otros fines. Sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de sulfatos de alquilo, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; laurilsulfato de sodio, sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecilbencenosulfonato de calcio o sodio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileo, tales como etoxilatos de nonilfenol; productos de adición de alcohol-óxido de alquileo, tales como etoxilato de alcohol tridecílico; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de fosfato de mono- y di-alquilo; y también sustancias adicionales descritas, por ejemplo, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Adyuvantes adicionales que pueden normalmente usarse en formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de la cristalización, sustancias modificadoras de la viscosidad, agentes de suspensión, colorantes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes de luz, adyuvantes de mezcla, antiespumantes, agentes complejantes, 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, microbiocidas, agentes de compatibilidad y solubilizadores, y también fertilizantes líquidos y sólidos.

Las formulaciones también pueden comprender sustancias activas adicionales, por ejemplo, herbicidas adicionales, protectores de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas.

Por tanto, la invención también proporciona una composición herbicida, que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I como se define en el presente documento, y opcionalmente (o preferentemente) otro herbicida como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I, u opcionalmente (o preferentemente) un protector, o ambos.

- 5 La invención también proporciona una composición herbicida, que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I como se define en el presente documento, un protector, y opcionalmente (o preferentemente) otro herbicida como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I, en la que el protector es benoxacor, cloquintocet-mexilo, cipsulfamida, mefenpir-dietilo o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.
- 10 Las composiciones según la invención pueden incluir adicionalmente un aditivo (comúnmente denominado un adyuvante), que comprende un aceite mineral, un aceite de origen vegetal o animal, ésteres alquílicos de tales aceites o mezclas de tales aceites, y derivados de aceite. La cantidad de aditivo de aceite usado en la composición según la invención es generalmente del 0,01 al 10 %, basado en la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el aditivo de aceite puede añadirse al tanque de pulverización en la concentración deseada después de haberse preparado la mezcla de pulverización. Aditivos de aceite preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo, aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionable, tal como AMIGO® (Loveland Products Inc.), ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de res. 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 emulsionantes y modificadores del pH habituales. Aditivos de aceite especialmente preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, especialmente los derivados de metilo de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, siendo importantes, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Aquellos ésteres se conocen como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado de éster metílico de ácidos grasos preferido es AGNIQUE ME 18 RD-F® (Cognis). Aquellos y otros derivados de aceite también son conocidos del Compendium of Herbicide Adjuvants, 5ª Edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos de aceite puede mejorarse adicionalmente combinándolos con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. Ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros adecuados se enumeran en las páginas 7 y 8 del documento WO97/34485. Sustancias tensioactivas preferidas son tensioactivos aniónicos del tipo dodecibencilsulfonato, especialmente las sales de calcio de los mismos, y también tensioactivos no iónicos del tipo etoxilato de alcoholes grasos. Se da preferencia especial a los alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensioactivos comercialmente disponibles son los tipos Genapol (Clariant). También se prefieren tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados con poli(óxido de alquilo), que están comercialmente disponibles, por ejemplo, como SILWET L-77®, y también tensioactivos perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total es generalmente del 1 al 50 % en peso. Ejemplos de aditivos de aceite que consisten en mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de los mismos con tensioactivos son TURBOCHARGE®, ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

40 Dichas sustancias tensioactivas también pueden usarse en las formulaciones solas, es decir, sin aditivos de aceite.

Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo de aceite/tensioactivo puede contribuir a otra mejora de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes SOLVLESSO® y AROMATIC® (Exxon Corporation). La concentración de tales disolventes puede ser del 10 al 80 % en peso del peso total. Tales aditivos de aceite, que pueden estar en mezcla con disolventes, se describen, por ejemplo, en el documento US 4 834 908. Un aditivo de aceite comercialmente disponible desvelado en aquel documento se conoce por el nombre MERGE® (BASF). Aditivos de aceite adicionales que se prefieren según la invención son SCORE® y ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG).

Además de los aditivos de aceite enumerados anteriormente, con el fin de potenciar la actividad de las composiciones según la invención, también es posible añadir formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo, AGRIMAX® de ISP) a la mezcla de pulverización. También pueden usarse formulaciones de retículas sintéticas, tales como, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, BOND®, COURIER® o EMERALD®).

Tales aceites adyuvantes como se describen en los párrafos precedentes pueden emplearse como vehículo líquido en el que un compuesto activo se disuelve, emulsiona o dispersa según convenga dando la forma física del compuesto activo.

Las formulaciones pesticidas (por ejemplo, herbicidas) generalmente contienen del 0,1 al 99 % en peso, especialmente del 0,1 al 95 % en peso, de un compuesto de fórmula I, y preferentemente del 1 al 99,9 % en peso de un adyuvante de formulación, que preferentemente incluye del 0 al 25 % en peso de una sustancia tensioactiva.

Aunque los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

La tasa de aplicación de los compuestos de fórmula I puede variar dentro de amplios límites y depende de la naturaleza de la tierra, el método de aplicación (pre- o post-emergencia; desinfección de semillas; aplicación al surco de semillas; no aplicación en la labranza, etc.), la planta de cultivo, la mala hierba o hierba a controlar, las condiciones climáticas predominantes, y otros factores gobernados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de fórmula I según la invención se aplican generalmente a una tasa de 1 a 2000 g/ha, preferentemente 1 a 1000 g/ha, lo más preferentemente a 1 a 500 g/ha, y lo más preferentemente a 10 a 250 g/ha (en particular a 10, 15, 16, 20, 30, 50, 60, 62,5, 100, 125 o 250 g/ha).

10 Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones representativas:

(% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsionables:

principio activo: 1 al 95 %, preferentemente 60 al 90 %

agentes tensioactivos: 1 al 30 %, preferentemente 5 al 20 %

disolventes como vehículo líquido: 1 al 80 %, preferentemente 1 al 35 %

Polvos:

principio activo: 0,1 al 10 %, preferentemente 0,1 al 5 %

vehículos sólidos: 99,9 al 90 %, preferentemente 99,9 al 99 %

Concentrados de suspensión:

principio activo: 5 al 75 %, preferentemente 10 al 50 %

agua: 94 al 24 %, preferentemente 88 al 30 %

agentes tensioactivos: 1 al 40 %, preferentemente 2 al 30 %

15 Polvos humectables:

principio activo: 0,5 al 90 %, preferentemente 1 al 80 %

agentes tensioactivos: 0,5 al 20 %, preferentemente 1 al 15 %

vehículos sólidos: 5 al 95 %, preferentemente 15 al 90 %

Gránulos:

principio activo: 0,1 al 30 %, preferentemente 0,1 al 15 %

vehículos sólidos: 99,5 al 70 %, preferentemente 97 al 85 %

Gránulos dispersables en agua:

principio activo: 1 al 90 %, preferentemente 10 al 80 %

agentes tensioactivos: 0,5 al 80 %, preferentemente 5 al 30 %

vehículos sólidos: 90 al 10 %, preferentemente 70 al 30 %

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

<u>F1. Concentrados emulsionables</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	5 %	10 %	25 %	50 %
dodecibencenosulfonato de calcio	6 %	8 %	6 %	8 %
éter de poliglicol de aceite de ricino (36 moles de óxido de etileno)	4 %	-	4 %	4 %
éter de poliglicol de octilfenol (7-8 moles de óxido de etileno)	-	4 %	-	2 %

## ES 2 579 928 T3

NMP	-	10 %		20 %
mezcla de hidrocarburos arom. C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	85 %	68 %	65 %	16 %

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

<u>F2. Disoluciones</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	5 %	10 %	50 %	90 %
1-metoxi-3-(3-metoxi-propoxi)-propano	40 %	50 %	-	
polietilenglicol MW 400	20 %	10 %	-	-
NMP	-		50 %	10 %
mezcla de hidrocarburos arom. C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	35 %	30 %	-	-

Las disoluciones son adecuadas para aplicación no diluida o después de la dilución con agua.

<u>F3. Polvos humectables</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	5 %	25 %	50 %	80 %
lignosulfonato de sodio	4 %	-	3 %	-
laurilsulfato de sodio	2 %	3 %	-	4 %
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6 %	5 %	6 %
éter de poliglicol de octilfenol (7-8 moles de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
ácido silícico altamente disperso	1 %	3 %	5 %	10 %
caolín	88 %	62 %	35 %	-

5 El principio activo se mezcla minuciosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele minuciosamente en un molino adecuado, dando polvos humectables que pueden diluirse con agua dando suspensiones de cualquier concentración deseada.

<u>F4. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0,1 %	5 %	15 %
sílice altamente dispersa	0,9 %	2 %	2 %
vehículo inorg. (diámetro 0,1-1 mm)	99,0 %	93 %	83 %
por ejemplo, CaCO <sub>3</sub> o SiO <sub>2</sub>			

El principio activo se disuelve en cloruro de metileno, la disolución se pulveriza sobre el vehículo y el disolvente se evapora posteriormente a vacío.

<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0,1 %	5 %	15 %
polietilenglicol MW 200	1,0 %	2 %	3 %
sílice altamente dispersa	0,9 %	1 %	2 %
vehículo inorg. (diámetro 0,1 -1 mm)	98,0 %	92 %	80 %
por ejemplo, CaCO <sub>3</sub> o SiO <sub>2</sub>			

10 El principio activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, al vehículo humedecido con polietilenglicol. De este modo se obtienen gránulos recubiertos no pulverulentos.

<u>F6. Gránulos extruidos</u>	a)	b)	c)	d)
principio 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 principio activo se mezcla y se muele con los adyuvantes y la mezcla se humedece con agua. La mezcla resultante se extruye y a continuación se seca en una corriente de aire.

<u>F7. Gránulos dispersables en agua</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	5 %	10 %	40 %	90 %
lignosulfonato de sodio	20 %	20 %	15 %	7 %
naftaleno-sulfonato de dibutilo	5 %	5 %	4 %	2 %
Goma arábica	2 %	1 %	1 %	1 %
Tierra de diatomeas	20 %	30 %	5 %	
Sulfato de sodio		4 %	5 %	
caolín	48 %	30 %	30 %	

El principio activo se mezcla y se muele con los adyuvantes y la mezcla se humedece con agua. La mezcla resultante se extruye y a continuación se seca en una corriente de aire.

<u>F8. Polvos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0,1 %	1 %	5 %
talco	39,9 %	49 %	35 %
caolín	60,0 %	50 %	60 %

- 5 Se obtienen polvos listos para uso mezclando el principio activo con los vehículos y moliendo la mezcla en un molino adecuado.

<u>F9. Concentrados de suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	3 %	10 %	25 %	50 %
propilenglicol	5 %	5 %	5 %	5 %
éter de poliglicol de nonilfenol (15 moles de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
lignosulfonato de sodio	3 %	3 %	7 %	6 %
Heteropolisacárido (xantana)	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
1,2-Bencisotiazolin-3-ona	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
emulsión de aceite de silicona	0,7 %	0,7 %	0,7 %	0,7 %
agua	87 %	79 %	62 %	38 %

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

- 10 La invención también proporciona un método de controlar hierbas y malas hierbas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I como se define en el presente documento, o de una composición que comprende un compuesto tal, a las plantas o al sitio de las mismas.

- 15 Cultivos de plantas útiles en los que las composiciones y/o los métodos de controlar hierbas y malas hierbas según la invención pueden usarse normalmente son cereales (en particular trigo, cebada, centeno o triticale; preferentemente trigo o cebada), arroz, grano (es decir, maíz), colza, remolacha azucarera, caña de azúcar, soja,

algodón, girasol, cacahuete, o cultivos de plantación. Alternativamente, los cultivos de plantas útiles pueden ser avena (por ejemplo, *Avena sativa*, la avena común). Los cultivos de plantas útiles son preferentemente cereales (por ejemplo, trigo, cebada, centeno o tritical), arroz, maíz o soja; o más preferentemente son trigo, cebada, arroz, maíz o soja; o lo más preferentemente es arroz.

- 5 El término "cultivos" debe entenderse como que también incluye cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) como resultado de métodos convencionales de cultivo o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante, por ejemplo, a imidazolinonas, tales como imazamox, por métodos convencionales de cultivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato comercialmente disponibles con los nombres comerciales Roundup Ready® y Libertylink®.

15 Las malas hierbas que van a controlarse pueden ser malas hierbas monocotiledóneas y/o dicotiledóneas, tales como, por ejemplo, Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria (por ejemplo, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA)), Avena (por ejemplo, especies de Avena distintas de *Avena sativa* (la avena común); preferiblemente *Avena fatua* (AVEFA), también conocida como la avena silvestre común), Setaria (por ejemplo, *Setaria faberi* (SETFA)), Sinapis, Lolium (por ejemplo, *Lolium perenne* (LOLPE)), Solanum, Echinochloa (por ejemplo, *Echinochloa crus-galli* (ECHCG)), Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus (por ejemplo, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY)), Sorghum, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola y/o Veronica. Las malas hierbas que van a controlarse pueden ser alternativamente Phalaris, Apera, Leptochloa, Geranium, Beta, Brassica, Kochia, Poa, Sinapis, Polygonum, Brachiaria, Eriochloa, Bidens, Euphorbia, y/o Panicum.

25 Se prefiere el control de malas hierbas monocotiledóneas (por ejemplo, pastos de maleza); en particular Agrostis, Avena (por ejemplo, especies de Avena distintas de *Avena sativa* (la avena común); preferiblemente *Avena fatua* (AVEFA), también conocida como la avena silvestre común), Setaria (por ejemplo, *Setaria faberi* (SETFA)), Lolium (por ejemplo, *Lolium perenne* (LOLPE)), Echinochloa (por ejemplo, *Echinochloa crus-galli* (ECHCG)), Bromus, Alopecurus (por ejemplo, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY)) y/o Sorgo. Alternativamente, las malas hierbas monocotiledóneas que van a controlarse son, en particular, Phalaris, Apera, Panicum, Digitaria, Brachiaria, Poa, Eriochloa, Rottboellia y/o Leptochloa; y/o pueden ser cereales voluntarios (no cultivados) y/o maíz voluntario (no cultivado). Las malas hierbas monocotiledóneas que van a controlarse por el compuesto de fórmula I pueden ser tanto sensibles a como parcialmente o completamente resistentes a una o más herbicidas, no siendo un compuesto de fórmula I, que ya ha sido autorizado y está comercialmente disponible para uso herbicida (y/o que ya se ha usado en agricultura como herbicidas).

35 También debe entenderse que los cultivos son aquellos que se han vuelto resistentes a insectos perjudiciales por métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al barrenador europeo del maíz), 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 Seed). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por las bacterias de la tierra *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y plantas transgénicas que pueden sintetizar tales toxinas se describen en los documentos EPA-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia a insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Cultivos de plantas y su material de semilla pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo también a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). La semilla puede, por ejemplo, tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticidamente activa y al mismo tiempo ser tolerante al glifosato. El término "cultivos" debe entenderse como que también incluye cultivos obtenidos como resultado de métodos convencionales de cultivo o ingeniería genética que contienen los llamados rasgos de rendimiento (por ejemplo, aroma, estabilidad durante el almacenamiento, contenido nutricional mejorados).

Debe entenderse que las áreas bajo cultivo incluyen tierra en la que las plantas de cultivo ya están creciendo, además de la tierra prevista para el cultivo de aquellas plantas de cultivo.

- 50 Los compuestos de fórmula I según la invención también pueden usarse en combinación con herbicidas adicionales. Preferentemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula I es uno de aquellos compuestos enumerados en las Tablas 1 a 54 y/o en la Tabla A1 en el presente documento más adelante. Las siguientes mezclas del compuesto de fórmula I pueden ser importantes:

55 compuesto de fórmula I + acetoclor, compuesto de fórmula I + acifluorfenol, compuesto de fórmula I + acifluorfenol sodio, compuesto de fórmula I + aclonifeno, compuesto de fórmula I + acroleína, compuesto de fórmula I + alaclor, compuesto de fórmula I + aloxidim, compuesto de fórmula I + alcohol alílico, compuesto de fórmula I + ametrin, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfuron, compuesto de fórmula I + aminopirialid, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + sulfamato de amonio, compuesto de fórmula I + anilofos, compuesto de fórmula I + asulam, compuesto de fórmula I + atraton, compuesto de fórmula I + atrazina, compuesto de fórmula I + azimsulfuron, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I +



beflubutamid, compuesto de fórmula I + benazolin, compuesto de fórmula I + benfluralin, compuesto de fórmula I +  
 benfuresato, compuesto de fórmula I + bensulfuron, compuesto de fórmula I + bensulfuron-metilo, compuesto de  
 fórmula I + bensulida, compuesto de fórmula I + bentazona, compuesto de fórmula I + benzfendizona, compuesto de  
 5 fórmula I + benzobiciclon, compuesto de fórmula I + benzofenap, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de  
 fórmula I + bilanafos, compuesto de fórmula I + bispiribac, compuesto de fórmula I + bispiribac-sodio, compuesto de  
 fórmula I + bórax, compuesto de fórmula I + bromacilo, compuesto de fórmula I + bromobutida, compuesto de  
 fórmula I + bromoxinilo, compuesto de fórmula I + butaclor, compuesto de fórmula I + butafenacilo, compuesto de  
 fórmula I + butamifos, compuesto de fórmula I + butralin, compuesto de fórmula I + butroxidim, compuesto de  
 10 fórmula I + butilato, compuesto de fórmula I + ácido cacodílico, compuesto de fórmula I + clorato de calcio,  
 compuesto de fórmula I + cafenstrol, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I +  
 carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + CDEA, compuesto de fórmula  
 I + CEPC, compuesto de fórmula I + clorflurenol, compuesto de fórmula I + clorflurenol-metilo, compuesto de fórmula  
 I + cloridazon, compuesto de fórmula I + clorimuron, compuesto de fórmula I + clorimuron-etilo, compuesto de  
 15 fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de fórmula I + clorotoluron, compuesto de fórmula I + clorprofam,  
 compuesto de fórmula I + clorsulfuron, compuesto de fórmula I + clortal, compuesto de fórmula I + clortal-dimetilo,  
 compuesto de fórmula I + cinidon-etilo, compuesto de fórmula I + cinmetilin, compuesto de fórmula I + cinosulfuron,  
 compuesto de fórmula I + cisanilida, compuesto de fórmula I + cletodim, compuesto de fórmula I + clodinafop,  
 compuesto de fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula I + clomazona, compuesto de fórmula I +  
 20 clomeprop, compuesto de fórmula I + clopiralid, compuesto de fórmula I + cloransulam, compuesto de fórmula I +  
 cloransulam-metilo, compuesto de fórmula I + CMA, compuesto de fórmula I + 4-CPB, compuesto de fórmula I +  
 CPMF, compuesto de fórmula I + 4-PPP, compuesto de fórmula I + CPPC, compuesto de fórmula I + cresol,  
 compuesto de fórmula I + cumiluron, compuesto de fórmula I + cianamida, compuesto de fórmula I + cianazina,  
 compuesto de fórmula I + cicloato, compuesto de fórmula I + ciclosulfamuron, compuesto de fórmula I + cicloxidim,  
 25 compuesto de fórmula I + cihalofop, compuesto de fórmula I + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula I + 2,4-D,  
 compuesto de fórmula I + 3,4-DA, compuesto de fórmula I + daimuron, compuesto de fórmula I + dalapon,  
 compuesto de fórmula I + dazomet, compuesto de fórmula I + 2,4-DB, compuesto de fórmula I + 3,4-DB, compuesto  
 de fórmula I + 2,4-DEB, compuesto de fórmula I + desmedifam, compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de  
 fórmula I + diclobenilo, compuesto de fórmula I + orto-diclorobenceno, compuesto de fórmula I + paradiclorobenceno,  
 30 compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclorprop-P, compuesto de fórmula I + diclofop,  
 compuesto de fórmula I + diclofop-metilo, compuesto de fórmula I + diclosulam, compuesto de fórmula I +  
 difenzoquat, compuesto de fórmula I + metilsulfato de difenzoquat, compuesto de fórmula I + diflufenican, compuesto  
 de fórmula I + diflufenzopir, compuesto de fórmula I + dimefuron, compuesto de fórmula I + dimepiperato, compuesto  
 de fórmula I + dimetaclor, compuesto de fórmula I + dimetametrin, compuesto de fórmula I + dimetenamid,  
 35 compuesto de fórmula I + dimetenamid-P, compuesto de fórmula I + dimetipin, compuesto de fórmula I + ácido  
 dimetilarsínico, compuesto de fórmula I + dinitramina, compuesto de fórmula I + dinoterb, compuesto de fórmula I +  
 difenamid, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula I  
 + ditiopir, compuesto de fórmula I + diuron, compuesto de fórmula I + DNOC, compuesto de fórmula I + 3,4-DP,  
 compuesto de fórmula I + DSMA, compuesto de fórmula I + EBEP, compuesto de fórmula I + endotal, compuesto de  
 40 fórmula I + EPTC, compuesto de fórmula I + esprocarb, compuesto de fórmula I + etaffluralin, compuesto de fórmula  
 I + etametsulfuron, compuesto de fórmula I + etametsulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + etofumesato,  
 compuesto de fórmula I + etoxifeno, compuesto de fórmula I + etoxisulfuron, compuesto de fórmula I + etobenzanid,  
 compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I +  
 45 fentrazamida, compuesto de fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula  
 I + flazasulfuron, compuesto de fórmula I + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop, compuesto de fórmula I +  
 fluazifop-butilo, compuesto de fórmula I + fluazifop-P, compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de  
 fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flucetosulfuron,  
 compuesto de fórmula I + flucloralin, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flufenpir,  
 compuesto de fórmula I + flufenpir-etilo, compuesto de fórmula I + flumetsulam, compuesto de fórmula I +  
 50 flumiclorac, compuesto de fórmula I + flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula I + flumioxazina, compuesto de  
 fórmula I + fluometuron, compuesto de fórmula I + fluoroglicofeno, compuesto de fórmula I + fluoroglicofeno-etilo,  
 compuesto de fórmula I + flupropanato, compuesto de fórmula I + flupirsulfuron, compuesto de fórmula I +  
 flupirsulfuron-metil-sodio, compuesto de fórmula I + flurenol, compuesto de fórmula I + fluridona, compuesto de  
 fórmula I + flurocloridona, compuesto de fórmula I + fluroxipir, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de  
 55 fórmula I + flutiacet, compuesto de fórmula I + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula I + fomesafeno, compuesto de  
 fórmula I + foramsulfuron, compuesto de fórmula I + fosamina, compuesto de fórmula I + glufosinato, compuesto de  
 fórmula I + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula I + glifosato, compuesto de fórmula I + halosulfuron,  
 compuesto de fórmula I + halosulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + haloxifop, compuesto de fórmula I +  
 60 haloxifop-P, compuesto de fórmula I + HC-252, compuesto de fórmula I + hexazinona, compuesto de fórmula I +  
 imazametabenz, compuesto de fórmula I + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto  
 de fórmula I + imazapic, compuesto de fórmula I + imazapir, compuesto de fórmula I + imazaquin, compuesto de  
 fórmula I + imazetapir, compuesto de fórmula I + imazosulfuron, compuesto de fórmula I + indanofan, compuesto de  
 fórmula I + yodometano, compuesto de fórmula I + yodosulfuron, compuesto de fórmula I + yodosulfuron-metil-sodio,  
 compuesto de fórmula I + ioxinilo, compuesto de fórmula I + isoproturon, compuesto de fórmula I + isouron,  
 65 compuesto de fórmula I + isoxaben, compuesto de fórmula I + isoxaclortol, compuesto de fórmula I + isoxaflutol,  
 compuesto de fórmula I + karbutilato, compuesto de fórmula I + lactofeno, compuesto de fórmula I + lenacilo,  
 compuesto de fórmula I + linuron, compuesto de fórmula I + MAA, compuesto de fórmula I + MAMA, compuesto de

fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + MCPA-tioetilo, compuesto de fórmula I + MCPB, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop-P, compuesto de fórmula I + mefenacet, compuesto de fórmula I + mefluidida, compuesto de fórmula I + mesosulfuron, compuesto de fórmula I + mesosulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitron, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metabenziazuron, compuesto de fórmula I + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula I + metildimron, compuesto de fórmula I + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula I + metobenzuron, compuesto de fórmula I + metolaclor, compuesto de fórmula I + S-metolaclor, compuesto de fórmula I + metosulam, compuesto de fórmula I + metoxuron, compuesto de fórmula I + metribuzina, compuesto de fórmula I + metsulfuron, compuesto de fórmula I + metsulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + MK-616, compuesto de fórmula I + molinato, compuesto de fórmula I + monolinuron, compuesto de fórmula I + MSMA, compuesto de fórmula I + naproanilida, compuesto de fórmula I + napropamida, compuesto de fórmula I + naptalam, compuesto de fórmula I + neburon, compuesto de fórmula I + nicosulfuron, compuesto de fórmula I + ácido nonanoico, compuesto de fórmula I + norflurazon, compuesto de fórmula I + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula I + orbencarb, compuesto de fórmula I + ortosulfamuron, compuesto de fórmula I + orizalina, compuesto de fórmula I + oxadiargilo, compuesto de fórmula I + oxadiazon, compuesto de fórmula I + oxasulfuron, compuesto de fórmula I + oxaziclomefona, compuesto de fórmula I + oxifluorfenol, compuesto de fórmula I + paraquat, compuesto de fórmula I + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula I + pebulato, compuesto de fórmula I + pendimetalina, compuesto de fórmula I + penoxsulam, compuesto de fórmula I + pentaclorofenol, compuesto de fórmula I + pentanoclor, compuesto de fórmula I + pentoxazona, compuesto de fórmula I + petoxamid, compuesto de fórmula I + aceites de petróleo, compuesto de fórmula I + fenmedifam, compuesto de fórmula I + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula I + picloram, compuesto de fórmula I + picolinafeno, compuesto de fórmula I + pinoxaden, compuesto de fórmula I + piperofos, compuesto de fórmula I + arsenito de potasio, compuesto de fórmula I + azida de potasio, compuesto de fórmula I + pretilaclor, compuesto de fórmula I + primisulfuron, compuesto de fórmula I + primisulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + profluzol, compuesto de fórmula I + profoxidim, compuesto de fórmula I + prometon, compuesto de fórmula I + prometrin, compuesto de fórmula I + propaclor, compuesto de fórmula I + propanilo, compuesto de fórmula I + propaquizafof, compuesto de fórmula I + propazina, compuesto de fórmula I + profam, compuesto de fórmula I + propisoclor, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + propizamida, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfuron, compuesto de fórmula I + piraclonilo, compuesto de fórmula I + piraflufeno, compuesto de fórmula I + piraflufeno-etilo, compuesto de fórmula I + pirazolinato, compuesto de fórmula I + pirazosulfuron, compuesto de fórmula I + pirazosulfuron-etilo, compuesto de fórmula I + pirazoxifeno, compuesto de fórmula I + piribenzoxim, compuesto de fórmula I + piributicarb, compuesto de fórmula I + piridafol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piriftalida, compuesto de fórmula I + piriminobac, compuesto de fórmula I + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula I + pirimisulfan, compuesto de fórmula I + piritiobac, compuesto de fórmula I + piritiobac-sodio, compuesto de fórmula I + quinclorac, compuesto de fórmula I + quinmerac, compuesto de fórmula I + quinoclamina, compuesto de fórmula I + quizalofop, compuesto de fórmula I + quizalofop-P, compuesto de fórmula I + rimsulfuron, compuesto de fórmula I + setoxidim, compuesto de fórmula I + siduron, compuesto de fórmula I + simazina, compuesto de fórmula I + simetrin, compuesto de fórmula I + SMA, compuesto de fórmula I + arsenito de sodio, compuesto de fórmula I + azida de sodio, compuesto de fórmula I + clorato de sodio, compuesto de fórmula I + sulcotriona, compuesto de fórmula I + sulfentrazona, compuesto de fórmula I + sulfometuron, compuesto de fórmula I + sulfometuron-metilo, compuesto de fórmula I + sulfosato, compuesto de fórmula I + sulfosulfuron, compuesto de fórmula I + ácido sulfúrico, compuesto de fórmula I + aceites de alquitrán, compuesto de fórmula I + 2,3,6-TBA, compuesto de fórmula I + TCA, compuesto de fórmula I + TCA-sodio, compuesto de fórmula I + tebutiuron, compuesto de fórmula I + tepraloxidim, compuesto de fórmula I + terbacilo, compuesto de fórmula I + terbumeton, compuesto de fórmula I + terbutilazina, compuesto de fórmula I + terbutrin, compuesto de fórmula I + tenilclor, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tifensulfuron, compuesto de fórmula I + tifensulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + tiobencarb, compuesto de fórmula I + tiocarbazilo, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + tri-alato, compuesto de fórmula I + triasulfuron, compuesto de fórmula I + triaziflam, compuesto de fórmula I + tribenuron, compuesto de fórmula I + tribenuron-metilo, compuesto de fórmula I + tricamba, compuesto de fórmula I + triclopir, compuesto de fórmula I + trietazina, compuesto de fórmula I + trifloxisulfuron, compuesto de fórmula I + trifloxisulfuron-sodio, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + triflusulfuron, compuesto de fórmula I + triflusulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula I + tritosulfuron, 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 353292-31-6), compuesto de fórmula I + ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ilcarbonilsulfamoil]-5-metil-tiofeno-3-carboxílico (BAY636), compuesto de fórmula I + BAY747 (CAS RN 335104-84-2), compuesto de fórmula I + topramezona (CAS RN 210631-68-8), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluoro-metil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5), y compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

Las siguientes mezclas alternativas del compuesto de fórmula I pueden ser importantes (preferentemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula I es uno de aquellos compuestos enumerados en las Tablas 1 a 54 y/o en la Tabla A1 en el presente documento más adelante):

compuesto de fórmula I + uno de los compuestos herbicidas desvelados en el documento WO2010/059676 (Dow, por ejemplo, para su uso con cultivos de cereales, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexilo),

5 compuesto de fórmula I + uno de los compuestos herbicidas desvelados en el documento WO2010/059680 (Dow, por ejemplo, para su uso con cultivos de cereales, por ejemplo, puede ser más un protector distinto de cloquintocet-mexilo), y

compuesto de fórmula I + uno de los compuestos herbicidas desvelados en el documento WO2010/059671 (Dow, por ejemplo, para su uso con cultivos de arroz, por ejemplo, puede ser más un protector).

Los componentes de mezcla para el compuesto de fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en The Pesticida Manual, 12ª Edición (BCPC) 2000.

10 Los compuestos de fórmula I según la invención también pueden usarse en combinación con protectores. Preferentemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula I es uno de aquellos compuestos enumerados en las Tablas 1 a 54 más adelante. Se consideran las siguientes mezclas con protectores, especialmente:

15 compuesto de fórmula I + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula I + ácido de cloquintocet y sales del mismo, compuesto de fórmula I + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula I + ácido de fenclorazol y sales del mismo, compuesto de fórmula I + mefenpir-dietilo, compuesto de fórmula I + diácido de mefenpir, compuesto de fórmula I + isoxadifeno-etilo, compuesto de fórmula I + ácido de isoxadifeno, compuesto de fórmula I + furilazol, compuesto de fórmula I + isómero R de furilazol, compuesto de fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-  
20 [(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de fórmula I + benoxacor, compuesto de fórmula I + diclormid, compuesto de fórmula I + AD-67, compuesto de fórmula I + oxabetrinilo, compuesto de fórmula I + ciometrinilo, compuesto de fórmula I + isómero Z de ciometrinilo, compuesto de fórmula I + fenclorim, compuesto de fórmula I + ciprosulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304.415, compuesto de fórmula I + dicitlonon, compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA-24, compuesto de fórmula I + R-29148 y compuesto de fórmula I + PPG-1292.  
25 También puede observarse un efecto protector para las mezclas compuesto de fórmula I + dimron, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mecoprop y compuesto de fórmula I + mecoprop-P.

Los protectores y herbicidas anteriormente mencionados se describen, por ejemplo, en The Pesticida Manual, Decimosegunda Edición, British Crop Protection Council, 2000. R-29148 se describe, por ejemplo, por P.B. Goldsbrough et al. Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 y referencias en su interior, PPG-1292 se conoce del documento WO09211761 y la N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se  
30 conoce del documento EP365484.

Benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida, mefenpir-dietilo y N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida son protectores especialmente preferidos. El cloquintocet-mexilo es particularmente valioso y es el protector más preferido.

35 Por tanto, la invención también proporciona una composición herbicida, que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I como se define en el presente documento, y opcionalmente (o preferentemente) otro herbicida como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I, u opcionalmente (o preferentemente) un protector, o ambos.

40 La invención también proporciona una composición herbicida, que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I como se define en el presente documento, un protector, y opcionalmente (o preferentemente) otro herbicida como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I, en la que el protector es benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida, mefenpir-dietilo o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

La tasa de aplicación de protector, con respecto al herbicida (por ejemplo, el compuesto de fórmula I), es ampliamente dependiente del modo de aplicación. En el caso de tratamiento del campo se aplican:

45 a) generalmente de 0,001 a 5,0 kg de protector / ha, preferentemente de 0,001 a 0,5 kg de protector / ha, más preferentemente 2 a 100 g de protector / ha (en particular a 2,5, 5, 7,5, 10, 20 o 50 g de protector / ha); y

50 b) generalmente de 0,001 a 2 kg de herbicida / ha, pero preferentemente de 0,005 a 1 kg de herbicida / ha, más preferentemente 5 a 500 g de herbicida / ha, y lo más preferentemente a 10 a 250 g de herbicida / ha (en particular a 10, 15, 16, 20, 30, 50, 60, 62,5, 100, 125 o 250 g de herbicida / ha).

El protector y el herbicida (por ejemplo, el compuesto de fórmula I) pueden, por ejemplo, usarse (por ejemplo, cuando están juntos en una formulación de mezcla) a una relación de herbicida : protector de 16:1 a 1:1, tal como 8:1, 4:1 o 2:1, medida basándose en las tasas de aplicación de herbicida y protector en g / ha; en particular en el que el protector es cloquintocet-mexilo.

Las composiciones herbicidas según la invención son adecuadas para todos los métodos de aplicación habituales en la agricultura, tales como, por ejemplo, aplicación de pre-emergencia, aplicación de post-emergencia y desinfección de semillas. Dependiendo del uso previsto, los protectores pueden usarse para pretratar el material de semilla de la planta de cultivo (desinfectar la semilla o plantas de semillero) o introducirlo en la tierra antes o después de la siembra, seguido de la aplicación del compuesto (sin protector) de fórmula (I), opcionalmente en combinación con un co-herbicida. Sin embargo, también puede aplicarse solo o junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas. El tratamiento de las plantas o el material de semilla con el protector puede, por tanto, tener lugar en principio independientemente del momento de aplicación del herbicida. Generalmente se prefiere tratamiento de la planta por aplicación simultánea de herbicida y protector (por ejemplo, en forma de una mezcla de tanque). La tasa de aplicación de protector con respecto al herbicida es ampliamente dependiente del modo de aplicación. En el caso de tratamiento del campo se aplican generalmente de 0,001 a 5,0 kg de protector/ha, preferentemente de 0,001 a 0,5 kg de protector/ha. En el caso de desinfección de semillas, generalmente se aplican de 0,001 a 10 g de protector/kg de semilla, preferentemente de 0,05 a 2 g de protector/kg de semilla. Cuando el protector se aplica en forma líquida, con empapado de la semilla, poco antes de la siembra, es ventajoso usar disoluciones de protector que contengan el principio activo en una concentración de 1 a 10 000 ppm, preferentemente de 100 a 1000 ppm.

Se prefiere aplicar el componente de mezcla del compuesto de fórmula I junto con uno de los protectores mencionados anteriormente.

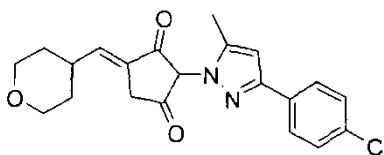
Los siguientes ejemplos ilustran la invención adicionalmente, pero no limitan la invención.

#### Ejemplos de preparación:

Aquellos expertos en la materia apreciarán que ciertos compuestos descritos a continuación son  $\beta$ -cetoenoles, y como tales, pueden existir como un tautómero individual o como una mezcla de tautómeros de ceto-enol y dicetona, como se describe, por ejemplo, por J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons. Los compuestos mostrados a continuación, y en la Tabla A1, están dibujados como un tautómero de enol individual arbitrario, pero debe deducirse que esta descripción cubre tanto la forma de dicetona como cualquier enol posible que pudiera surgir mediante tautomería. Si se observa más de un tautómero en la RMN de protón, los datos mostrados son para la mezcla de tautómeros. Además, algunos de los compuestos mostrados a continuación están dibujados como enantiómeros individuales para los fines de simplicidad, pero a menos que se especifiquen como enantiómeros individuales, estas estructuras deben interpretarse como que representan una mezcla de enantiómeros. Adicionalmente, algunos de los compuestos pueden existir como diaestereoisómeros, y debe deducirse que éstos pueden estar presentes como una mezcla de diaestereoisómeros o como cualquier diaestereoisómero individual posible.

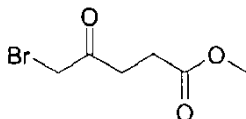
#### Ejemplo 1:

Preparación de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona

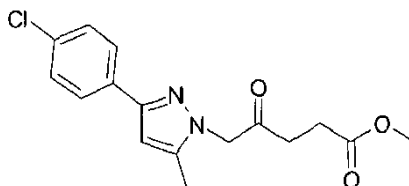


#### Etapa 1:

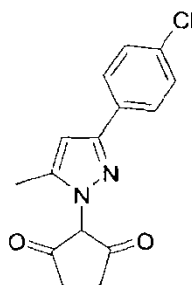
Preparación de éster metílico del ácido 5-bromo-4-oxo-pentanoico



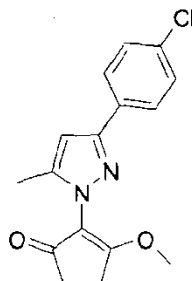
Se añadieron gota a gota 30 ml de trimetilsilildiazometano (disolución 2 M en éter dietílico) a una disolución de cloruro de 3-carbometoxipropionilo (3,75 g, 30,5 mmoles) en acetonitrilo (75 ml) durante un periodo de 10 min a temperatura ambiente. La mezcla se agitó entonces durante 1 h. La reacción se enfrió a 0 °C y se añadieron lentamente 10 g de 33 % de HBr en ácido acético durante 20 min, a continuación la reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 16 h. El disolvente se eliminó a vacío sin calentar y el residuo se disolvió en acetato de etilo (100 ml), se lavó con 50 ml de disolución saturada de bicarbonato sódico y a continuación 50 ml de salmuera. Los extractos orgánicos se pasaron a través de un separador de fases para eliminar cualquier agua y el disolvente se eliminó a vacío. El material en bruto resultante se purificó por destilación en tubo de bolas a presión reducida (~3 mbar, 150 °C) dando el éster metílico del ácido 5-bromo-4-oxo-pentanoico (7 g).

Etapa 2:Preparación de éster metílico del ácido 5-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-oxo-pentanoico

- 5 Se disolvió 3-(4-cloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol (1,84 g, 9,6 mmoles) en dimetilformamida (20 ml), seguido de la adición de hidruro de sodio (dispersión al 60 % en aceite, 384 mg, 9,6 mmoles). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 15 min, seguido de la adición de éster metílico del ácido 5-bromo-4-oxo-pentanoico (2 g, 9,6 mmoles). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante otros 30 min, antes de la adición de agua (200 ml). La disolución se extrajo entonces con acetato de etilo (2 x 150 ml). Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron a vacío. El producto en bruto se purificó entonces por cromatografía en columna (120 g columna, DCM al 90 % DCM/EtOAc durante 50 min) dando el éster metílico del ácido 5-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-oxo-pentanoico (1,84 g).

Etapa 3:Preparación de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-ciclopentano-1,3-diona

- 15 Se disolvió éster metílico del ácido 5-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-oxo-pentanoico (1,7 g, 5,5 mmoles) en dimetilformamida (16 ml) y se añadió carbonato de potasio anhidro (3 g, 22 mmoles). La mezcla se calentó entonces a 200 °C durante 10 min en el microondas (usando absorción "normal"). La reacción se redujo a vacío, y se repartió entre ácido clorhídrico 2 M (50 ml) y diclorometano (100 ml). Las capas se separaron, y la fase acuosa se saturó con cloruro sódico y se extrajo con diclorometano (100 ml). Los extractos orgánicos se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó a vacío. La reacción se purificó entonces por cromatografía en columna (usando DCM:EtOAc:AcOH (9:1:0,01 %) a (3:7:0,01 %)) dando 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-ciclopentano-1,3-diona (0,8 g).

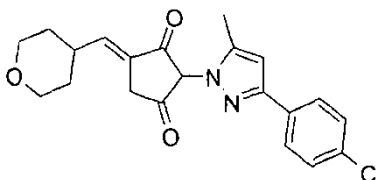
Etapa 4:Preparación de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona

- 25 Se añadió sulfato de dimetilo puro (0,12 ml, 1,3 mmoles) a temperatura ambiente a una suspensión vigorosamente agitada de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-ciclopentano-1,3-diona (374 mg, 1,3 mmoles) y carbonato de potasio (180 mg, 1,3 mmoles) en acetona (10 ml). La mezcla se calentó entonces a 60 °C durante 3 h con agitación continua, luego se enfrió y el disolvente se eliminó a vacío. El residuo se repartió entre acetato de etilo (30 ml) y disolución 1 M de hidróxido sódico (20 ml), las capas se separaron, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con acetato de etilo (2 x 20 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (20 ml), se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron. El producto en bruto se purificó entonces por cromatografía ultrarrápida

(usando 20 % al 100 % de EtOAc en DCM) dando 2-[3-(4-clorofenil)-5-metil-pirazol-1-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (253,2 mg).

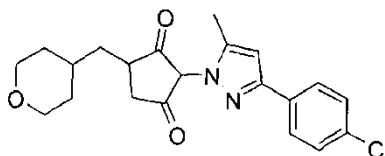
Etapa 5:

5 Preparación de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona



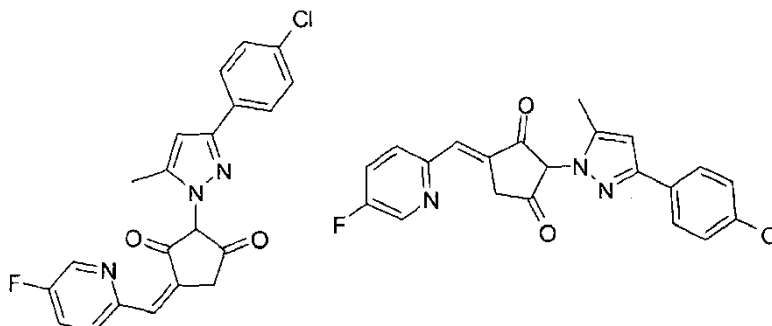
10 Se añadió gota a gota una disolución de diisopropilamida de litio (1,8 M en tetrahidrofurano/heptano/etilbenceno, 0,25 ml, 0,45 mmoles) a una disolución de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (124 mg, 0,41 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) a -78 °C, bajo nitrógeno, y se dejó con agitación a esta temperatura durante 30 minutos. Se añadió gota a gota tetrahidropiraniil-4-carbaldehído (51,5 mg, 0,45 mmoles) y la reacción se agitó a -78 °C durante otros 30 minutos. La reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente durante 30 min y se extinguió mediante la adición de ácido clorhídrico 1 M (5 ml) y se extrajo con diclorometano (3 x 10 ml) dando 223,5 mg de material en bruto. El material en bruto se disolvió en acetona (2 ml) y se añadió ácido clorhídrico 2 M (2 ml). Esta disolución se calentó en el microondas (usando absorción "normal") durante 1 h a 120 °C. Esta disolución se extrajo con diclorometano (2 x 10 ml) y los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de magnesio y se redujeron a vacío. El material en bruto se purificó por HPLC preparativa de fase inversa (eluyendo con acetonitrilo/agua) dando 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (32,2 mg).

Preparación de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona



20 A una disolución de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (9 mg, 0,02 mmoles) en metanol (0,1 ml) se añadió 5 % de paladio sobre carbón vegetal activado (1 mg) y la reacción se agitó durante 6 horas bajo 1,5 bar de hidrógeno. La disolución se filtró entonces a través de una almohadilla de Celite, se lavó con metanol (10 ml) y se concentró a vacío dando un sólido blanco, que se purificó por HPLC preparativa de fase inversa (eluyendo con acetonitrilo/agua) dando 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona (4 mg).

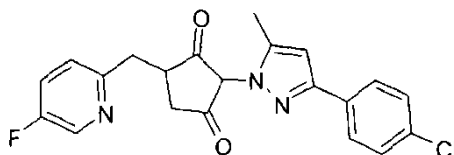
Preparación de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(5-fluoro-piridin-2-il)-met-(Z)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona y 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(5-fluoro-piridin-2-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona



30 Se añadió gota a gota una disolución de diisopropilamida de litio (1,8 M en tetrahidrofurano/heptano/etilbenceno, 0,25 ml, 0,45 mmoles) a una disolución de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (124 mg, 0,41 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) a -78 °C, bajo nitrógeno, y se dejó con agitación a esta temperatura durante 30 minutos. Entonces se añadió gota a gota 5-fluoro-piridin-2-carbaldehído (56 mg, 0,45 mmoles) y la reacción se agitó a -78 °C durante otros 30 minutos. La reacción se dejó entonces calentar hasta temperatura ambiente durante 30 min y se extinguió mediante la adición de ácido clorhídrico 1 M (5 ml) y se extrajo con diclorometano (3 x 10 ml) dando 186 mg de material en bruto. El material en bruto se disolvió en acetona (2 ml) y se añadió ácido clorhídrico 2 M (2 ml). Esta disolución se calentó en el microondas (usando absorción "normal")

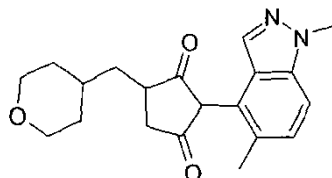
durante 1 h a 120 °C. Esta disolución se extrajo con diclorometano (2 x 10 ml) y los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de magnesio y se redujeron a vacío. El material en bruto se purificó por HPLC preparativa de fase inversa (eluyendo con acetonitrilo/agua) dando 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(5-fluoro-piridin-2-il)-met-(Z)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (22 mg) y 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(5-fluoro-piridin-2-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (5 mg).

Preparación de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-(5-fluoro-piridin-2-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona



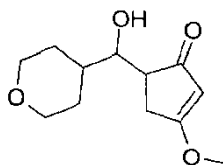
A una disolución de 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-[1-(5-fluoro-piridin-2-il)-met-(Z)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (17 mg, 0,04 mmoles) en metanol (0,4 ml) se añadió 5 % de paladio sobre carbón vegetal activado (2 mg) y la reacción se agitó durante 6 horas bajo 1,5 bar de hidrógeno. La disolución se filtró entonces a través de una almohadilla de Celite, se lavó con metanol (10 ml) y se concentró a vacío dando un sólido blanco, que se purificó por cromatografía en columna usando DCM:EtOAc:AcOH (9:1:0,01 %) a (3:7:0,01 %) dando 2-[3-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirazol-1-il]-4-(5-fluoro-piridin-2-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona (15,7 mg).

Preparación de 2-(1,5-dimetil-1H-indazol-4-il)-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona



Etapa 1:

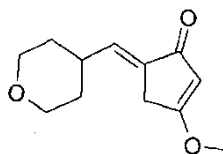
Preparación de 5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona



Se añadió gota a gota una disolución de 3-metoxi-ciclopent-2-enona (18,8 g, 0,17 moles) en THF (200 ml) durante 30 minutos (usando un embudo de adición) a una disolución de disolución de diisopropilamida de litio (1,8 M en tetrahidrofurano/heptano/etilbenceno, 103 ml, 0,18 moles) en THF (150 ml) a -78 °C, bajo nitrógeno y se dejó con agitación a esta temperatura durante 30 minutos. Entonces se añadió gota a gota tetrahidropirani-4-carbaldehído (21 g, 0,18 moles) y la reacción se agitó a -78 °C durante 30 minutos, antes de dejarse calentar hasta temperatura ambiente durante la noche (18 h). La reacción se inactivó entonces mediante la adición de ácido clorhídrico 1 M (500 ml) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 500 ml). La fase acuosa se saturó entonces con cloruro sódico y se extrajo con acetato de etilo (2 x 250 ml). Los extractos orgánicos combinados se evaporaron y el producto en bruto se purificó usando cromatografía en columna (EtOAc: hexano, 3:7 a 100 % de EtOAc) dando 5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (20,8 g).

Etapa 2:

Preparación de 3-metoxi-5-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-metiliden]-ciclopent-2-enona

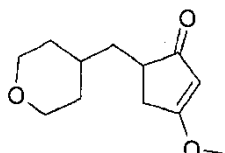


Se disolvió 5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (1,1 g, 5 mmoles) en diclorometano (25 ml) en un matraz redondo de 50 ml dotado de un condensador de reflujo. Entonces se añadieron gota a gota trietilamina (1,4 ml, 10 mmoles) y cloruro de metanosulfonilo (0,8 ml, 10 mmoles) que causó que la reacción se calentara a reflujo. Después de 10 minutos la reacción se inactivó mediante la adición de ácido clorhídrico 1 M (10 ml). Las capas se separaron y los extractos orgánicos se recogieron, se pasaron a través de un cartucho de

separación de fases y el disolvente se eliminó a vacío. El producto en bruto se disolvió en metanol (25 ml) y se añadió carbonato de potasio anhidro (1,4 g, 10 mmoles) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 72 h. El disolvente se eliminó entonces a vacío y el residuo se disolvió en acetato de etilo (25 ml) y se filtró para eliminar cualquier sólido. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo se purificó por cromatografía en columna (Hexano/EtOAc (7:3) a 100 % de EtOAc) dando 3-metoxi-5-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-metiliden]-ciclopent-2-enona (938 mg).

Etapa 3:

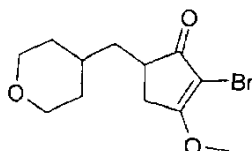
Preparación de 3-metoxi-5-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopent-2-enona



10 Se añadió una disolución de 3-metoxi-5-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-metiliden]-ciclopent-2-enona (938 mg, 4,5 mmoles) en etanol (45 ml) a 5 % de paladio sobre carbón vegetal activado (94 mg) y la reacción se agitó durante 7,5 horas bajo 3 bar de hidrógeno. La reacción se filtró entonces a través de una almohadilla de Celite, se lavó con etanol y se concentró a vacío dando 3-metoxi-5-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopent-2-enona (906 mg).

Etapa 4:

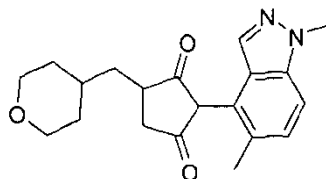
15 Preparación de 2-bromo-3-metoxi-5-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopent-2-enona



20 A una disolución con agitación de 3-metoxi-5-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopent-2-enona (906 mg, 4,7 mmoles) en 1,2-dicloroetano (15 ml) a 0 °C en un matraz ámbar se añadió en porciones durante una hora *N*-bromosuccinimida (890 mg, 5 mmoles). La reacción se agitó a 0 °C durante otros 90 minutos y a continuación se eliminó por filtración cualquier sólido restante. El filtrado se evaporó a sequedad a presión reducida, el sólido resultante se disolvió en tolueno templado (50 ml) y se lavó rápidamente con agua fría en hielo (2 x 20 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y el disolvente se evaporó a vacío. El residuo se purificó usando cromatografía en columna (40 % al 80 % de EtOAc en hexano) dando 2-bromo-3-metoxi-5-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopent-2-enona (1,1 g).

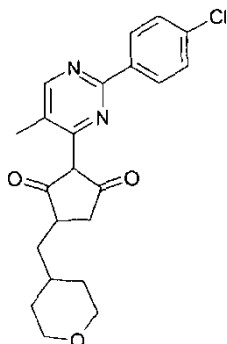
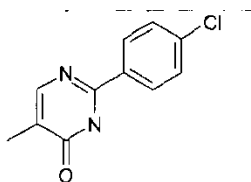
Etapa 5:

25 Preparación de 2-(1,5-dimetil-1H-indazol-4-il)-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona

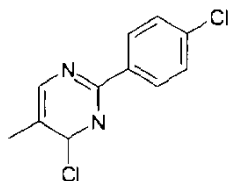


30 A una suspensión con agitación de 2-bromo-3-metoxi-5-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopent-2-enona (150 mg, 0,5 mmoles), ácido 1,5-dimetil-1H-indazol-4-borónico (148 mg, 0,78 mmoles) y fosfato de potasio recién triturado tribásico (221 mg, 1 mmol) en tolueno desgasificado anhidro (1,5 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno se añadieron acetato de paladio (6 mg, 0,03 mmoles) y 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo (21 mg, 0,05 mmoles). La reacción se calentó a 140 °C durante 30 minutos en el microondas (usando absorción "normal"). La reacción se diluyó con agua (10 ml) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 15 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (10 ml), se secaron sobre sulfato de magnesio y se evaporaron a sequedad a presión reducida dando un aceite marrón. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna (30 % de EtOAc/hexano a 100 % de EtOAc como eluyente) dando 2-(1,5-dimetil-1H-indazol-4-il)-3-metoxi-5-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopent-2-enona (41 mg). Este material se disolvió en acetona (2 ml) y se añadió ácido clorhídrico 2 M (2 ml). Esta disolución se calentó en el microondas (usando absorción "normal") durante 1 h a 120 °C. Esta disolución se extrajo entonces con diclorometano (2 x 10 ml) y los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de magnesio y se redujeron a vacío. El material en bruto se purificó por HPLC preparativa de fase inversa (eluyendo con acetonitrilo/agua) dando 2-(1,5-dimetil-1H-indazol-4-il)-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona (4 mg).

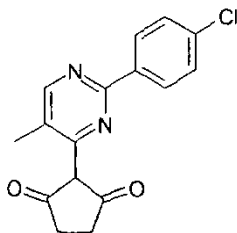


Ejemplo 2:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-dionaEtapa 1:5 Preparación de 2-(4-cloro-fenil)-5-metil-3H-pirimidin-4-ona

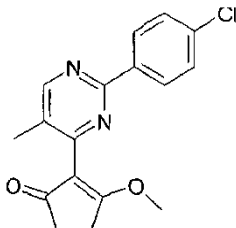
10 Se añadió metal sodio (276 mg, 12 mmoles) en porciones a etanol (15 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno y la mezcla se dejó con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos hasta que la reacción se volvió homogénea. Entonces se añadió 4-cloro-benzamidina (sal de yodhidrato) (1,41 g, 5 mmoles) en una porción y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante otros 60 minutos. Finalmente se añadió gota a gota éster etílico del ácido 2-metil-3-oxo-propiónico (716 mg, 5,5 mmoles). La reacción se dejó con agitación a temperatura ambiente durante la noche antes extinguirse la reacción lentamente con ácido clorhídrico 2 M hasta que el pH de la reacción midió pH 1. El precipitado resultante se filtró y se secó al aire, dando 2-(4-cloro-fenil)-5-metil-3H-pirimidin-4-ona como un sólido blanco (570 mg, 2,58 mmoles, rendimiento del 52 %).

15 Etapa 2:Preparación de 6-cloro-2-(4-cloro-fenil)-5-metil-1,6-dihidro-pirimidina

20 Se suspendió 2-(4-cloro-fenil)-5-metil-3H-pirimidin-4-ona (570 mg, 2,58 mmoles) en oxiclورو de fósforo (2 ml) y se calentó a reflujo durante 2 horas. La mezcla se enfrió antes de someterse a arrastre a sequedad a vacío. El producto en bruto resultante se solubilizó en agua (10 ml) y acetato de etilo (10 ml) y se separó la mezcla bifásica. La fase acuosa se extrajo adicionalmente con acetato de etilo (10 ml) antes de que los extractos orgánicos combinados se secan con sulfato de magnesio, se filtraran y se sometieran a arrastre a sequedad a vacío dando 6-cloro-2-(4-cloro-fenil)-5-metil-1,6-dihidro-pirimidina como un sólido blanco (567 mg, 2,38 mmoles, rendimiento del 92 %).

Etapa 3:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-ciclopentano-1,3-diona

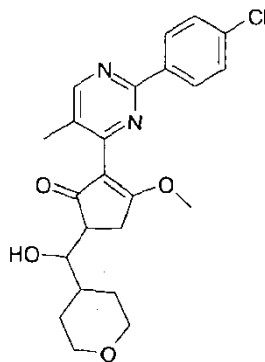
5 A un vial de microondas se añadió 1,3-ciclopentadiona (0,5 g, 5,1 mmoles), 6-cloro-2-(4-cloro-fenil)-5-metil-1,6-dihidro-pirimidina (1,04 g, 4,3 mmoles), acetato de paladio (58 mg, 0,26 mmoles), 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triiisopropilbifenilo (183 mg, 0,38 mmoles), fosfato de potasio tribásico (2,49 g, 11,7 mmoles) y 1,4-dioxano (10 ml). Éste se calentó en el microondas durante 30 minutos a 150 °C en una configuración normal con una pre-agitación de 25 segundos. La suspensión resultante se diluyó con acetato de etilo (10 ml) y ácido clorhídrico 2 M (10 ml) antes de filtrarse a través de Celite. La torta de filtración se lavó con acetato de etilo (10 ml) y ácido clorhídrico 2 M (10 ml) adicional. Se separó la mezcla bifásica resultante y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (2 x 10 ml) adicional. Las fases orgánicas combinadas se secaron entonces con sulfato de magnesio, se filtraron y se arrastraron a sequedad dando un sólido amarillo oscuro. Éste se purificó por cromatografía de fase normal (sistema en gradiente de 100 % de diclorometano - 5 % de metanol: diclorometano) dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-ciclopentano-1,3-diona como un sólido amarillo (348 mg, 1,16 mmoles, rendimiento del 22 %).

15 Etapa 4:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona

20 Se suspendió 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-ciclopentano-1,3-diona (650 mg, 2,16 mmoles) en acetona (20 ml) y se añadió carbonato de potasio (300 mg, 2,16 mmoles). Después de agitar a temperatura ambiente durante 5 minutos se añadió sulfato de dimetilo (0,20 ml, 2,16 ml) en una porción y la reacción se calentó a reflujo. Después de 3 horas a reflujo la reacción estaba completa y posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente, antes de someter a arrastre a sequedad. El sólido naranja resultante se re-solubilizó en acetato de etilo (20 ml) e hidróxido sódico 1 M (20 ml) y se separó la mezcla bifásica. La fase acuosa se extrajo adicionalmente con acetato de etilo (2 x 10 ml) antes de combinar las fases orgánicas, secar sobre sulfato de magnesio, filtrar y someter a arrastre a sequedad para aislar un sólido marrón. Éste se purificó por cromatografía de fase normal (sistema en gradiente de 100 % de diclorometano - 5 % de metanol: diclorometano) para aislar 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona como una espuma amarilla (526 mg, 1,67 mmoles, rendimiento del 77 %).

Etapa 5:

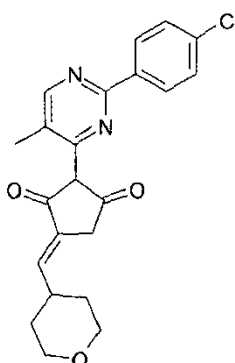
30 Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona



Una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (69,5 mg, 0,22 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (3 ml), bajo nitrógeno, se enfrió a -78 °C y se agitó durante 10 minutos antes de la adición gota a gota de diisopropilamida de litio (como una disolución 2,0 M en hexano/tetrahidrofurano/etilbenceno) (0,14 ml, 0,28 mmoles). La disolución marrón resultante se agitó a -78 °C durante otros 45 minutos antes de la adición gota a gota de 4-formiltetrahidropirano (34 mg, 0,30 mmoles). La disolución naranja se calentó entonces a temperatura ambiente. Después de 2,5 h se mostró que la reacción había alcanzado un estado estacionario y, por tanto, se extinguió con cloruro de amonio saturado (5 ml), acetato de etilo (5 ml) y agua (1 ml). Se separó la mezcla bifásica y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con acetato de etilo (2 x 5 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se sometieron a arrastre a sequedad dando un aceite amarillo. Éste se purificó por cromatografía de fase normal (100 % de diclorometano - 5 % de metanol: diclorometano) dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona como un aceite amarillo oscuro (50,3 mg, 0,12 mmoles, rendimiento del 53 %).

#### Etapa 6:

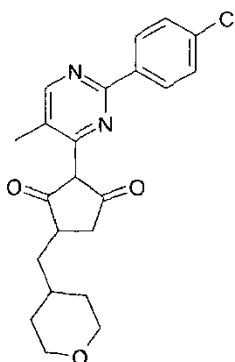
Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden-ciclopentano-1,3-diona]



Se solubilizó 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (50 mg, 0,12 mmoles) en 1,4-dioxano (2,0 ml) para formar una disolución amarilla. Entonces se añadió ácido clorhídrico concentrado (20 µl) en una porción y la disolución naranja resultante se calentó a 60 °C. Se agitó a esta temperatura durante 6 horas, añadiendo más ácido clorhídrico concentrado después de 3 horas (20 µl) y 4 horas (20 µl), antes de que se observara la finalización de la reacción. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se sometió a arrastre a sequedad dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden-ciclopentano-1,3-diona como un aceite naranja oscuro (88 mg, 0,22 mmoles, rendimiento del 185 %).

#### Etapa 7:

Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona



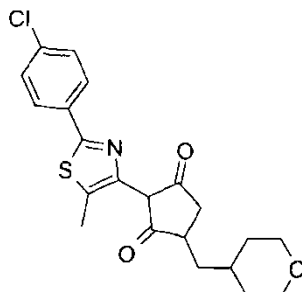
Se solubilizó 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-pirimidin-4-il]-4-[1-(tetra-hidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden-ciclopentano-1,3-diona (88 mg, 0,22 mmoles) en etanol (2,5 ml) y se añadió 5 % de paladio sobre carbón vegetal activado (4,4 mg, 5 % en peso con respecto al material de partida). La reacción se agitó a temperatura ambiente bajo 1,5 bar de presión de hidrógeno durante 14,5 horas, añadiendo más 5 % de paladio sobre carbón vegetal activado (4,4 mg, 5 % en peso con respecto al material de partida) después de 7,5 horas. La reacción se filtró entonces a través de Celite, lavando la almohadilla filtrante con etanol (10 ml). La disolución resultante se sometió a arrastre a sequedad dando un aceite amarillo que se purificó por HPLC preparativa de fase inversa (usando agua, acetonitrilo) dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-

metil-pirimidin-4-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona como un aceite amarillo pálido (9,8 mg, 0,025 mmoles, rendimiento del 11 %).

Ejemplo 3:

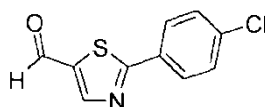
Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona

5



Etapa 1:

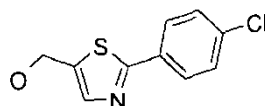
Preparación de 2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-carbaldehído



10 A una suspensión de 4-clorofeniltioamida (10 g, 58,2 mmoles) en 1,2-dimetoxietano (80 ml) se añadió 2-cloromalonaldehído (11,3 g, 87,3 mmoles), seguido de carbonato de magnesio hexahidratado (14,12 g, 30,8 mmoles), y la reacción se calentó a 60 °C bajo nitrógeno durante 3 horas. La mezcla de reacción en bruto se filtró a través de un tapón de sílice (50 g), se lavó con acetato de etilo, y el filtrado combinado se concentró a presión reducida dando 2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-carbaldehído (7,66 g).

Etapa 2:

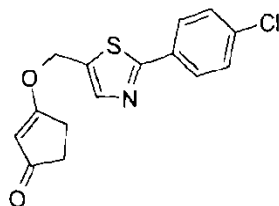
15 Preparación de [2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-metanol



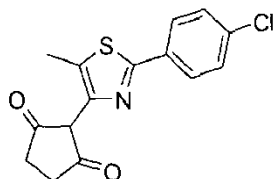
20 A una disolución de 2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-carbaldehído (5,59 g, 25 mmoles) en metanol (65 ml) a 0 °C se añadió borohidruro de sodio (1,04 g, 27,5 mmoles) en porciones durante un periodo de 5 minutos. La reacción se dejó calentar entonces hasta temperatura ambiente y se agitó bajo nitrógeno durante 3 horas. La reacción se inactivó con disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (100 ml) y se agitó durante 5 minutos, antes de eliminar el metanol a presión reducida. La mezcla heterogénea resultante se extrajo entonces con acetato de etilo (2 x 100 ml), los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó a presión reducida dando [2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-metanol (5,27 g).

Etapa 3:

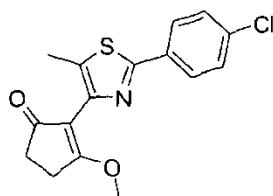
25 Preparación de 3-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-ilmetoxi]-ciclopent-2-enona



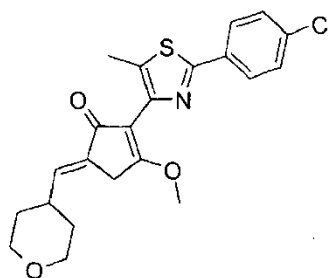
30 A una disolución de [2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-metanol (2 g, 8,8 mmoles) en THF anhidro (50 ml), a 0 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió ciclopentano-1,3-diona (1,12 g, 11,4 mmoles), seguido de trifetilfosfina (2,99 g, 11,4 mmoles). A continuación se añadió gota a gota diisopropilazodicarboxilato (2,2 ml, 11,4 mmoles) durante un periodo de 5 minutos y la reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas. La mezcla de reacción en bruto se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 3-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-ilmetoxi]-ciclopent-2-enona (2,12 g).

Etapa 4:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-ciclopentano-1,3-diona

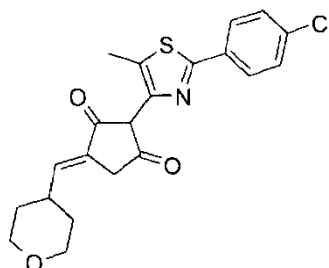
- 5 A una disolución de 3-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-ilmetoxil]-ciclopent-2-enona (1,29 g, 4,22 mmoles) en éter dimetílico de etilenglicol (10 ml) se añadió bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio (100  $\mu$ l) y la reacción se calentó a 230 °C por irradiación con microondas durante 30 minutos. La mezcla de reacción en bruto se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-ciclopentano-1,3-diona (1,12 g).

Etapa 5:10 Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona

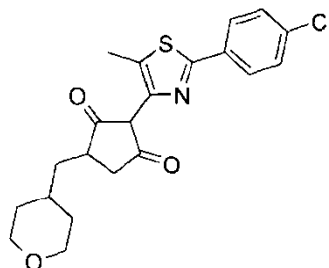
- 15 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-ciclopentano-1,3-diona (1,12 g, 3,66 mmoles) en acetona (20 ml) se añadió carbonato de potasio (1,04 g, 7,32 mmoles), seguido de yodometano (455  $\mu$ l, 7,32 mmoles), y la reacción se calentó a 40 °C durante 6 horas. El disolvente se eliminó entonces de la mezcla de reacción en bruto a presión reducida y el residuo se repartió entre agua (100 ml) y acetato de etilo (100 ml). La fase orgánica se separó, se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (780 mg).

Etapa 6:20 Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-3-metoxi-5-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopent-2-enona

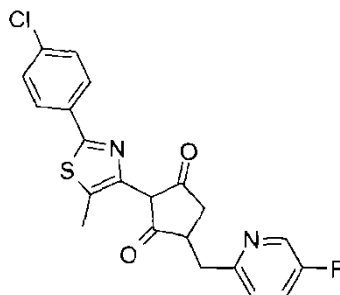
- 25 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (640 mg, 2 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (12 ml) a -78 °C bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió diisopropilamida de litio (1,8 M en THF/heptanos/etilbenceno; 1,1 ml, 2 mmoles) gota a gota durante un periodo de 5 minutos, y la reacción se dejó con agitación a 78 °C durante 30 minutos. Entonces se añadió gota a gota una disolución de tetrahidro-piran-4-carbaldehído (228 mg, 2 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) durante un periodo de 5 minutos antes de que la reacción se dejara calentar hasta temperatura ambiente y se agitara durante otros 30 minutos. Entonces se añadió *terc*-butóxido de potasio (337 mg, 3 mmoles) en una porción y la reacción se agitó durante otros 90 minutos. La reacción se inactivó mediante la adición de disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (50 ml) y se extrajo con acetato de etilo (50 ml) y después se separó la fase orgánica, se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-3-metoxi-5-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopent-2-enona (195 mg).
- 30

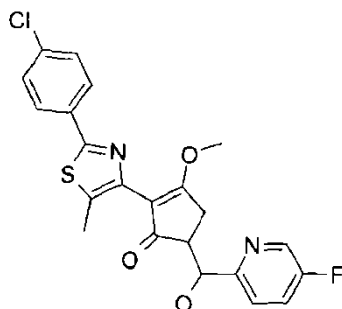
Etapa 7:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona

- 5 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-3-metoxi-5-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopent-2-enona (190 mg, 0,45 mmoles) en acetona (2 ml) se añadió ácido clorhídrico 2 N (2 ml) y la reacción se calentó a 120 °C durante 30 minutos por irradiación con microondas. La reacción en bruto se diluyó con acetato de etilo (25 ml) y se lavó con disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (25 ml), salmuera (25 ml) y después se separó la fase orgánica, se secó sobre sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó a presión reducida dando 2-[2-(4-clorofenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (168 mg).

10 Etapa 8:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona

- 15 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (130 mg, 0,32 mmoles) en etanol (2 ml) se añadió 5 % de paladio sobre carbono (13 mg), y la reacción se agitó bajo una atmósfera hidrógeno a una presión de 2 bar durante 4 horas. La mezcla de reacción en bruto se filtró a través de una almohadilla de Celite y se purificó por HPLC preparativa dirigida por masa dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona (30 mg).

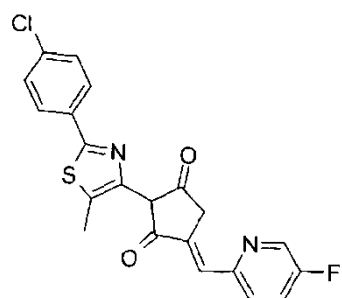
Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-(5-fluoro-piridin-2-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona

Etapa 1:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-5-[(5-fluoro-piridin-2-il)-hidroximetil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona

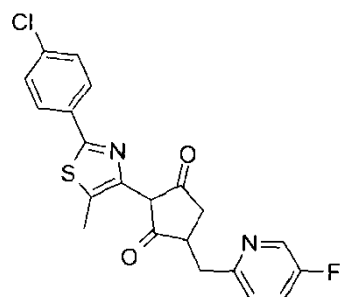
- 5 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (400 mg, 1,25 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (10 ml) a -78 °C bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió diisopropilamida de litio (1,8 M en THF/heptanos/etilbenceno; 0,76 ml, 1,37 mmoles) gota a gota durante un periodo de 5 minutos, y la reacción se dejó con agitación a 78 °C durante 30 minutos. Entonces se añadió gota a gota una disolución de 5-fluoro-piridin-2-carbaldehído (171 mg, 1,37 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) durante un periodo de 5 minutos antes de
- 10 que la reacción se dejara calentar hasta temperatura ambiente y se agitara durante otros 30 minutos. La reacción se inactivó mediante la adición de disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (50 ml) y se extrajo con acetato de etilo (50 ml) y después se separó la fase orgánica, se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-5-[(5-fluoro-piridin-2-il)-hidroxi-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (400 mg).

Etapa 2:

- 15 Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-[1-(5-fluoro-piridin-2-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona



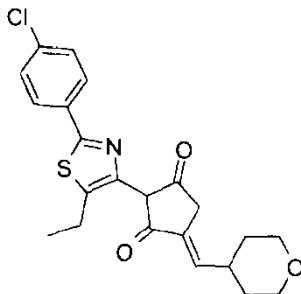
- 20 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-3-metoxi-5-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopent-2-enona (190 mg, 0,45 mmoles) en acetona (2 ml) se añadió ácido clorhídrico 2 N (2 ml) y la reacción se calentó a 130 °C durante 90 minutos por irradiación con microondas. La reacción en bruto se cargó entonces seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-[1-(5-fluoro-piridin-2-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (93 mg).

Etapa 3:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-(5-fluoro-piridin-2-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona

- 25 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-[1-(5-fluoro-piridin-2-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (70 mg, 0,17 mmoles) en ácido acético glacial (2 ml) se añadió polvo de cinc (10 mg), y la reacción se calentó a 80 °C durante 17 horas. La mezcla de reacción en bruto se cargó entonces seca sobre sílice y se purificó por

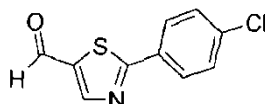
cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-metil-tiazol-4-il]-4-(5-fluoro-piridin-2-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona (55 mg).

Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona



5 Etapa 1:

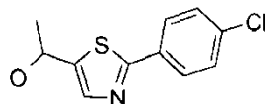
Preparación de 2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-carbaldehído



10 A una suspensión de 4-clorofeniltioamida (10 g, 58,2 mmoles) en 1,2-dimetoxietano (80 ml) se añadió 2-cloromalonaldehído (11,3 g, 87,3 mmoles), seguido de carbonato de magnesio hexahidratado (14,12 g, 30,8 mmoles), y la reacción se calentó a 60 °C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas. La mezcla de reacción en bruto se filtró a través de un tapón de sílice (50 g), que se lavó con acetato de etilo, y el filtrado combinado se concentró a presión reducida dando 2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-carbaldehído (7,66 g).

Etapa 2:

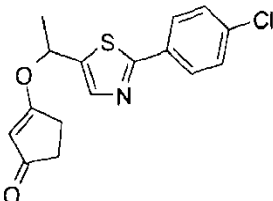
Preparación de 1-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-etanol



15 A una disolución de 2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-carbaldehído (4,95 g, 22,14 mmoles) en THF (65 ml) a 0 °C bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió cloruro de metilmagnesio (3 M en THF; 8,11 ml, 24,35 mmoles) gota a gota durante un periodo de 5 minutos. La reacción se dejó entonces calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante otras 2 horas. La reacción se inactivó con disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (100 ml) y se agitó durante 5 minutos, antes de eliminar el metanol a presión reducida. A continuación, la mezcla heterogénea resultante se extrajo con acetato de etilo (2 x 100 ml), los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó a presión reducida dando 1-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-etanol (4,71 g).

Etapa 3:

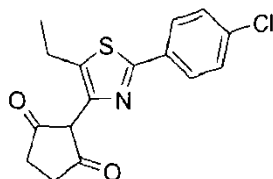
Preparación de 3-{1-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-etoxi}-ciclopent-2-enona



25 A una disolución de 1-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-etanol (4,1 g, 17,1 mmoles) en THF anhidro (100 ml), a 0 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió ciclopentano-1,3-diona (2,18 g, 22,23 mmoles), seguido de trifetilfosfina (5,83 g, 22,23 mmoles). A continuación se añadió gota a gota diisopropilazodicarboxilato (4,31 ml, 22,23 mmoles) durante un periodo de 5 minutos y la reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas. La mezcla de reacción en bruto se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 3-{1-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-etoxi}-ciclopent-2-enona (2,29 g).

30

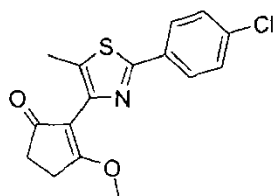


Etapa 4:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-ciclopentano-1,3-diona

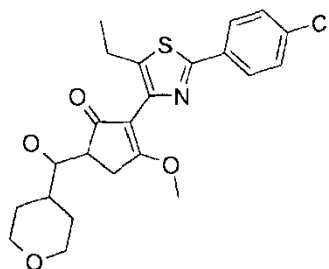
- 5 A una disolución de 3-{1-[2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-etoxi}-ciclopent-2-enona (2,29 g, 7,16 mmoles) en éter dimetílico de etilenglicol (10 ml) se añadió bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio (100  $\mu$ l) y la reacción se calentó a 230 °C por irradiación con microondas durante 30 minutos. La mezcla de reacción en bruto se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-ciclopentano-1,3-diona (681 mg).

Etapa 5:

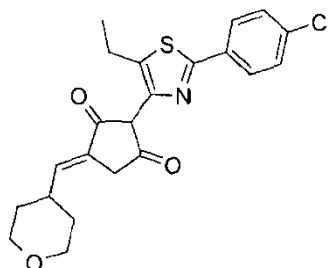
- 10 Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona



- 15 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-ciclopentano-1,3-diona (650 mg, 2,03 mmoles) en acetona (10 ml) se añadió carbonato de potasio (553 mg, 4 mmoles), seguido de yodometano (248  $\mu$ l, 4 mmoles), y la reacción se calentó a 40 °C durante 6 horas. El disolvente se eliminó entonces de la mezcla de reacción en bruto a presión reducida y el residuo se repartió entre agua (100 ml) y acetato de etilo (100 ml). La fase orgánica se separó, se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (395 mg).

Etapa 6:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona

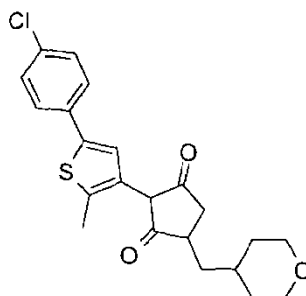
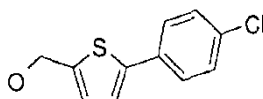
- 20 A una disolución de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (175 mg, 0,52 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (5 ml) a -78 °C bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió diisopropilamida de litio (1,8 M en THF/heptanos/etilbenceno; 1,1 ml, 2 mmoles) gota a gota durante un periodo de 1 minuto y la reacción se dejó con agitación a 78 °C durante 40 minutos. Entonces se añadió gota a gota una disolución de tetrahidro-piran-4-carbaldehído (228 mg, 2 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) durante un periodo de 30 segundos antes de que la reacción se dejara calentar hasta temperatura ambiente y se agitara durante otros 30 minutos. La reacción se inactivó mediante la adición de disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (50 ml) y se extrajo con acetato de etilo (50 ml) y la fase orgánica se separó, se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-5-[hidroxi-(tetrahidropiran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (86 mg).
- 25

Etapa 7:Preparación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona

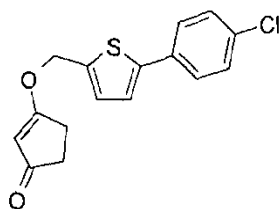
- 5 A una disolución con agitación de 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-3-metoxi-5-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopent-2-enona (85 mg, 0,19 mmoles) en 1,4-dioxano (3 ml) se añadió ácido clorhídrico 12 M (32  $\mu$ l, 0,38 mmoles) y la reacción se calentó a 60 °C durante 12 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se purificó en HPLC preparativa dirigida por masa dando 2-[2-(4-cloro-fenil)-5-etil-tiazol-4-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (4 mg).

## Ejemplo 4:

- 10 Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-(tetrahidro-piran-4-il-metil)-ciclopentano-1,3-diona

Etapa 1:Preparación de [5-(4-cloro-fenil)-tiofen-2-il]-metanol

- 15 A una disolución de 5-(4-cloro-fenil)-tiofeno-2-carbaldehído (5 g, 22,45 mmoles) en metanol (250 ml) a 0 °C bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió borohidruro de sodio (1,02 g, 26,94 mmoles) en porciones durante un periodo de 5 minutos. La reacción se dejó entonces calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas. La reacción se inactivó con disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (100 ml) y se agitó durante 5 minutos, antes de eliminar el metanol a presión reducida. La mezcla heterogénea resultante se extrajo entonces con acetato de etilo (2 x 100 ml), los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó a presión reducida dando [5-(4-cloro-fenil)-tiofen-2-il]-metanol (4,89 g).

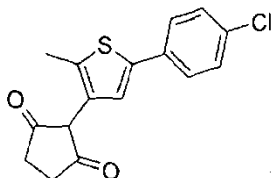
Etapa 2:Preparación de 3-[5-(4-cloro-fenil)-tiofen-2-ilmetoxil]-ciclopent-2-enona

- 25 A una disolución de [2-(4-cloro-fenil)-tiazol-5-il]-metanol (4,89 g, 21,75 mmoles) en THF anhidro (100 ml), a 0 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió ciclopentano-1,3-diona (2,78 g, 28,27 mmoles), seguido de trifetilfosfina (7,41 g, 28,27 mmoles). A continuación se añadió gota a gota diisopropilazodicarboxilato (5,48 ml, 28,27 mmoles)

durante un periodo de 5 minutos y la reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas. La mezcla de reacción en bruto se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 3-[5-(4-cloro-fenil)-tiofen-2-ilmetoxi]-ciclopent-2-enona (5,1 g).

Etapa 3:

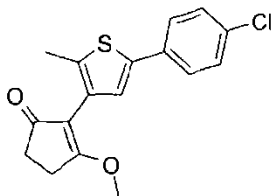
5 Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-ciclopentano-1,3-diona



10 A una disolución de 3-[5-(4-cloro-fenil)-tiofen-2-ilmetoxi]-ciclopent-2-enona (4,89, 4,22 mmoles) en 1,2-dimetoxietano (10 ml) se añadió bis(trifluorometilsulfoni)imida de 1-butil-3-metilimidazolio (100  $\mu$ l) y la reacción se calentó a 180 °C por irradiación con microondas durante 30 minutos. La mezcla de reacción en bruto se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-ciclopentano-1,3-diona (2,21 g).

Etapa 4:

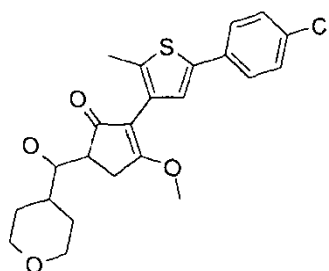
Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona



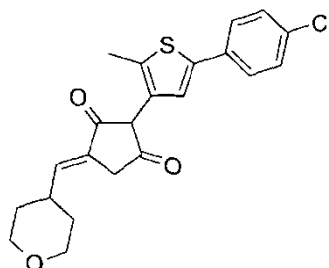
15 A una disolución de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-ciclopentano-1,3-diona (2,21 g, 7,25 mmoles) en acetona (50 ml) se añadió carbonato de potasio (1514 g, 10,87 mmoles), seguido de yodometano (670  $\mu$ l, 10,87 mmoles), y la reacción se calentó a 40 °C durante 6 horas. El disolvente se eliminó entonces de la mezcla de reacción en bruto a presión reducida y el residuo se repartió entre agua (100 ml) y acetato de etilo (100 ml). La fase orgánica se separó, se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (818 mg).

Etapa 5:

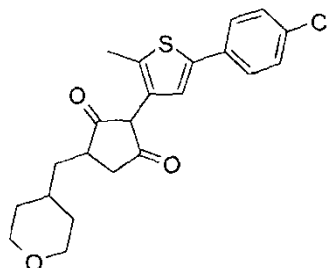
Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona



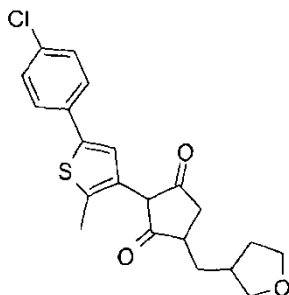
25 A una disolución de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (255 mg, 0,8 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (6 ml) a -78 °C bajo una atmósfera de nitrógeno se añadió diisopropilamida de litio (1,8 M en THF/heptanos/etilbenceno; 0,49 ml, 0,89 mmoles) gota a gota durante un periodo de 5 minutos y la reacción se dejó con agitación a 78 °C durante 30 minutos. Entonces se añadió gota a gota una disolución de tetrahidro-piran-4-carbaldehído (102 mg, 0,89 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) durante un periodo de 5 minutos antes de  
30 que la reacción se dejara calentar hasta temperatura ambiente y se agitara durante otros 30 minutos. La reacción se inactivó mediante la adición de disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (50 ml) y se extrajo con acetato de etilo (50 ml) y después se separó la fase orgánica, se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-5-[hidroxi-(tetrahidropiran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (292 mg).

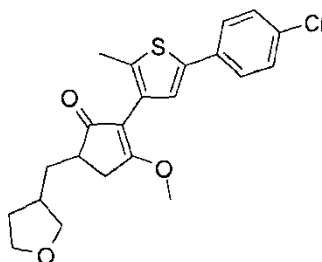
Etapa 6:Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona

- 5 A una disolución de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-5-[hidroxi-(tetrahidro-piran-4-il)-metil]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (280 mg, 0,65 mmoles) en acetona (2 ml) se añadió ácido clorhídrico 2 N (2 ml) y la reacción se calentó a 120 °C durante 60 minutos por irradiación con microondas. La reacción en bruto se diluyó con acetato de etilo (25 ml) y se lavó con disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (25 ml), salmuera (25 ml) y la fase orgánica se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (88 mg).

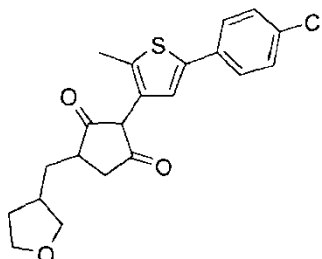
10 Etapa 7:Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona

- 15 A una disolución de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-[1-(tetrahidro-piran-4-il)-met-(E)-iliden]-ciclopentano-1,3-diona (88 mg, 0,22 mmoles) en etanol (2 ml) se añadió 5 % de paladio sobre carbono (9 mg) y la reacción se agitó bajo una atmósfera de hidrógeno a una presión de 2 bar durante 4 horas. La mezcla de reacción en bruto se filtró a través de una almohadilla de Celite y se purificó por HPLC preparativa dirigida por masa dando 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-(tetrahidro-piran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona (43 mg).

Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-(tetrahidro-furan-3-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona

Etapa 1:Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-3-metoxi-5-(tetrahydro-furan-3-ilmetil)-ciclopent-2-enona

5 A una disolución de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-3-metoxi-ciclopent-2-enona (285 mg, 0,89 mmoles) en tetrahydrofurano anhidro (6 ml) a -78 °C bajo una atmósfera de nitrógeno se añade diisopropilamida de litio (1,8 M en THF/heptanos/etilbenceno; 0,55 ml, 1,0 mmol) gota a gota durante un periodo de 5 minutos y la reacción se dejó con agitación a -78 °C durante 30 minutos. Entonces se añadió gota a gota una disolución de 3-yodometiltetrahydrofurano (212 mg, 1 mmol) en tetrahydrofurano anhidro (1 ml) durante un periodo de 5 minutos antes de que la reacción se dejara calentar hasta temperatura ambiente y se agitara durante otros 30 minutos. La reacción se inactivó mediante la adición de disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (50 ml) y se extrajo con acetato de etilo (50 ml) y después se separó la fase orgánica, se cargó seca sobre sílice y se purificó por cromatografía ultrarrápida dando 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-3-metoxi-5-(tetrahydro-furan-3-ilmetil)-ciclopent-2-enona (150 mg)

Etapa 2:Preparación de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-(tetrahydro-furan-3-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona

15 A una disolución de 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-3-metoxi-5-(tetrahydro-furan-3-ilmetil)-ciclopent-2-enona (150 mg, 0,37 mmoles) en acetona (2 ml) se añadió ácido clorhídrico 2 N (2 ml) y la reacción se calentó a 120 °C durante 60 minutos por irradiación con microondas. La reacción en bruto se diluyó con acetato de etilo (25 ml) y se lavó con disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (25 ml), salmuera (25 ml). El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo se purificó en HPLC preparativa dirigida por masa dando 2-[5-(4-cloro-fenil)-2-metil-tiofen-3-il]-4-(tetrahydro-furan-3-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona (15 mg).

Los compuestos caracterizados por HPLC-EM se analizaron usando uno de los tres métodos descritos a continuación.

Método A

25 Los compuestos caracterizados por HPLC-EM se analizaron usando un HPLC Waters 2795 equipado con una columna Waters Atlantis dC18 (longitud de la columna 20 mm, diámetro interno de la columna 3 mm, tamaño de partícula 3 micrómetros, temperatura 40 °C), matriz de fotodiodos de Waters y Micromass ZQ2000. El análisis se realizó usando un tiempo de ejecución de tres minutos, según la siguiente tabla de gradientes:

Tiempo (min)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (ml / mn)
0,00	90,0	10,0	2,00
0,25	90,0	10,0	2,00
2,00	10,0	90,0	2,00
2,50	10,0	90,0	2,00
2,60	90,0	10,0	2,00

## ES 2 579 928 T3

Tiempo (min)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (ml / mn)
3,0	90,0	10,0	2,00

Disolvente A: H<sub>2</sub>O que contiene 0,1 % de HCOOH

Disolvente B: CH<sub>3</sub>CN que contiene 0,1 % de HCOOH

### Método B

5 Los compuestos caracterizados por HPLC-EM se analizaron usando un inyector Waters 2777 con un HPLC de microbomba 1525 equipado con una columna Waters Atlantis dC18 (longitud de la columna 20 mm, diámetro interno de la columna 3 mm, tamaño de partícula 3 micrómetros), matriz de fotodiodos Waters 2996, ELSD Waters 2420 y Micromass ZQ2000. El análisis se realizó usando un tiempo de ejecución de tres minutos, según la siguiente tabla de gradientes:

Tiempo (min)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (ml / mn)
0,00	95,0	5	1,300
2,50	0,00	100	1,300
2,80	0,00	100	1,300
2,90	95,0	5	1,300

Disolvente A: H<sub>2</sub>O con 0,05 % de TFA

Disolvente B: CH<sub>3</sub>CN con 0,05 % de TFA

### Método C:

10 Los compuestos caracterizados por HPLC-EM se analizaron usando un Finnigan Surveyor MSQ Plus equipado con una columna Waters Xterra (longitud de la columna 50 mm, diámetro interno de la columna 4,6 mm, tamaño de partícula 3,5 micrómetros, temperatura 40 °C), matriz de fotodiodos de Waters y Micromass ZQ2000. El análisis se realizó usando un tiempo de ejecución de seis minutos, según la siguiente tabla de gradientes:

Tiempo (min)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (ml / mn)
0,00	90,0	10,0	1,30
3,80	0,00	100	1,30
4,80	0,00	100	1,30
5,00	90,0	10,0	1,30
6,00	90,0	10,0	1,30

Disolvente A: H<sub>2</sub>O que contiene 0,05 % de HCOOH

Disolvente B: CH<sub>3</sub>CN que contiene 0,05 % de HCOOH

### Método D

15 Los compuestos caracterizados por UPLC-EM se analizaron usando un UPLC Waters Acquity equipado con una columna Waters Atlantis dC18 (longitud de la columna 20 mm, diámetro interno de la columna 3 mm, tamaño de partícula 3 micrómetros, temperatura 40 °C), matriz de fotodiodos de Waters y Micromass ZQ2000. El análisis se realizó usando un tiempo de ejecución de dos minutos, según la siguiente tabla de gradientes:

Tiempo (min)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (ml / mn)
0,00	90,0	10,0	2,00
1,50	10,0	90,0	2,00
1,75	10,0	90,0	2,00
1,9	90,0	10,0	2,00

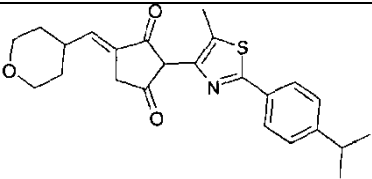
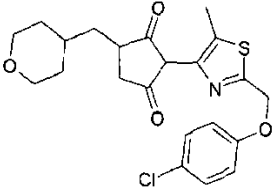
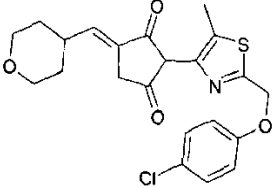
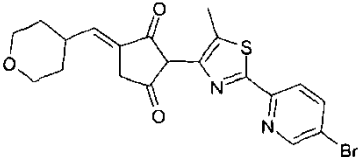
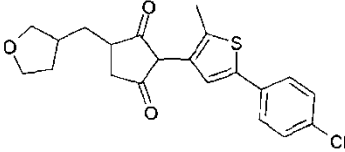
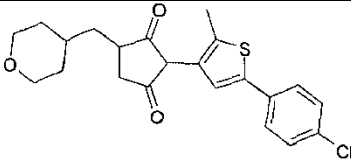
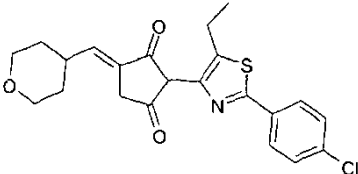
ES 2 579 928 T3

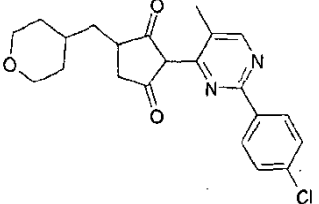
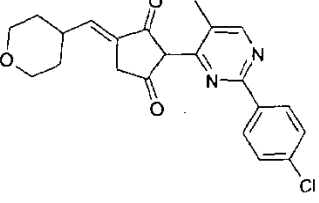
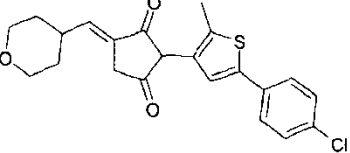
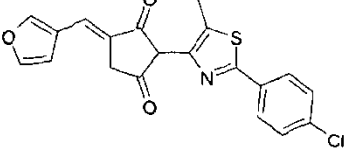
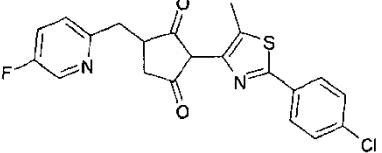
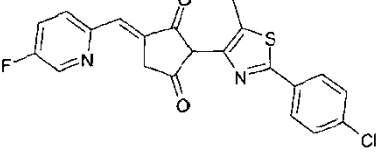
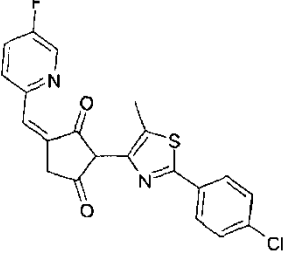
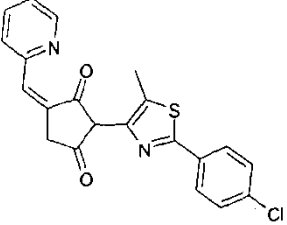
Tiempo (min)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (ml / mn)
2,00	90,0	10,0	2,00

Disolvente A: H<sub>2</sub>O que contiene 0,1 % de HCOOH

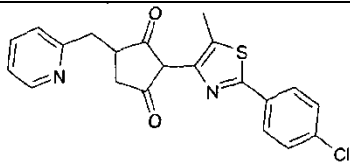
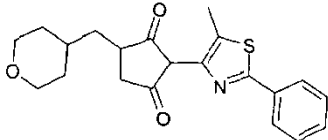
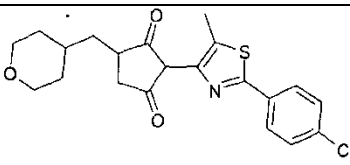
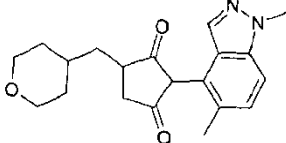
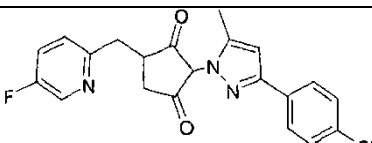
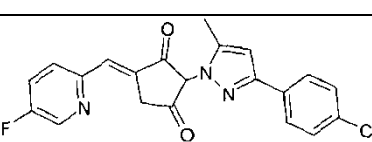
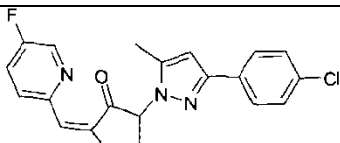
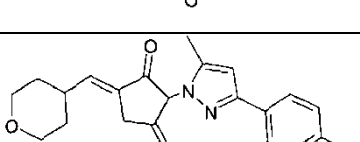
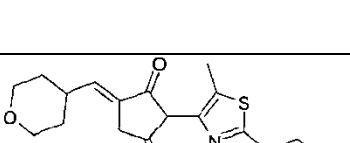
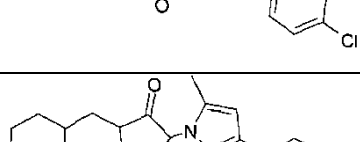
Disolvente B: CH<sub>3</sub>CN que contiene 0,1 % de HCOOH

Tabla A1

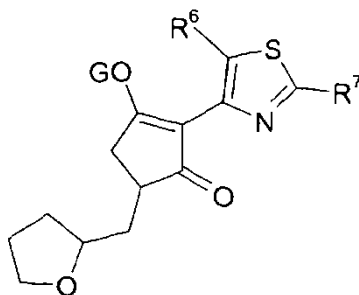
Número de compuesto	Estructura	EM/CL, RMN u otros datos físicos
A1		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 410 rt= 1,43 min
A2		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 434, 436 rt= 1,03 min
A3		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 432, 434 rt= 1,16 min
A4		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 447, 449 rt= 1,12 min
A5		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 389, 391 rt= 0,94 min
A6		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 403, 405 rt= 0,99 min
A7		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 416, 418 rt= 1,35 min

Número de compuesto	Estructura	EM/CL, RMN u otros datos físicos
A8		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 399, 401 rt= 1,00 min
A9		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 397, 399 rt= 1,04 min
A10		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 401, 403 rt= 1,01 min
A11		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 384, 386 rt= 1,36 min
A12		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 415, 417 rt= 1,03 min
A13		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 413, 415 rt= 1,03 min
A14		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 413, 415 rt= 1,41 min
A15		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 395, 397 rt= 1,24 min



Número de compuesto	Estructura	EM/CL, RMN u otros datos físicos
A16		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 397, 399 rt= 0,79 min
A17		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 370 rt=1,02 min
A18		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 404, 406 rt= 1,12 min
A19		EM/CL (Método A) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 341, 342 rt = 1,14 min
A20		EM/CL (Método A) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 398, 400 rt = 1,41 min
A21		EM/CL (Método A) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 396, 398 rt= 1,45 min
A22		EM/CL (Método A) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 396, 398 rt= 1,59 min
A23		EM/CL (Método A) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 385, 387 rt= 1,40 min
A24		EM/CL (Método D) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 402, 404 rt= 1,27 min
A25		EM/CL (Método A) ES <sup>+</sup> : MH <sup>+</sup> = 387, 389 rt= 1,35 min

La Tabla 1 cubre 98 compuestos del siguiente tipo:



en el que G, es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se describen en la Tabla 1 a continuación:

Número de compuesto	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
1.001	CH <sub>3</sub>	H
1.002	CH <sub>3</sub>	F
1.003	CH <sub>3</sub>	Cl
1.004	CH <sub>3</sub>	Br
1.005	CH <sub>3</sub>	I
1.006	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.007	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.008	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Pr
1.009	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -Pr
1.010	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Bu
1.011	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -Bu
1.012	CH <sub>3</sub>	<i>t</i> -Bu
1.013	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
1.014	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.015	CH <sub>3</sub>	<i>O</i> <i>n</i> -Pr
1.016	CH <sub>3</sub>	<i>O</i> <i>i</i> -Pr
1.017	CH <sub>3</sub>	-CCH
1.018	CH <sub>3</sub>	-CH=CH <sub>2</sub>
1.019	CH <sub>3</sub>	Fenilo
1.020	CH <sub>3</sub>	2-fluorofenilo
1.021	CH <sub>3</sub>	2-clorofenilo
1.022	CH <sub>3</sub>	2-trifluorometilfenilo
1.023	CH <sub>3</sub>	2-nitrofenilo
1.024	CH <sub>3</sub>	2-metilfenilo
1.025	CH <sub>3</sub>	2-metanosulfonilfenilo
1.026	CH <sub>3</sub>	2-cianofenilo

## ES 2 579 928 T3

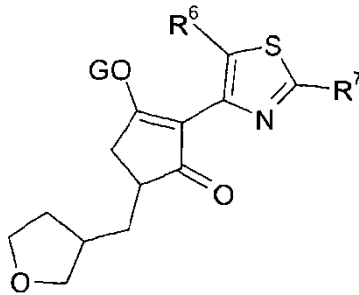
Número de compuesto	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
1.027	CH <sub>3</sub>	3-fluorofenilo
1.028	CH <sub>3</sub>	3-clorofenilo
1.029	CH <sub>3</sub>	3-trifluorometilfenilo
1.030	CH <sub>3</sub>	3-nitrofenilo
1.031	CH <sub>3</sub>	3-metilfenilo
1.032	CH <sub>3</sub>	3-metanosulfonilfenilo
1.033	CH <sub>3</sub>	3-cianofenilo
1.034	CH <sub>3</sub>	4-fluorofenilo
1.035	CH <sub>3</sub>	4-clorofenilo
1.036	CH <sub>3</sub>	4-bromofenilo
1.037	CH <sub>3</sub>	4-difluorometoxifenilo
1.038	CH <sub>3</sub>	2-fluoro-4-clorofenilo
1.039	CH <sub>3</sub>	3-fluoro-4-clorofenilo
1.040	CH <sub>3</sub>	2-cloro-4-clorofenilo
1.041	CH <sub>3</sub>	2-cloro-4-fluorofenilo
1.042	CH <sub>3</sub>	3-cloro-4-clorofenilo
1.043	CH <sub>3</sub>	3-cloro-4-fluorofenilo
1.044	CH <sub>3</sub>	2-metil-4-clorofenilo
1.045	CH <sub>3</sub>	4-trifluorometilfenilo
1.046	CH <sub>3</sub>	4-nitrofenilo
1.047	CH <sub>3</sub>	4-metilfenilo
1.048	CH <sub>3</sub>	4-metanosulfonilfenilo
1.049	CH <sub>3</sub>	4-cianofenilo
1.050	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
1.051	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F
1.052	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl
1.053	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Br
1.054	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	I
1.055	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1.056	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.057	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Pr
1.058	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -Pr
1.059	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Bu
1.060	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -Bu

## ES 2 579 928 T3

Número de compuesto	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
1.061	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	t-Bu
1.062	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
1.063	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.064	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	O <i>n</i> -Pr
1.065	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	O <i>i</i> -Pr
1.066	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CCH
1.067	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH=CH <sub>2</sub>
1.068	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Fenilo
1.069	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-fluorofenilo
1.070	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-clorofenilo
1.071	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-trifluorometilfenilo
1.072	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-nitrofenilo
1.073	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-metilfenilo
1.074	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-metanosulfonilfenilo
1.075	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-cianofenilo
1.076	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-fluorofenilo
1.077	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-clorofenilo
1.078	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-trifluorometilfenilo
1.079	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-nitrofenilo
1.080	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-metilfenilo
1.081	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-metanosulfonilfenilo
1.082	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-cianofenilo
1.083	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-fluorofenilo
1.084	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-clorofenilo
1.085	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-bromofenilo
1.086	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-difluorometoxifenilo
1.087	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-fluoro-4-clorofenilo
1.088	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-fluoro-4-clorofenilo
1.089	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-cloro-4-clorofenilo
1.090	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-cloro-4-fluorofenilo
1.091	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-cloro-4-clorofenilo
1.092	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-cloro-4-fluorofenilo
1.093	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-metil-4-clorofenilo
1.094	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-trifluorometilfenilo

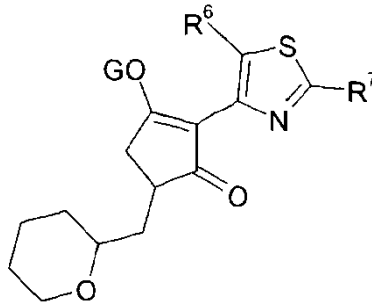
Número de compuesto	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
1.095	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-nitrofenilo
1.096	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-metilfenilo
1.097	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-metanosulfoniifenilo
1.098	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-cianofenilo

La Tabla 2 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



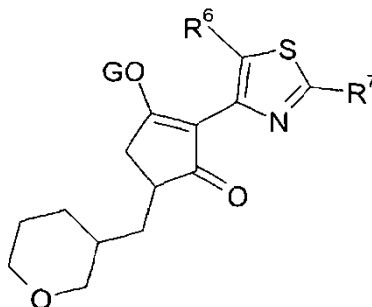
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

5 La Tabla 3 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



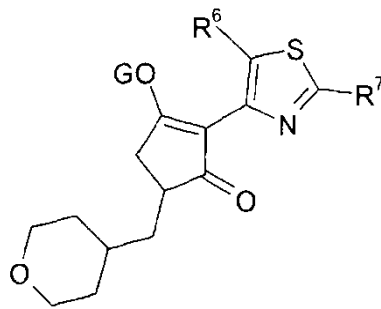
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 4 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



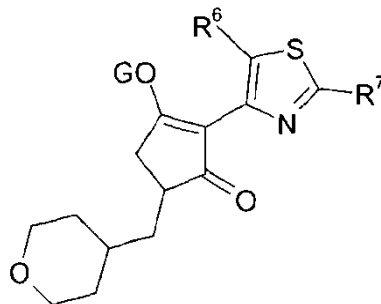
10 en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 5 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



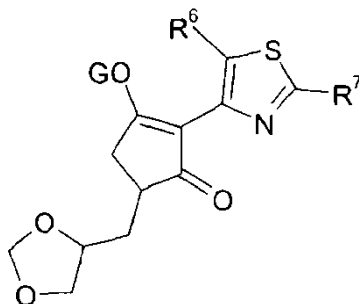
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 6 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



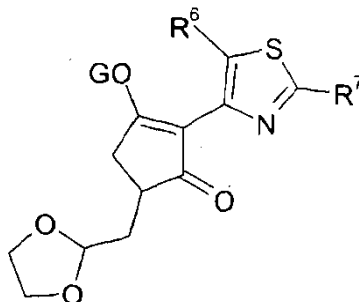
5 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 7 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

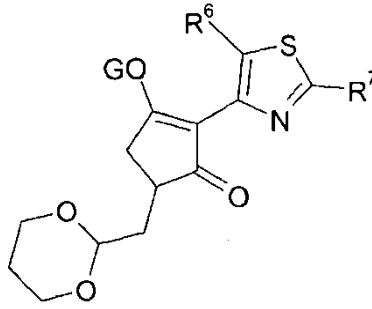
La Tabla 8 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



10

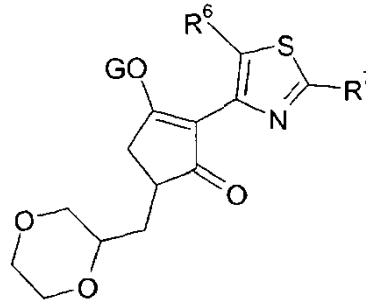
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 8 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



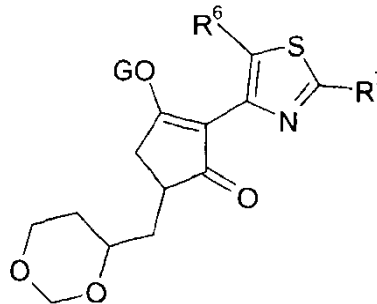
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 9 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



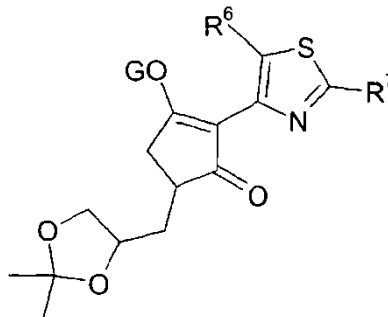
5 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 10 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

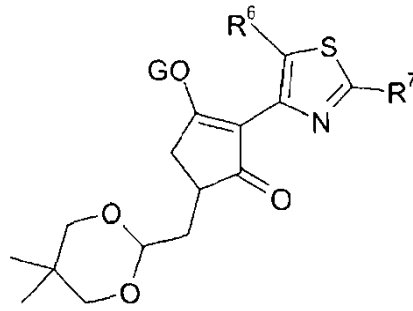
La Tabla 11 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



10

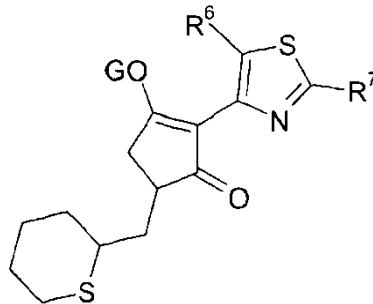
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 12 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



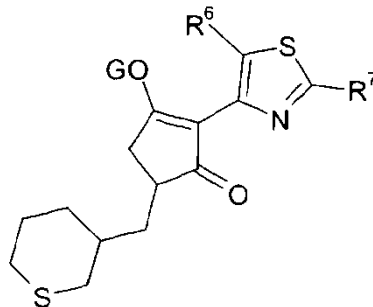
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 13 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



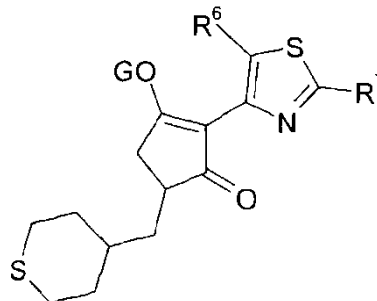
5 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 14 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 15 cubre 98 compuestos del siguiente tipo

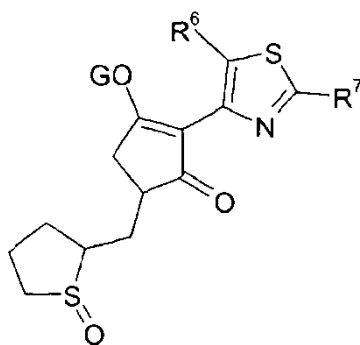


10

en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

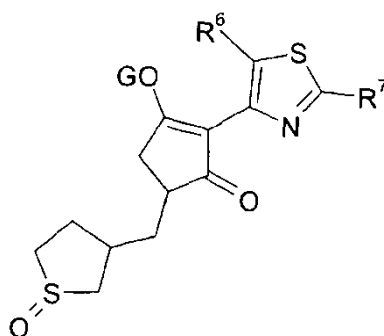
La Tabla 16 cubre 98 compuestos del siguiente tipo





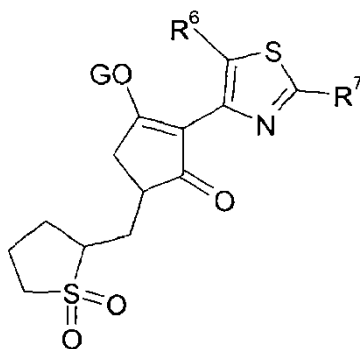
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 17 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



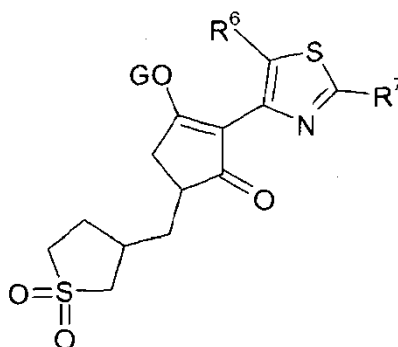
5 en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 18 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

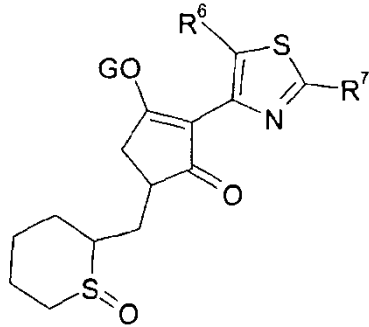
La Tabla 19 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



10

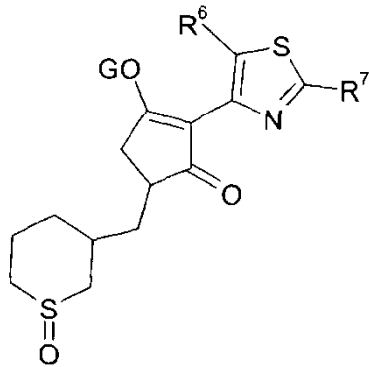
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 20 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

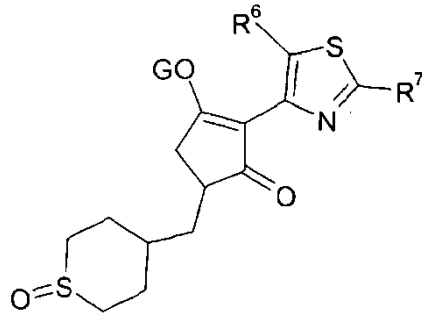
La Tabla 21 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



5

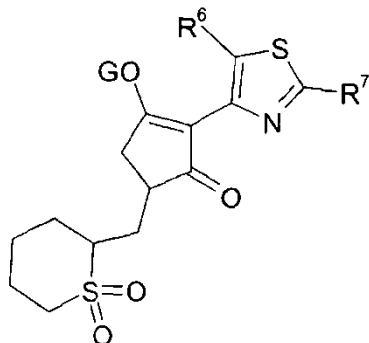
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 22 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



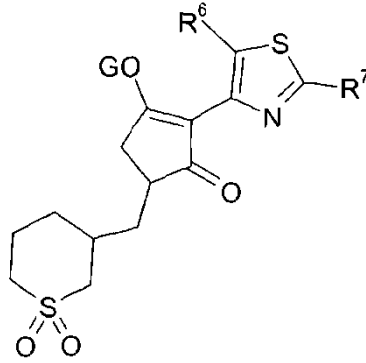
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

10 La Tabla 23 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



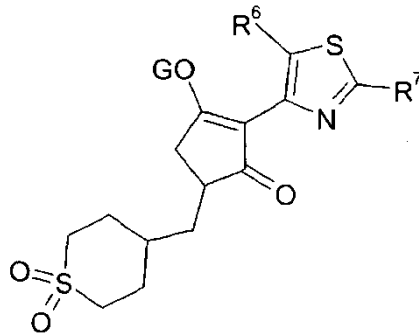
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 24 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

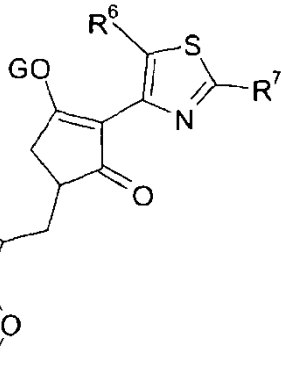
La Tabla 25 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



5

en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

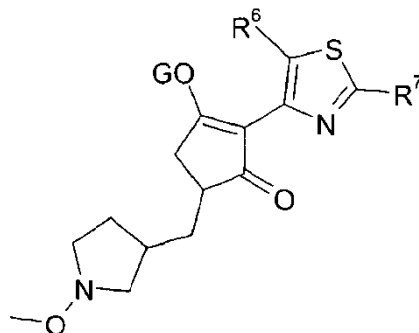
La Tabla 26 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

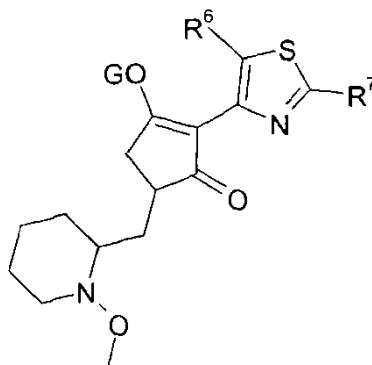
10

La Tabla 26 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



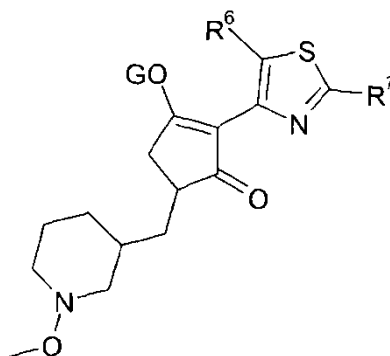
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 28 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



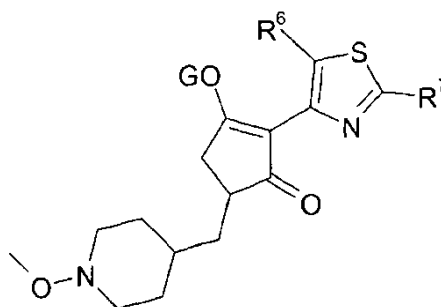
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

5 La Tabla 29 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



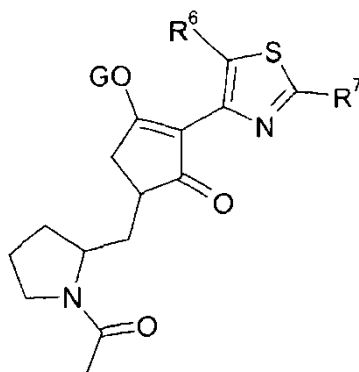
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 30 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



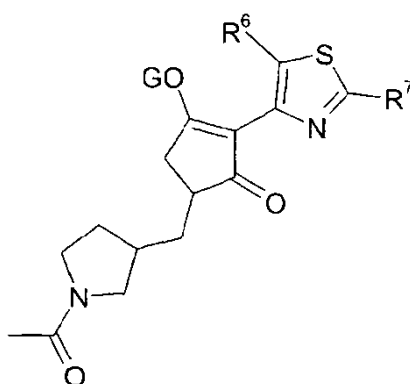
10 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 31 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



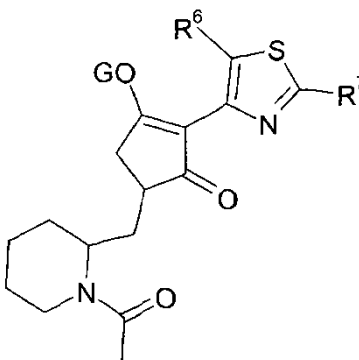
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 32 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



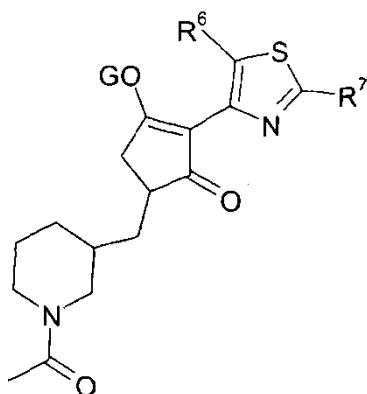
5 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 33 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



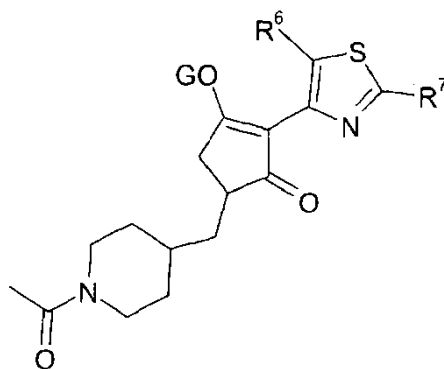
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 34 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



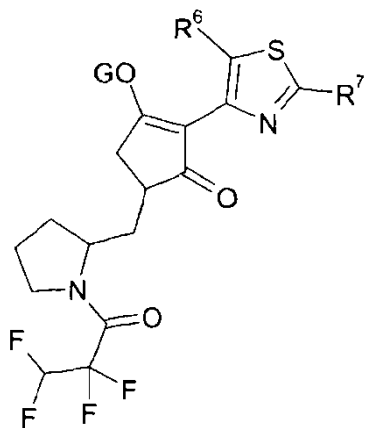
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 35 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



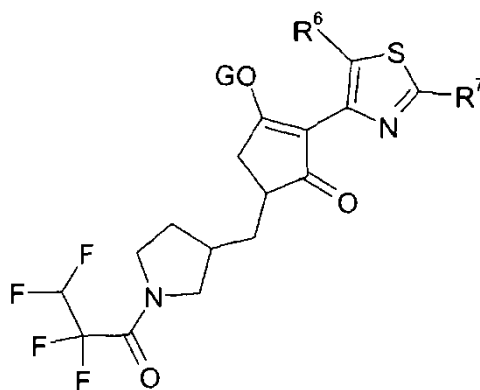
5 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 36 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



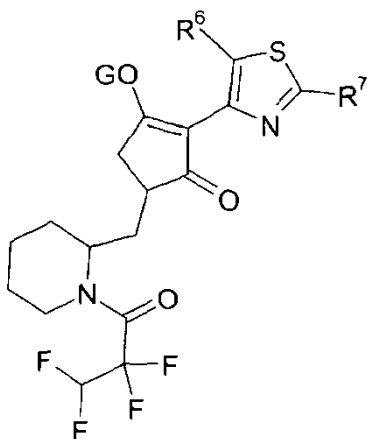
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 37 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



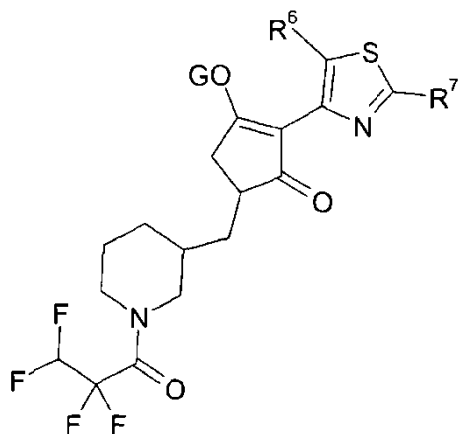
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 38 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



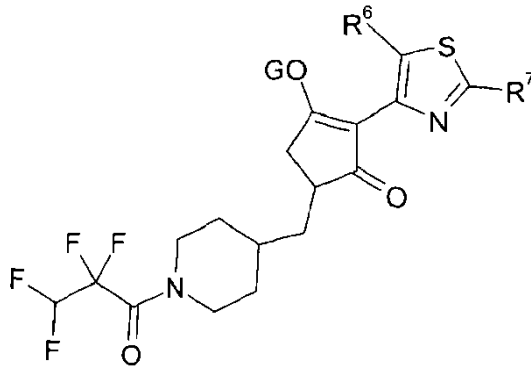
5 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 39 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



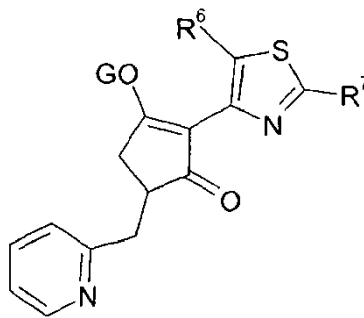
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 40 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



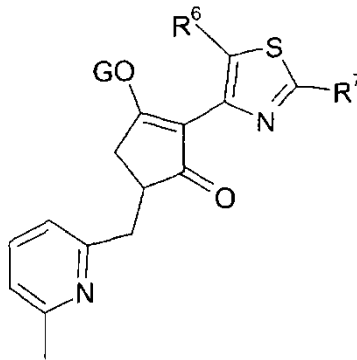
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 41 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



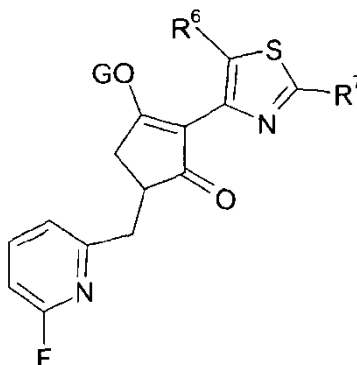
5 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 42 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 43 cubre 98 compuestos del siguiente tipo

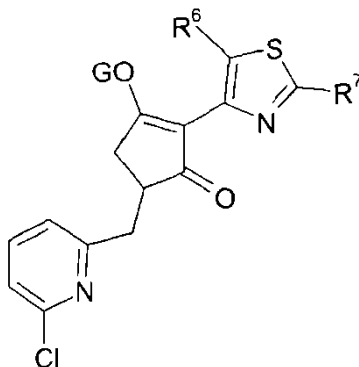


10

en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

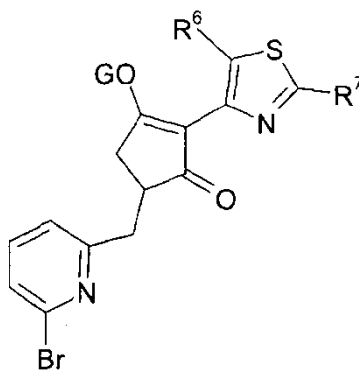


La Tabla 44 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

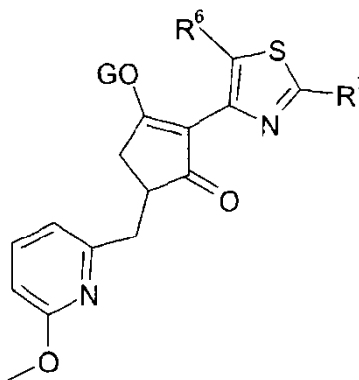
La Tabla 44 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



5

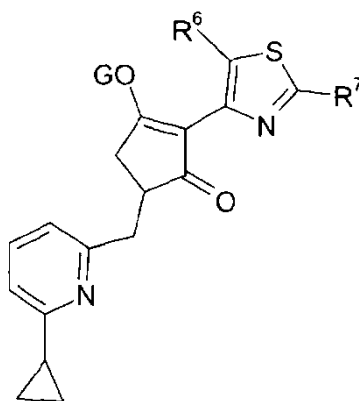
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 45 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



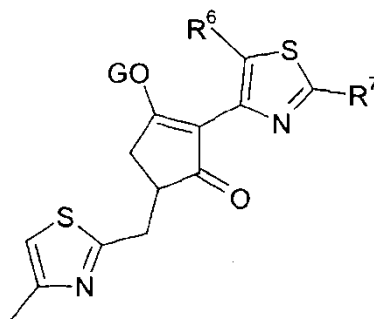
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

10 La Tabla 46 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



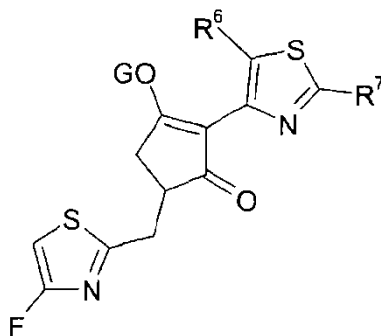
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 47 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



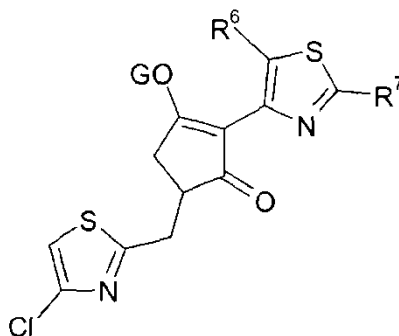
5 en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 48 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



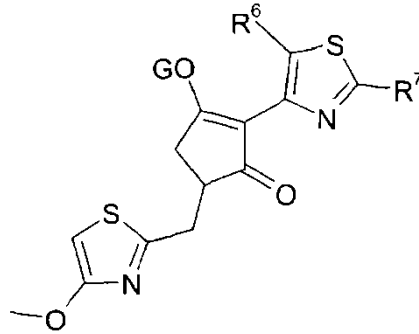
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 49 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



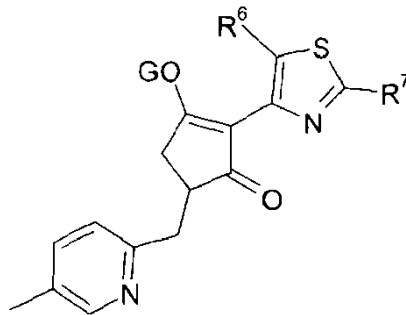
en el que G es hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 50 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

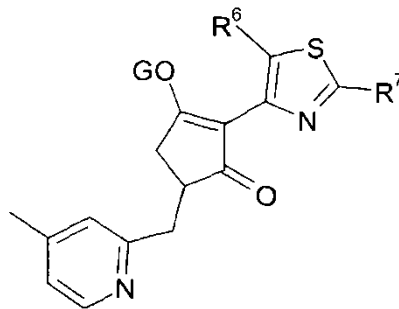
La Tabla 51 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



5

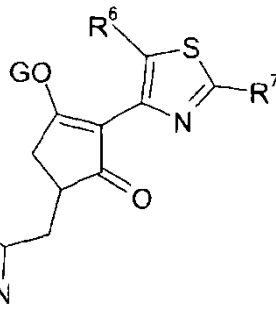
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 52 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



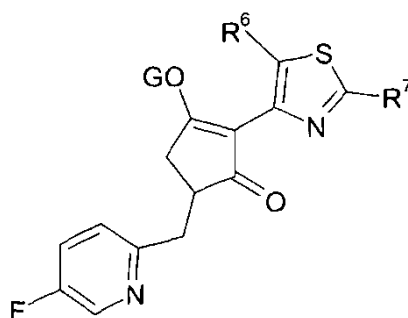
en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

10 La Tabla 54 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

La Tabla 55 cubre 98 compuestos del siguiente tipo



en el que G es hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se han descrito en la Tabla 1.

### Ejemplos biológicos

#### Ejemplo A:

- 5 Se siembran semillas de una variedad de especie de prueba en tierra estándar en macetas. Después del cultivo durante un día (pre-emergencia) o después de 8 días de cultivo (post-emergencia) bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizan con una disolución de pulverización acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en disolución de acetona / agua (50:50) que contenía 0,5 % de Tween 20 (monolaurato de sorbitano con polioxietileno, CAS RN 9005-64-5).
- 10 Las plantas de prueba se cultivan entonces en un invernadero bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad) y se riegan dos veces al día. Después de 13 días para la pre y post-emergencia, la prueba se evalúa (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

Plantas de prueba:

*Lolium perenne* (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Avena fatua* (AVEFA)

#### 15 Actividad post-emergencia

Número de compuesto	Tasa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A1	250	0	10	10	0
A2	250	10	10	20	0
A3	250	0	10	20	0
A4	250	0	20	70	0
A5	250	30	50	80	50
A6	250	0	50	60	0
A7	250	60	90	100	100
A8	250	50	50	90	50
A9	250	40	20	100	60
A10	250	10	20	70	0
A11	250	0	10	80	0
A12	250	100	100	100	90
A13	250	0	10	20	10
A15	250	0	10	20	0
A16	250	100	90	100	100
A17	250	100	90	100	90
A18	250	100	100	100	100

## ES 2 579 928 T3

Número de compuesto	Tasa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A19	250	0	20	40	10
A20	250	90	80	100	90
A21	250	60	70	90	30
A22	250	50	70	90	60
A23	250	100	90	100	100
A24	250	90	100	100	90
A25	250	100	100	100	100

### Actividad pre-emergencia

Número de compuesto	Tasa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A1	10	10	50	0	A1
A7	80	70	100	70	A7
A8	80	50	100	60	A8
A9	70	10	100	50	A9
A12	100	100	100	90	A12
A16	90	90	100	80	A16
A17	100	70	100	50	A17
A18	100	80	100	90	A18
A20	70	40	100	20	A20
A21	90	40	90	10	A21
A22	60	40	70	20	A22
A23	100	90	100	90	A23
A24	100	60	100	60	A24
A25	90	70	100	70	A25

### **EJEMPLO B:**

- 5 Se sembraron semillas de la variedad de trigo de invierno 'Hereward' en tierra estándar en macetas. Después de 8 días de cultivo bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizaron post-emergencia con una disolución de pulverización acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en disolución de acetona / agua (50:50) que contenía 0,5 % de Tween 20 (monolaurato de sorbitano con polioxietileno, CAS RN 9005-64-5).
- 10 Se sembraron semillas de la variedad de trigo de invierno 'Hereward' tratadas con una formulación humectable en polvo del protector herbicida de cereales, cloquintocet-mexilo, a una tasa de 0,5 gramos por kilogramo de semilla seca antes del inicio de la prueba en invernadero. Se sembró una semilla por maceta de plástico de 1,5 pulgadas en una tierra de marga arenosa a una profundidad de 1 cm, 8 días antes de la aplicación de los compuestos de prueba, y se regó y se cultivó bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad). Las plantas se pulverizaron post-emergencia con una disolución de pulverización acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en disolución de acetona / agua (50:50) que contenía 0,5 % de Tween 20 (monolaurato de sorbitano con polioxietileno, CAS RN 9005-64-5).
- 15

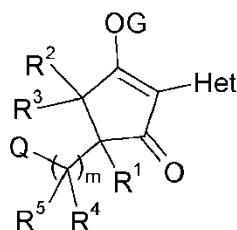
## ES 2 579 928 T3

A continuación, las plantas de prueba se cultivaron en un invernadero bajo condiciones controladas en un 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 para la pre y post-emergencia, la prueba se evaluó (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

Número de compuesto	Tasa g/ha	Trigo de invierno (Hereward)	Trigo de invierno (Hereward) + cloquintocet-mexilo
A1	250	20	0
A6	250	10	0
A7	250	90	40
A8	250	20	0
A9	250	50	0
A12	250	70	80
A15	250	10	0
A16	250	60	60
A17	250	60	40
A18	250	80	90
A20	250	70	70
A21	250	20	10
A22	250	60	10
A23	250	80	60
A24	250	70	0
A25	250	80	40

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I



(I),

en la que:

5 G es hidrógeno o un grupo de metal, sulfonio, amonio o protector agrícolamente aceptable; y

R<sup>1</sup> es hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquenoilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenoilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinoilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, ciano, nitro, fenilo; fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo; o bencilo o bencilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo; o cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en el que un grupo metileno del anillo o cadena está opcionalmente sustituido con un átomo de oxígeno o de azufre;

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente hidrógeno o metilo; y

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o metilo;

y/o R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> forman juntos un enlace; y

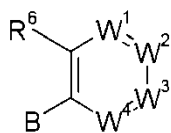
20 Q es heterociclilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> saturado o mono-insaturado que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de O, N y S, sin sustituir o sustituido con un residuo de fórmula =O, =N-R<sup>10</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, en la que R<sup>10</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonilo, dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo o haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo; o

25 Q es un heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo;

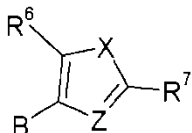
y

m es 1; y

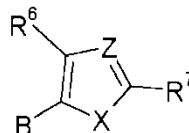
30 Het es un grupo seleccionado de las fórmulas Het<sub>1</sub> a Het<sub>12</sub>:



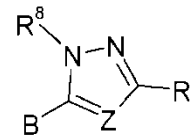
Het<sub>1</sub>



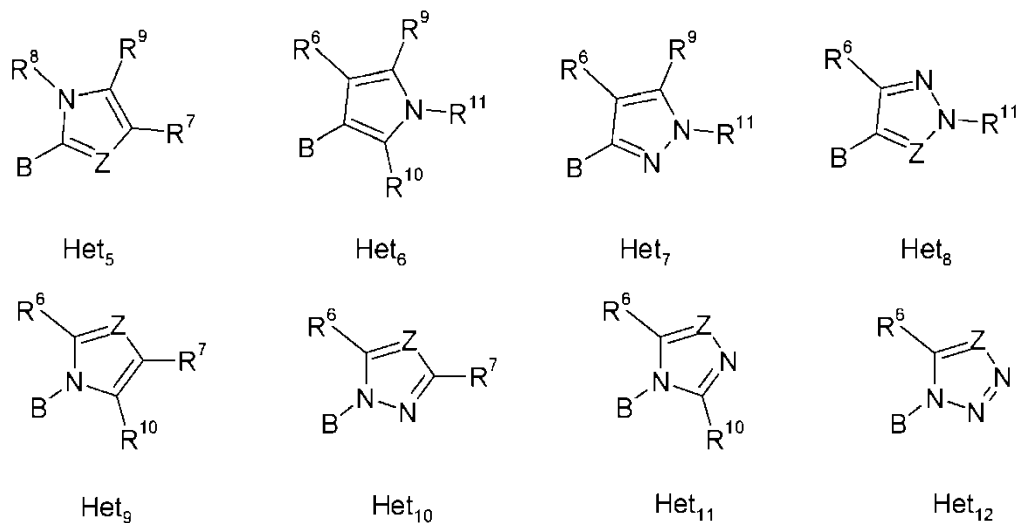
Het<sub>2</sub>



Het<sub>3</sub>



Het<sub>4</sub>



en las que:

B designa el punto de unión al resto de cetoenol;

5  $W^1$  es N o  $CR^9$ ;

$W^2$  y  $W^3$  son independientemente entre sí N o  $CR^7$ ;

$W^4$  es N o  $CR^{10}$ ;

con la condición de que al menos uno de  $W^1$ ,  $W^2$ ,  $W^3$  o  $W^4$  sea N;

X es O, S o  $NR^{12}$ ;

10 Z es N o  $CR^{13}$ ;

en las que

$R^6$  es halógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , alquenilo  $C_2-C_4$ , haloalquenilo  $C_2-C_4$ , alquinilo  $C_2-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , haloalcoxi  $C_1-C_4$ , alquiltio  $C_1-C_4$ , alquil  $C_1-C_4$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_4$ -sulfonilo, nitro o ciano;

15  $R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , haloalquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , cicloalquenilo  $C_5-C_6$ , halógeno, alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ -alquilo  $C_1-C_6$  o haloalcoxi  $C_1-C_6$ ; o heteroarilo opcionalmente sustituido en el que los sustituyentes opcionales están seleccionados de halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$ , ciano o nitro; o fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano;

20  $R^8$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , alquenilo  $C_2-C_3$ , alquinilo  $C_2-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_4$  o haloalquenilo  $C_2-C_3$ ;  $R^9$  es hidrógeno, metilo, halometilo o halógeno;

$R^{10}$  es hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , alquenilo  $C_2-C_4$ , haloalquenilo  $C_2-C_4$ , alquinilo  $C_2-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , haloalcoxi  $C_1-C_4$ , alquiltio  $C_1-C_4$ , alquil  $C_1-C_4$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_4$ -sulfonilo o ciano;

25  $R^{11}$  es hidrógeno, metilo, etilo, halometilo o haloetilo; o heteroarilo opcionalmente sustituido en el que los sustituyentes opcionales están seleccionados de halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$ , ciano o nitro; o fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$  o ciano;

$R^{12}$  es hidrógeno, metilo, etilo o halometilo; y

$R^{13}$  es hidrógeno, metilo, etilo, halometilo, haloetilo, halógeno, ciano o nitro;

30 y en las que el grupo protector G está seleccionado de los grupos alquilo  $C_1-C_8$ , haloalquilo  $C_2-C_8$ , fenilalquilo  $C_1-C_8$  (en la que el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , alquil  $C_1-C_3$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo  $C_1-C_8$  (en la que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , alquil  $C_1-C_3$ -sulfinilo, alquil  $C_1-C_3$ -sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), alquenilo  $C_3-C_8$ , haloalquenilo  $C_3-C_8$ , alquinilo  $C_3-C_8$ ,  $C(X^a)-R^a$ ,  $C(X^b)-X^c-R^b$ ,  $C(X^d)-N(R^c)-R^d$ ,  $-SO_2-R^e$ ,  $-P(X^e)(R^f)-R^g$  y  $CH_2-X^f-R^h$ ;





haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro; o heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro; o diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o difenilamino o difenilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-amino, dicioalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-amino, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-amino o dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-amino;

R<sup>f</sup> y R<sup>g</sup> son cada uno independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, nitroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquino C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-sulfinilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-sulfonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquiliden C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminoxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonilaminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), *N*-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonil-*N*-alquil (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)-aminoalquilo, trialquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-sililalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilitio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilitio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>; o fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro; o heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro; o diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o difenilamino o difenilamino sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-amino, dicioalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-amino, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-amino o dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-amino; o benciloxi o fenoxi, en los que los grupos bencilo y fenilo están a su vez opcionalmente sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; y

R<sup>h</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, nitroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aminoalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquino C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquilitio C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-sulfinilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-sulfonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquiliden C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminoxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-carbonilaminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), *N*-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonil-*N*-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), trialquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-sililalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilitio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilitio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), fenoxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilitio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroariloxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (en la que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilitio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), haloalqueno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>; o fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno o con nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro;

y en las que el término "heteroarilo" significa un sistema de anillos aromáticos que contiene al menos un heteroátomo y que consiste en tanto un único anillo como en dos anillos condensados;

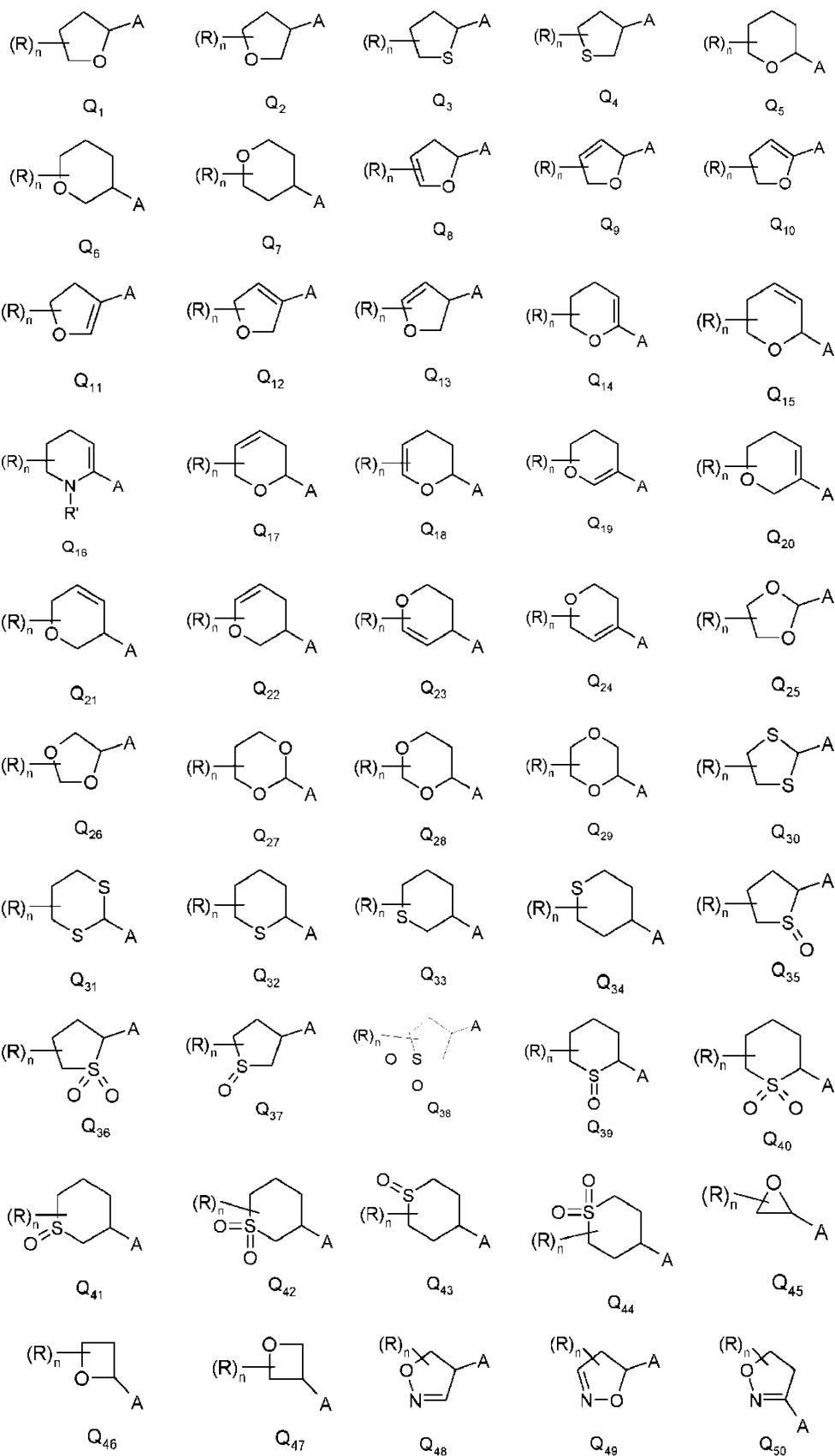
50 y en las que el compuesto es opcionalmente una sal agrónomicamente aceptable del mismo.

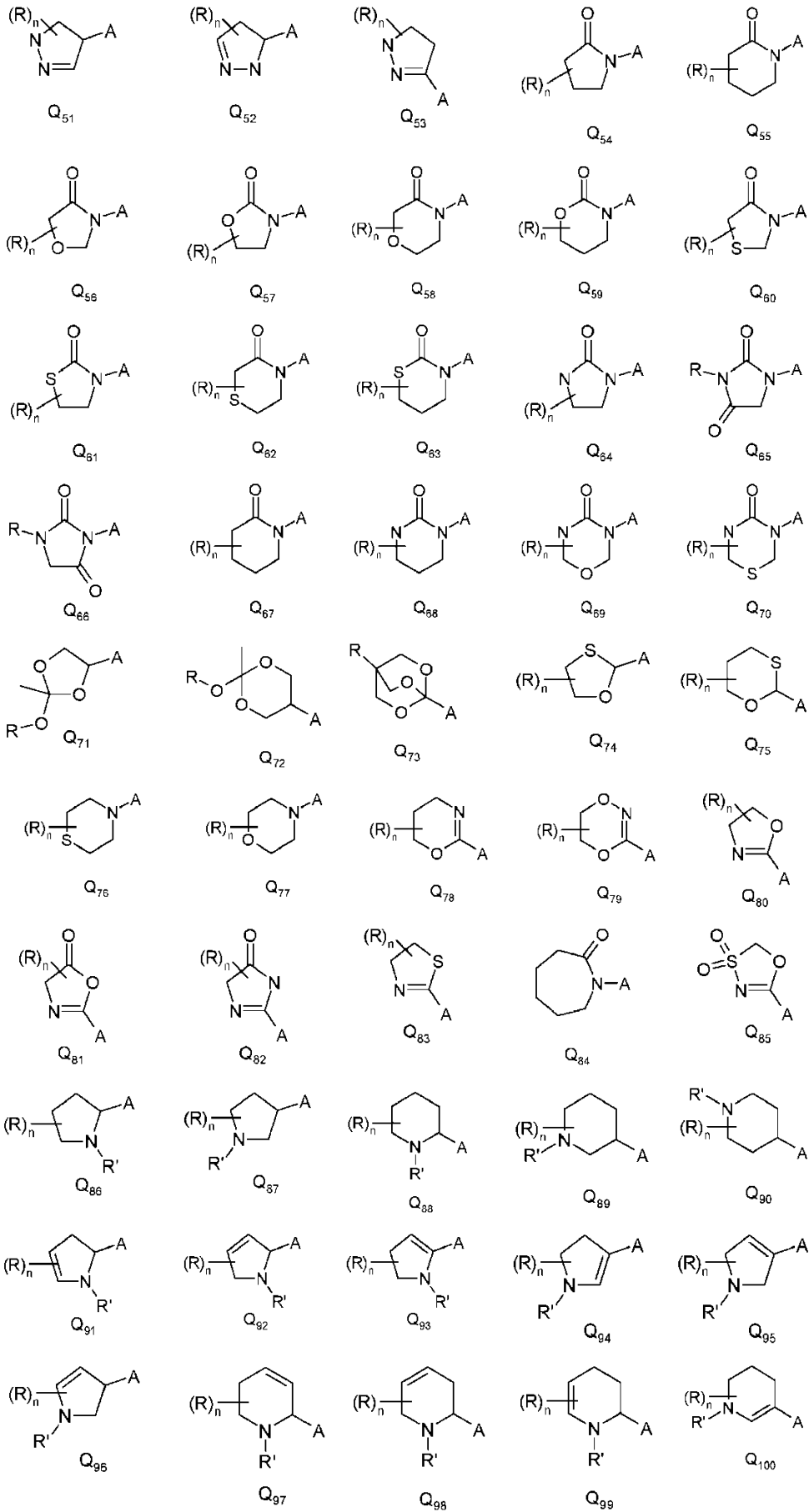
2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que R<sup>1</sup> es hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

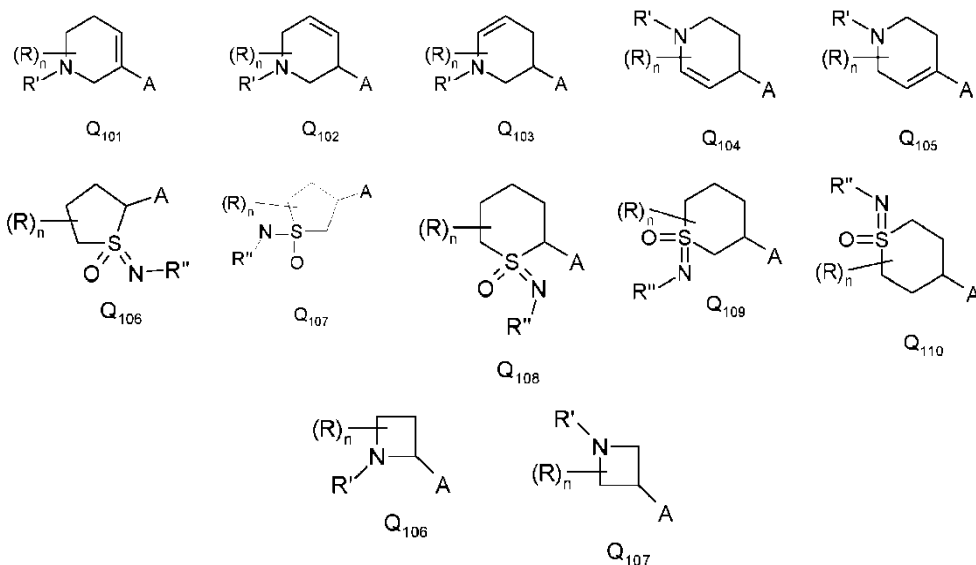
3. Un compuesto según la reivindicación 2, en el que R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo.

4. Un compuesto según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o metilo.

55 5. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que Q es un grupo seleccionado de las fórmulas Q<sub>1</sub> a Q<sub>107</sub> como se define a continuación:







en las que:

- 5 R es hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, ciano, nitro, fenilo, fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ciano, nitro, halógeno, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfinilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-sulfonilo;

- 15 R' es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonilo, dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonilo, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-sulfonilo, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-carbonilo, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aminocarbonilo, aril C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-alquilaminocarbonilo, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-sulfonilo, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-carbonilo, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-aminocarbonilo, heteroaril C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>-alquilaminocarbonilo;

R'' es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aminocarbonilo, dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-aminocarbonilo, haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfinilo o haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo;

- 20 n es 0, 1, 2, 3 o 4; y

A indica la posición de unión al resto  $-(CR^4R^5)_m-$ .

6. Un compuesto según la reivindicación 5, en el que

Q es un grupo seleccionado de las fórmulas Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub>, Q<sub>6</sub>, Q<sub>7</sub>, Q<sub>25</sub>, Q<sub>26</sub>, Q<sub>27</sub>, Q<sub>28</sub>, Q<sub>29</sub>, Q<sub>86</sub>, Q<sub>87</sub>, Q<sub>88</sub>, Q<sub>89</sub> y Q<sub>90</sub> como se define en la reivindicación 5;

- 25 R y R' son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

n es 0, 1 o 2.

7. Un compuesto según la reivindicación 6, en el que Q es un grupo seleccionado de las fórmulas Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub>, Q<sub>6</sub> y Q<sub>7</sub>.

8. Un compuesto según la reivindicación 6 o 7, en el que n es 0.

- 30 9. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que Q es un heteroarilo de 5 o 6 miembros o es un heteroarilo de 5 o 6 miembros que está sustituido una a tres veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo.

- 35 10. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que Q es tienilo, furilo, oxazolilo, isoxazolilo, benzofurilo, tiazolilo, oxazolilo, isotiazolilo, benzotienilo, benzoisotienilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo o bencisoxazolilo, en el que estos anillos están opcionalmente sustituidos una o dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo.

11. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que Q es piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo o quinoxalinilo, en el que estos anillos están opcionalmente sustituidos una o dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo.
- 5 12. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que Het es un anillo heteroaromático que contiene azufre o nitrógeno de 5 miembros monocíclico opcionalmente sustituido.
13. Un compuesto según la reivindicación 12, en el que Het es un anillo heteroaromático que contiene azufre y nitrógeno de 5 miembros monocíclico.
14. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que, en las fórmulas Het<sub>1</sub> a Her<sub>12</sub>:  
B designa el punto de unión al resto de cetoenol;
- 10 W<sup>1</sup> es N o CR<sup>9</sup>;  
W<sup>2</sup> y W<sup>3</sup> son independientemente entre sí N o CR<sup>7</sup>;  
W<sup>4</sup> es N o CR<sup>10</sup>;  
con la condición de que al menos uno de W<sup>1</sup>, W<sup>2</sup>, W<sup>3</sup> o W<sup>4</sup> sea N;  
X es O, S o NR<sup>12</sup>;
- 15 Z es N o CR<sup>13</sup>;  
en las que  
R<sup>6</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, vinilo, etinilo o metoxi;  
R<sup>7</sup> es fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o ciano;
- 20 R<sup>8</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>;  
R<sup>9</sup> es hidrógeno, metilo, halometilo o halógeno;  
R<sup>10</sup> es hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfínilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo o ciano;
- 25 R<sup>11</sup> es fenilo, sustituido una vez, dos veces o tres veces, con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o ciano;  
R<sup>12</sup> es hidrógeno, metilo, etilo o halometilo; y  
R<sup>13</sup> es hidrógeno, metilo, etilo, halometilo, haloetilo, halógeno, ciano o nitro.
15. Un compuesto según la reivindicación 14, en el que:  
R<sup>6</sup> es metilo o etilo;
- 30 R<sup>8</sup> es metilo o etilo;  
R<sup>9</sup> es hidrógeno; y  
R<sup>10</sup> es hidrógeno, halógeno, metilo o etilo.
16. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que Het es:  
- un grupo de fórmula Het<sub>2</sub>, en la que X es S y Z es N y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son como se definen en la reivindicación 1, 14 o 15;
- 35 - un grupo de fórmula Het<sub>10</sub>, en la que Z es CR<sup>13</sup> y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>13</sup> son como se definen en la reivindicación 1, 14 o 15; o  
- un grupo de fórmula Het<sub>2</sub>, en la que X es S y Z es CR<sup>13</sup> y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>13</sup> son como se definen en la reivindicación 1, 14 o 15.
17. Un compuesto según la reivindicación 16, en el que Het es un grupo de fórmula Het<sub>10</sub>, en la que Z es CR<sup>13</sup> y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>13</sup> son como se definen en la reivindicación 1, 14 o 15.
- 40 18. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el grupo protector G es un grupo -C(X<sup>a</sup>)-R<sup>a</sup> o -C(X<sup>b</sup>)-X<sup>c</sup>-R<sup>b</sup>.

19. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que el grupo protector G es un grupo -C(X<sup>a</sup>)-R<sup>a</sup> o -C(X<sup>b</sup>)-X<sup>c</sup>-R<sup>b</sup>, en la que R<sup>a</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>b</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, y los significados de X<sup>a</sup>, X<sup>b</sup> y X<sup>c</sup> son como se definen en la reivindicación 1.

20. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que G es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

21. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que:

R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente hidrógeno o metilo;

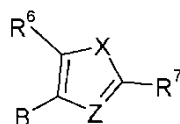
R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o metilo; y

10 Q es piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo o quinoxalinilo, en el que estos anillos están opcionalmente sustituidos una o dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo;

15 o Q es tienilo, furilo, oxazolilo, isoxazolilo, benzofurilo, tiazolilo, oxazolilo, isotiazolilo, benzotienilo, benzoisotienilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo o bencisoxazolilo, en el que estos anillos están opcionalmente sustituidos una o dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciano o trifluorometilo; y

m es 1;

Het es un grupo Het<sub>2</sub>



Het<sub>2</sub>

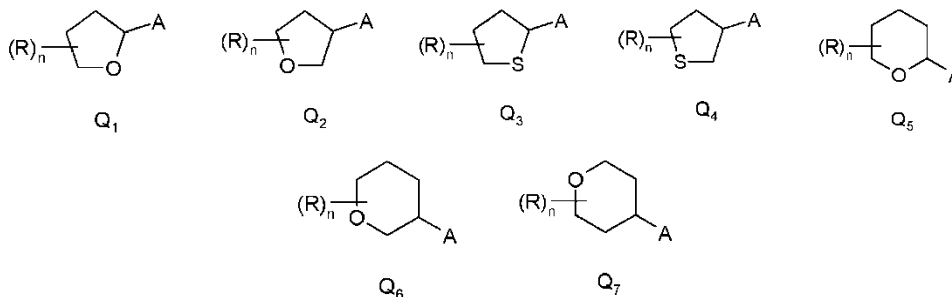
20 en la que X es S, Z es N, R<sup>6</sup> es metilo o etilo, R<sup>7</sup> es 4-clorofenilo o 4-bromofenilo, y B designa el punto de unión al resto de cetoenol; y

G es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

22. Un compuesto según la reivindicación 21, en el que R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> son hidrógeno y G es hidrógeno.

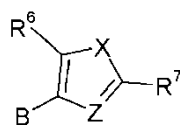
23. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> son hidrógeno; G es hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo; m es 1; y

25 Q es un grupo seleccionado de las fórmulas Q<sub>1</sub> a Q<sub>7</sub> como se definen a continuación:



en las que n es 0 y A designa el punto de unión al resto -(CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>)<sub>m</sub>; o Q es piridilo; y

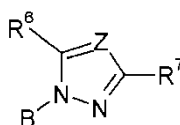
Het es un grupo de fórmula Het<sub>2</sub>



Het<sub>2</sub>

en la que X es S, Z es N, R<sup>6</sup> es metilo o etilo, R<sup>7</sup> es fenilo sustituido con halógeno, y B designa el punto de unión al resto de cetoenol;

o Het es un grupo de fórmula Het<sub>10</sub>



Het<sub>10</sub>

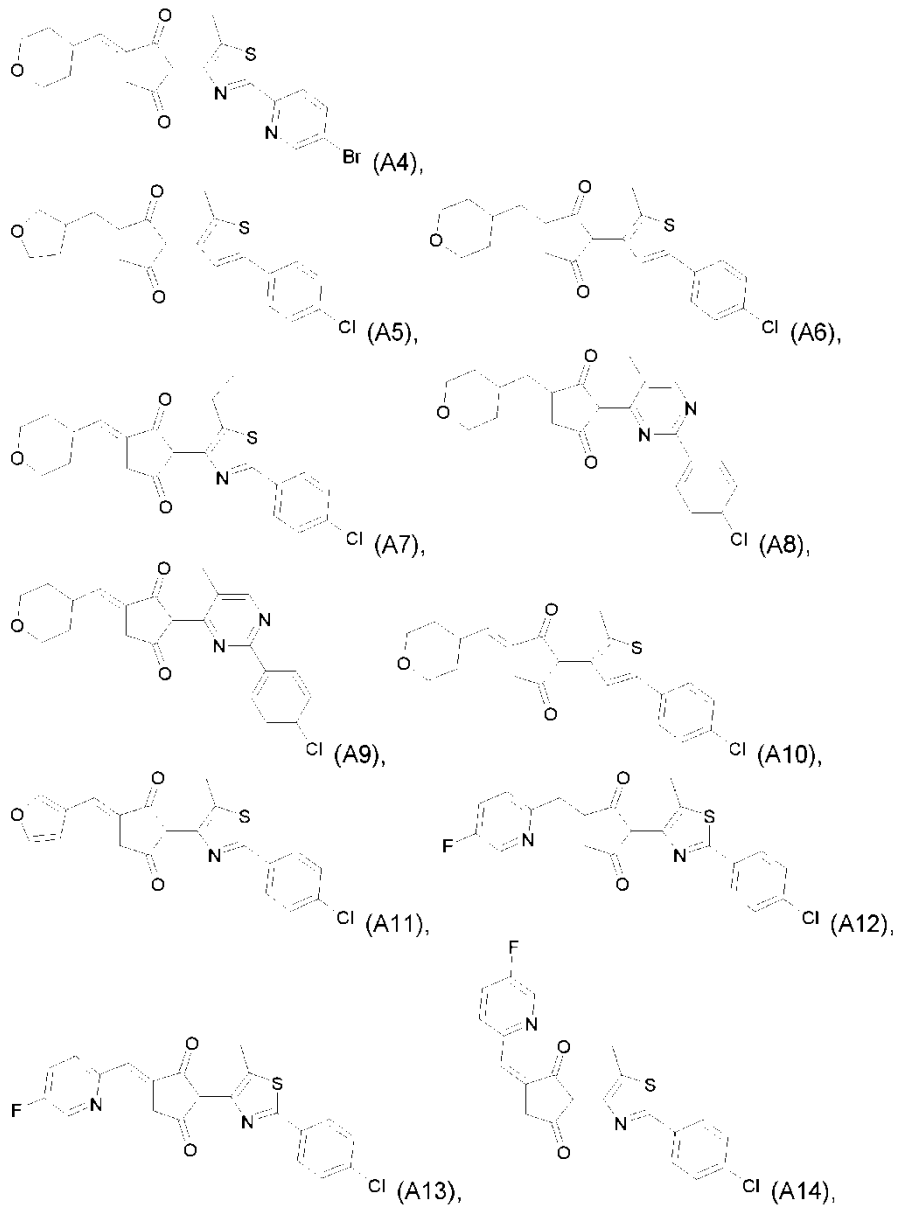
5

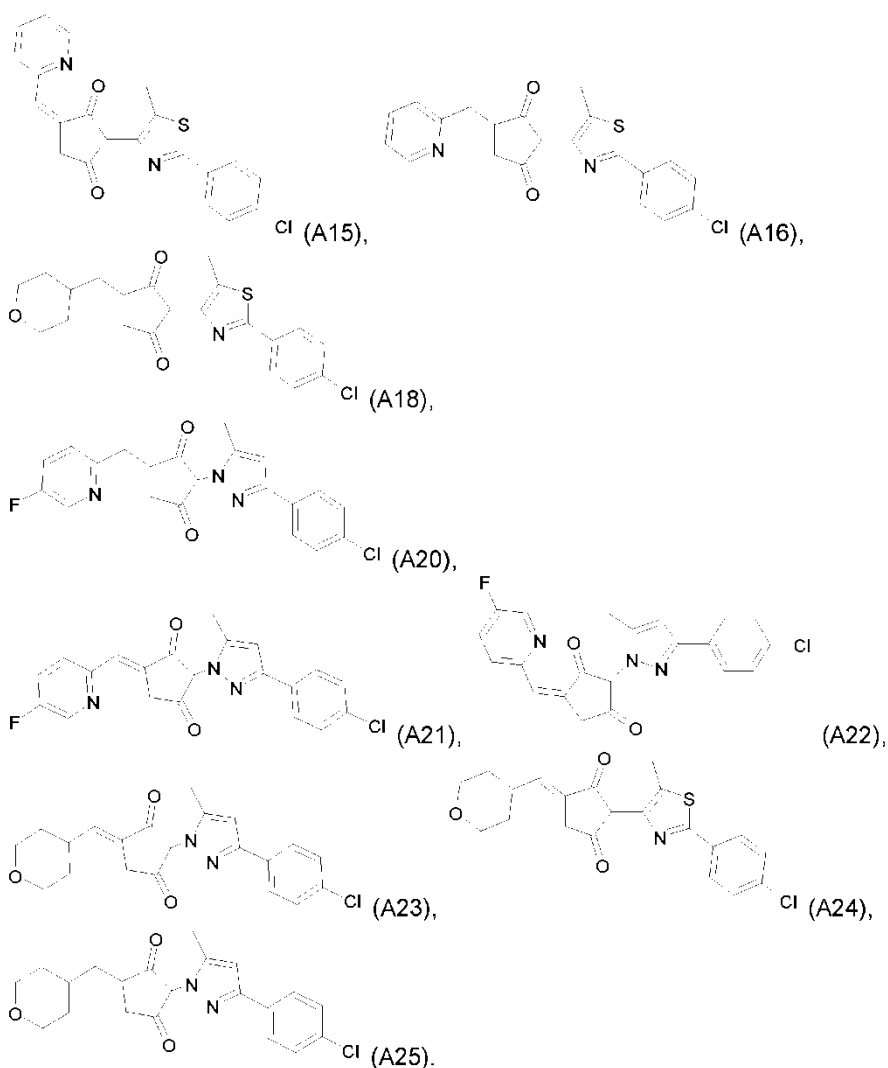
en la que Z es CH o C-CH<sub>3</sub>, R<sup>6</sup> es metilo o etilo, R<sup>7</sup> es fenilo sustituido con halógeno, y B designa el punto de unión al resto de cetoenol.

24. Un compuesto según la reivindicación 23, en el que Q es un grupo de fórmula Q<sup>7</sup> o piridin-2-ilo, y Het es un grupo de fórmula Het<sub>2</sub> o Het<sub>10</sub>, en la que R<sup>7</sup> es 4-clorofenilo.

10 25. Un compuesto según la reivindicación 1, que es uno de los compuestos A4 a A16, A18, o A20 a A25 como se muestran a continuación, o una sal agrícola o agronómicamente aceptable de los mismos:







26. 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 25, y opcionalmente otro herbicida como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I, u opcionalmente un protector, o ambos.
- 5 27. Una composición herbicida según la reivindicación 26, que comprende el herbicida adicional como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I.
28. Una composición herbicida según la reivindicación 26, que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, un protector, y opcionalmente otro herbicida como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I,
- 10 en la que el protector es benoxacor, cloquintocet-mexilo, cipsosulfamida, mafenpir-dietilo o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.
29. Un método de control de hierbas y malas hierbas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, o de una composición que comprende un compuesto tal como se define en la reivindicación
- 15 26, 27 o 28, a las plantas o al sitio de las mismas.
30. Un método según la reivindicación 29, en el que los cultivos de plantas útiles son cereales, arroz, maíz o soja.