

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 796**

51 Int. Cl.:

A01N 43/90 (2006.01)

C07D 405/12 (2006.01)

C07D 209/70 (2006.01)

A01P 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2013 PCT/EP2013/060470**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174846**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2013 E 13727540 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2854541**

54 Título: **Compuestos reguladores del crecimiento vegetal**

30 Prioridad:

24.05.2012 GB 201209307
16.10.2012 EP 12188735

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2016

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

VILLEDIEU-PERCHERON, EMMANUELLE;
LACHIA, MATHILDE, DENISE;
DE MESMAEKER, ALAIN;
WOLF, HANNO, CHRISTIAN;
JUNG, PIERRE, JOSEPH, MARCEL;
LANFERMEIJER, FRANCISCUS;
VAN DEN WIJNGAARD, PAUL y
SCREPANTI, CLAUDIO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 587 796 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

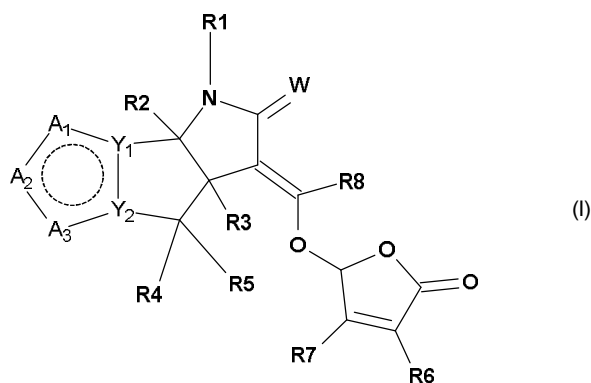
Compuestos reguladores del crecimiento vegetal

La presente invención se refiere a derivados novedosos de estrigolactamas, a procesos e intermedios para prepararlos, a composiciones reguladoras del crecimiento vegetal que los comprenden, y a sus métodos de empleo para controlar el crecimiento de plantas y/o potenciar la germinación de semillas.

Los derivados de estrigolactonas son fitohormonas con propiedades de regulación del crecimiento vegetal y germinación de semillas; y han sido descritos, por ejemplo, en WO2009/138655, WO2010/125065, WO05/077177, WO06/098626, WO11/125714 y *Annual Review of Phytopathology* (2010), 48, págs. 93-117. Se sabe que los derivados de estrigolactonas, como el análogo sintético GR24, ejercen un efecto sobre la germinación de malezas parasitarias tales como las especies *Orobanch*. En la técnica hay constancia de que el análisis para determinar la germinación de semillas de *Orobanch* es una prueba útil para identificar análogos de estrigolactonas (por ejemplo, remítase a *Plant and Cell Physiology* (2010), 51(7) pág. 1095; y *Organic & Biomolecular Chemistry* (2009), 7(17), pág. 3413).

Se acaba de descubrir que, sorprendentemente, ciertos derivados de estrigolactamas presentan propiedades análogas a las estrigolactonas.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I)



donde

W es O o S;

R2 y R3 son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

R4 y R5 son independientemente hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, hidroxilo, -OC(O)R9, amina, N-(alquil C₁-C₃)amina o N,N-di-(alquil C₁-C₃)amina;

R9 es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

R6 y R7 son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃, hidroxilo, halógeno o alcoxi C₁-C₃;

R8 es hidrógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

R1 es hidrógeno, alcoxi C₁-C₆, hidroxilo, amina, N-(alquil C₁-C₆)amina, N,N-di-(alquil C₁-C₆)amina, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, bencilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquenilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquinilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, cicloalquilo C₃-C₇ o cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido con de uno a cinco R10;

R10 es ciano, nitro, halógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₈)tio-, (haloalquil C₁-C₈)tio-, (alquil C₁-C₈)sulfinil-, N-(alquil C₁-C₆)amina, N,N-di-(alquil C₁-C₆)amina, (haloalquil C₁-C₈)sulfinil-, (alquil C₁-C₈)sulfonil-, (haloalquil C₁-C₈)sulfonil-, (alquil C₁-C₈)carbonil-, (alcoxi C₁-C₈)carbonilo, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆;

Y₁ e Y₂ son C;

A₁ y A₂ son C-X, donde cada X puede ser idéntico o diferente, siempre que A₁, A₂, A₃, Y₁ e Y₂ formen un anillo aromático;

A₃ es azufre

y X es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, haloalquilo C₁-C₆, hidroxilo, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, amina, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, *N*-(alquil C₁-C₆)aminocarbonilo, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)aminocarbonilo, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquenilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquinilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)tio-, (haloalquil C₁-C₈)tio-, (alquil C₁-C₈)sulfinil-, (haloalquil C₁-C₈)sulfinil-, (alquil C₁-C₈)sulfonil- o haloalquilsulfonilo C₁-C₈;

10 o sus sales o *N*-óxidos.

Los compuestos de Fórmula (I) pueden existir como diferentes isómeros ópticos (diastereoisómeros y enantiómeros) o geométricos, o formas tautoméricas. Esta invención contempla todos estos isómeros y tautómeros, y sus mezclas en todas las proporciones, así como también las formas isotópicas tales como los compuestos deuterados. La invención también contempla todas las sales, *N*-óxidos y complejos metaloides de los compuestos de Fórmula (I).

15 Cada resto alquilo, ya sea solo o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo), es una cadena lineal o ramificada y es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo o *neo*-pentilo. Los grupos alquilo son preferentemente grupos alquilo C₁-C₆, más preferentemente C₁-C₄ y aún más preferentemente grupos alquilo C₁-C₃.

20 Cada resto alquenilo ya sea solo o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo) contiene al menos un doble enlace carbono-carbono y es, por ejemplo, vinilo, alilo. Los grupos alquenilo son preferentemente grupos alquenilo C₂-C₆, más preferentemente grupos alquenilo C₂-C₄.

25 El término "alquenilo", tal como se utiliza en la presente, a menos que se indique lo contrario, incluye restos alquilo con al menos un doble enlace carbono-carbono donde el alquilo es como se ha definido anteriormente.

Cada resto alquinilo ya sea solo o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo) contiene al menos un triple enlace carbono-carbono y es, por ejemplo, etinilo, propargilo. Los grupos alquinilo son preferentemente grupos alquinilo C₂-C₆, más preferentemente grupos alquinilo C₂-C₄.

30 El término "alquinilo", tal como se utiliza en la presente, a menos que se indique lo contrario, incluye restos alquilo con al menos un triple enlace carbono-carbono donde el alquilo es como se ha definido anteriormente.

Halógeno equivale a flúor, cloro, bromo o yodo.

35 Los grupos haloalquilo (ya sea solos o como parte de un grupo más grande tal como haloalcoxi o haloalquiltio) son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más átomos halógenos iguales o diferentes y son, por ejemplo, -CF₃, -CF₂Cl, -CH₂CF₃ o -CH₂CHF₂.

Los grupos hidroxialquilo son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más grupos hidroxilo y son, por ejemplo, -CH₂OH, -CH₂CH₂OH o -CH(OH)CH₃.

40 En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término "arilo" se refiere a un sistema anular que puede ser mono-, bi- o tricíclico. Los ejemplos de estos anillos incluyen fenilo, naftalenilo, antraceno, indenilo o fenantrenilo. Un grupo arilo preferido es el fenilo.

A menos que se indique lo contrario, alquenilo y alquinilo, ya sea solos o como parte de otro sustituyente, pueden ser una cadena lineal o ramificada y pueden contener preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4, más preferentemente de 2 a 3 y, cuando proceda, pueden estar en configuración (E) o (Z). Los ejemplos incluyen vinilo, alilo, etinilo y propargilo.

45 A menos que se indique lo contrario, cicloalquilo puede ser mono- o bicíclico, puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ y contiene preferentemente de 3 a 7 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de cicloalquilo incluyen ciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 2-metilciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo.

50 El término "heteroarilo" se refiere a un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo y está constituido por un único anillo, o por dos o más anillos condensados. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se seleccionarán preferentemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de tales grupos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo.

El término "heterociclilo" se define de modo que incluya heteroarilo y además sus análogos insaturados o parcialmente insaturados tales como 4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofenilo, 9*H*-fluorenilo, 3,4-dihidro-2*H*-benzo-1,4-dioxepinilo, 2,3-dihidrobenzofuranilo, piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidroisoxazolilo, tetrahidrofuranilo y morfolinilo.

- 5 Los valores preferidos de W, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R1, R10, A1, A2, A3, Y1, Y2 y X son, en cualquier combinación, como los que se exponen a continuación.

W es preferentemente oxígeno.

R2 es preferentemente hidrógeno, metilo o etilo; más preferentemente, R2 es hidrógeno.

R3 es preferentemente hidrógeno, metilo o etilo; más preferentemente, R3 es hidrógeno.

- 10 R4 es preferentemente hidrógeno, hidroxilo, metilo o etilo; más preferentemente, R4 es hidrógeno o hidroxilo.

R5 es preferentemente hidrógeno, hidroxilo, metilo o etilo; más preferentemente, R5 es hidrógeno o hidroxilo.

R6 es preferentemente hidrógeno, metilo o etilo; más preferentemente, R6 es metilo.

R7 es preferentemente hidrógeno, metilo o etilo; más preferentemente, R7 es hidrógeno.

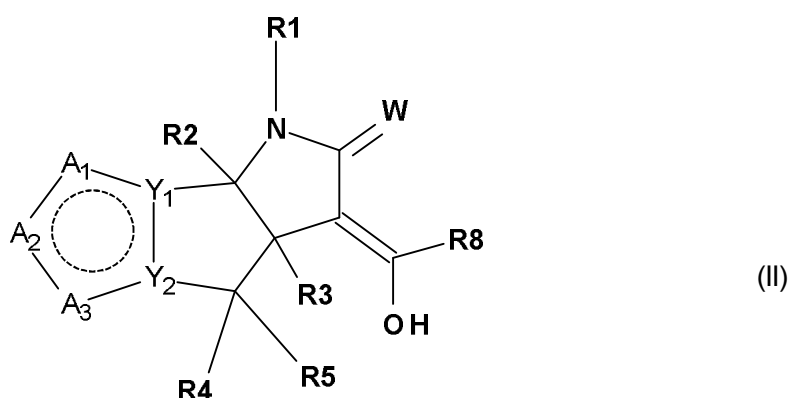
R8 es preferentemente hidrógeno, metilo o etilo; más preferentemente, R8 es hidrógeno.

- 15 R1 se selecciona preferentemente del grupo constituido por hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, bencilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10. Más preferentemente, R1 es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil-, (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, bencilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10 o arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10. Incluso más preferentemente, R1 es hidrógeno, metilo, etilo, fenilo, bencilo, acetato, metoxicarbonilo o *tert*-butoxicarbonilo.

R10 es independientemente ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆. Más preferentemente, R10 es hidrógeno, ciano, nitro, cloruro, bromo, flúor, metilo, metoxi o trifluorometilo.

- 20 X es preferentemente hidrógeno, hidroxilo, halógeno, ciano, metilo, etilo, *n*-propilo, hidroximetilo, trifluorometilo o metoxi. Más preferentemente, X es hidrógeno, hidroxilo, metilo, trifluorometilo o metoxi. Aún más preferentemente, X es hidrógeno, metilo, metoxi o trifluorometilo.

En una realización preferida, el compuesto es de Fórmula II.



- 30 donde

W es O o S;

R2 y R3 son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

R4 y R5 son independientemente hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, hidroxilo, -OC(O)R9, amina, *N*-(alquil C₁-C₃)amina o *N,N*-di-(alquil C₁-C₃)amina;

- 35 R9 es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

R8 es hidrógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

5 R1 es hidrógeno, alcoxi C₁-C₆, hidroxilo, amina, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, o heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, bencilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquenilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquinilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, cicloalquilo C₃-C₇ o cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido con de uno a cinco R10;

10 R10 es ciano, nitro, halógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₈)tio-, (haloalquil C₁-C₈)tio-, (alquil C₁-C₈)sulfinil-, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, (haloalquil C₁-C₈)sulfinil-, (alquil C₁-C₈)sulfonil-, (haloalquil C₁-C₈)sulfonil-, (alquil C₁-C₈)carbonil-, (alcoxi C₁-C₈)carbonilo, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆;

Y₁ e Y₂ son C;

A₁ y A₂ son C-X, donde cada X puede ser idéntico o diferente, siempre que A₁, A₂, A₃, Y₁ e Y₂ formen un anillo aromático;

15 A₃ es azufre

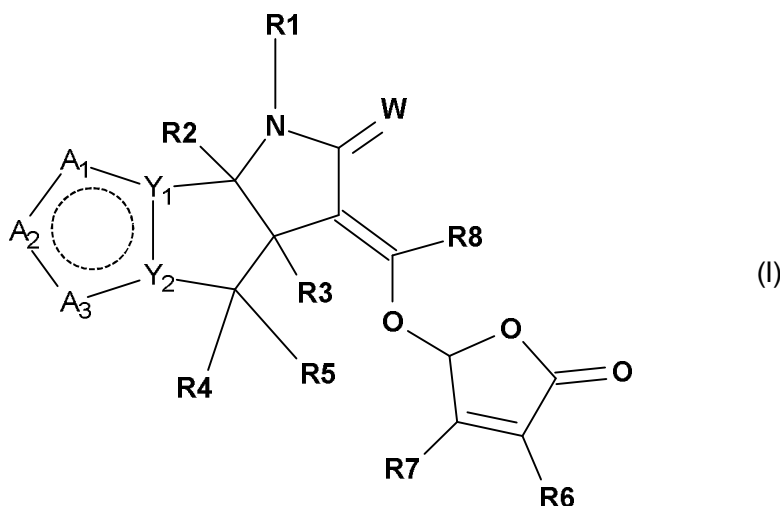
20 y X es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, haloalquilo C₁-C₆, hidroxilo, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, amina, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, *N*-(alquil C₁-C₆)aminocarbonilo, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)aminocarbonilo, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquenilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquinilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₁₀ opsustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)tio-, (haloalquil C₁-C₈)tio-, (alquil C₁-C₈)sulfinil-, (haloalquil C₁-C₈)sulfinil-, (alquil C₁-C₈)sulfonil- o haloalquilsulfonilo C₁-C₈;

o sus sales o *N*-óxidos.

25 Las preferencias para A₁, A₂, A₃, Y₁, Y₂, R1, R2, R3, R4, R5, R8, X y W son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de Fórmula (I).

La siguiente Tabla 1 incluye ejemplos de compuestos de Fórmula (I) donde W es O, R2 es H, R3 es H, R4 es H, R5 es H, R6 es metilo, R7 es H, R8 es H, y A₁, A₂, A₃, Y₁, Y₂ y R1 son como se definen, algunos de los cuales se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

30 **Tabla 1**



Compuesto	R1	Y ₁	Y ₂	A ₁	A ₂	A ₃
1.00	H	C	C	C-H	C-H	S
1.01	H	C	C	C-H	C-H	O
1.02	H	C	C	C-H	C-H	N-H
1.03	H	C	C	C-H	C-H	N-Me
1.04	H	C	C	C-H	S	C-H
1.05	H	C	C	C-H	O	C-H

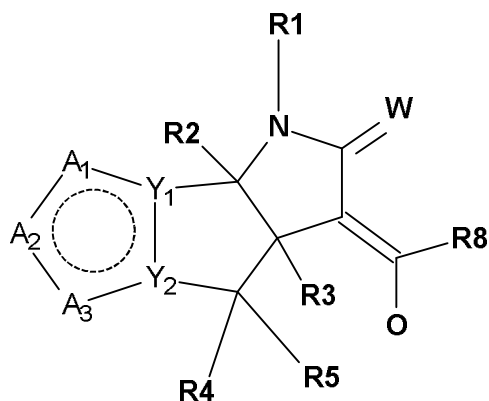
ES 2 587 796 T3

1.06	H	C	C	C-H	N-H	C-H
1.07	H	C	C	C-H	N-Me	C-H
1.08	H	C	C	S	C-H	C-H
1.09	H	C	C	O	C-H	C-H
1.10	H	C	C	N-H	C-H	C-H
1.11	H	C	C	N-Me	C-H	C-H
1.12	H	C	C	C-H	N	O
1.13	H	C	C	C-H	O	N
1.14	H	C	C	N	O	C-H
1.15	H	C	C	O	N	C-H
1.16	H	C	C	C-H	N	S
1.17	H	C	C	C-H	S	N
1.18	H	C	C	N	S	C-H
1.19	H	C	C	S	N	C-H
1.20	H	C	C	O	C-H	N
1.21	H	C	C	N	C-H	O
1.22	H	C	C	S	C-H	N
1.23	H	C	C	N	C-H	S
1.24	H	C	C	C-H	N	N-H
1.25	H	C	C	C-H	N	N-Me
1.26	H	C	C	N	C-H	N-H
1.27	H	C	C	N	C-H	N-Me
1.28	H	C	C	N-H	C-H	N
1.29	H	C	C	N-Me	C-H	N
1.30	H	C	C	N	N-H	C-H
1.31	H	C	C	N	N-Me	C-H
1.32	H	C	C	N-Me	N	N
1.33	H	C	C	N-H	N	N
1.34	H	C	C	N	N	N-Me
1.35	H	C	C	N	N	N-H
1.36	H	C	N	N	N	N
2.00	H	C	C	C-H	C-Me	S
2.01	H	C	C	C-H	C-Me	O
2.02	H	C	C	C-Me	C-H	S
2.03	H	C	C	C-Me	C-H	O
2.04	H	C	C	C-H	C-Me	N-H
2.05	H	C	C	C-H	C-Me	N-Me
2.06	H	C	C	S	C-H	C-Me
2.07	H	C	C	O	C-H	C-Me
2.08	H	C	C	N-H	C-H	C-Me
2.09	H	C	C	N-Me	C-H	C-Me
2.10	H	C	C	S	C-Me	C-H
2.11	H	C	C	O	C-Me	C-H
2.12	H	C	C	N-H	C-Me	C-H
2.13	H	C	C	N-Me	C-Me	C-H
2.14	H	C	C	C-Me	N	O
2.15	H	C	C	C-Me	O	N
2.16	H	C	C	N	O	C-Me
2.17	H	C	C	O	N	C-Me
2.18	H	C	C	C-Me	N	S
2.19	H	C	C	C-Me	S	N
2.20	H	C	C	N	S	C-Me
2.21	H	C	C	S	N	C-Me
2.22	H	C	C	O	C-Me	N
2.23	H	C	C	N	C-Me	O
2.24	H	C	C	S	C-Me	N
2.25	H	C	C	N	C-Me	S
2.26	H	C	C	C-Me	N	N-H
2.27	H	C	C	C-Me	N	N-Me
2.28	H	C	C	N	C-Me	N-H

2.29	H	C	C	N	C-Me	N-Me
2.30	H	C	C	N-H	C-Me	N
2.31	H	C	C	N-Me	C-Me	N
2.32	H	C	C	N	N-H	C-Me
2.33	H	C	C	N	N-Me	C-Me
3.00	Me	C	C	C-H	C-H	S
3.01	Me	C	C	C-H	C-H	O
3.02	Me	C	C	C-H	C-H	NH
3.03	Me	C	C	C-H	C-H	N-Me
3.04	Me	C	C	C-H	S	C-H
3.05	Me	C	C	C-H	O	C-H
3.06	Me	C	C	C-H	N-H	C-H
3.07	Me	C	C	C-H	N-Me	C-H
3.08	Me	C	C	S	C-H	C-H
3.09	Me	C	C	O	C-H	C-H
3.10	Me	C	C	N-H	C-H	C-H
3.11	Me	C	C	N-Me	C-H	C-H
3.12	Me	C	C	C-H	N	O
3.13	Me	C	C	C-H	O	N
3.14	Me	C	C	N	O	C-H
3.15	Me	C	C	O	N	C-H
3.16	Me	C	C	C-H	N	S
3.17	Me	C	C	C-H	S	N
3.18	Me	C	C	N	S	C-H
3.19	Me	C	C	S	N	C-H
3.20	Me	C	C	O	C-H	N
3.21	Me	C	C	N	C-H	O
3.22	Me	C	C	S	C-H	N
3.23	Me	C	C	N	C-H	S
3.24	Me	C	C	C-H	N	N-H
3.25	Me	C	C	C-H	N	N-Me
3.26	Me	C	C	N	C-H	N-H
3.27	Me	C	C	N	C-H	N-Me
3.28	Me	C	C	N-H	C-H	N
3.29	Me	C	C	N-Me	C-H	N
3.30	Me	C	C	N	N-H	C-H
3.31	Me	C	C	N	N-Me	C-H
3.33	Me	C	C	N-Me	N	N
3.34	Me	C	C	N-H	N	N
3.35	Me	C	C	N	N	N-Me
3.36	Me	C	C	N	N	N-H
3.37	Me	C	N	N	N	N

La siguiente Tabla 2 incluye ejemplos de compuestos de Fórmula (II) donde W es O, R2 es H, R3 es H, R4 es H, R5 es H, R8 es H, y R1, A1, A2, A3, Y1 e Y2 son como se definen, algunos de los cuales se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

Tabla 2



Compuesto	R1	Y ₁	Y ₂	A ₁	A ₂	A ₃
1.00	H	C	C	C-H	C-H	S
1.01	H	C	C	C-H	C-H	O
1.02	H	C	C	C-H	C-H	N-H
1.03	H	C	C	C-H	C-H	N-Me
1.04	H	C	C	C-H	S	C-H
1.05	H	C	C	C-H	O	C-H
1.06	H	C	C	C-H	N-H	C-H
1.07	H	C	C	C-H	N-Me	C-H
1.08	H	C	C	S	C-H	C-H
1.09	H	C	C	O	C-H	C-H
1.10	H	C	C	N-H	C-H	C-H
1.11	H	C	C	N-Me	C-H	C-H
1.12	H	C	C	C-H	N	O
1.13	H	C	C	C-H	O	N
1.14	H	C	C	N	O	C-H
1.15	H	C	C	O	N	C-H
1.16	H	C	C	C-H	N	S
1.17	H	C	C	C-H	S	N
1.18	H	C	C	N	S	C-H
1.19	H	C	C	S	N	C-H
1.20	H	C	C	O	C-H	N
1.21	H	C	C	N	C-H	O
1.22	H	C	C	S	C-H	N
1.23	H	C	C	N	C-H	S
1.24	H	C	C	C-H	N	N-H
1.25	H	C	C	C-H	N	N-Me
1.26	H	C	C	N	C-H	N-H
1.27	H	C	C	N	C-H	N-Me
1.28	H	C	C	N-H	C-H	N
1.29	H	C	C	N-Me	C-H	N
1.30	H	C	C	N	N-H	C-H
1.31	H	C	C	N	N-Me	C-H
1.32	H	C	C	N-Me	N	N
1.33	H	C	C	N-H	N	N
1.34	H	C	C	N	N	N-Me
1.35	H	C	C	N	N	N-H
1.36	H	C	N	N	N	N
2.00	H	C	C	C-H	C-Me	S
2.01	H	C	C	C-H	C-Me	O
2.02	H	C	C	C-Me	C-H	S
2.03	H	C	C	C-Me	C-H	O
2.04	H	C	C	C-H	C-Me	N-H
2.05	H	C	C	C-H	C-Me	N-Me

ES 2 587 796 T3

2.06	H	C	C	S	C-H	C-Me
2.07	H	C	C	O	C-H	C-Me
2.08	H	C	C	N-H	C-H	C-Me
2.09	H	C	C	N-Me	C-H	C-Me
2.10	H	C	C	S	C-Me	C-H
2.11	H	C	C	O	C-Me	C-H
2.12	H	C	C	N-H	C-Me	C-H
2.13	H	C	C	N-Me	C-Me	C-H
2.14	H	C	C	C-Me	N	O
2.15	H	C	C	C-Me	O	N
2.16	H	C	C	N	O	C-Me
2.17	H	C	C	O	N	C-Me
2.18	H	C	C	C-Me	N	S
2.19	H	C	C	C-Me	S	N
2.20	H	C	C	N	S	C-Me
2.21	H	C	C	S	N	C-Me
2.22	H	C	C	O	C-Me	N
2.23	H	C	C	N	C-Me	O
2.24	H	C	C	S	C-Me	N
2.25	H	C	C	N	C-Me	S
2.26	H	C	C	C-Me	N	N-H
2.27	H	C	C	C-Me	N	N-Me
2.28	H	C	C	N	C-Me	N-H
2.29	H	C	C	N	C-Me	N-Me
2.30	H	C	C	N-H	C-Me	N
2.31	H	C	C	N-Me	C-Me	N
2.32	H	C	C	N	N-H	C-Me
2.33	H	C	C	N	N-Me	C-Me
3.00	Me	C	C	C-H	C-H	S
3.01	Me	C	C	C-H	C-H	O
3.02	Me	C	C	C-H	C-H	N-H
3.03	Me	C	C	C-H	C-H	N-Me
3.04	Me	C	C	C-H	S	C-H
3.05	Me	C	C	C-H	O	C-H
3.06	Me	C	C	C-H	N-H	C-H
3.07	Me	C	C	C-H	N-Me	C-H
3.08	Me	C	C	S	C-H	C-H
3.09	Me	C	C	O	C-H	C-H
3.10	Me	C	C	N-H	C-H	C-H
3.11	Me	C	C	N-Me	C-H	C-H
3.12	Me	C	C	C-H	N	O
3.13	Me	C	C	C-H	O	N
3.14	Me	C	C	N	O	C-H
3.15	Me	C	C	O	N	C-H
3.16	Me	C	C	C-H	N	S
3.17	Me	C	C	C-H	S	N
3.18	Me	C	C	N	S	C-H
3.19	Me	C	C	S	N	C-H
3.20	Me	C	C	O	C-H	N
3.21	Me	C	C	N	C-H	O
3.22	Me	C	C	S	C-H	N
3.23	Me	C	C	N	C-H	S
3.24	Me	C	C	C-H	N	N-H
3.25	Me	C	C	C-H	N	N-Me
3.26	Me	C	C	N	C-H	N-H
3.27	Me	C	C	N	C-H	N-Me
3.28	Me	C	C	N-H	C-H	N
3.29	Me	C	C	N-Me	C-H	N
3.30	Me	C	C	N	N-H	C-H
3.31	Me	C	C	N	N-Me	C-H

3.33	Me	C	C	N-Me	N	N
3.34	Me	C	C	N-H	N	N
3.35	Me	C	C	N	N	N-Me
3.36	Me	C	C	N	N	N-H
3.37	Me	C	N	N	N	N

Los compuestos de Fórmula (I) de acuerdo con la invención se pueden emplear como reguladores del crecimiento vegetal o potenciadores de la germinación de semillas por sí solos, pero generalmente se formulan en composiciones reguladoras del crecimiento vegetal o potenciadoras de la germinación de semillas usando adyuvantes de formulación tales como portadores, disolventes y agentes tensioactivos (AT). Así pues, la presente invención proporciona además una composición reguladora del crecimiento vegetal que comprende un compuesto regulador del crecimiento vegetal de Fórmula (I) y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable. La presente invención proporciona además una composición potenciadora de la germinación de semillas que comprende un compuesto potenciador de la germinación de semillas de Fórmula (I) y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable. La composición puede estar en forma de concentrados que se diluyen antes de usarlos, aunque también se pueden preparar composiciones listas para usar. La dilución final se suele llevar a cabo con agua, pero se puede hacer, en lugar de o además de con agua, con, por ejemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las composiciones generalmente comprenden entre un 0.1 y un 99% en peso, especialmente entre un 0.1 y un 95% en peso de compuestos de Fórmula (I), y entre un 1 y un 99.9% en peso de adyuvante de formulación que incluye preferentemente entre un 0 y un 25% en peso de una sustancia tensioactiva.

Las composiciones se pueden seleccionar entre varios tipos de formulaciones, muchos de los cuales se describen en el Manual sobre la elaboración y el empleo de las especificaciones de la FAO para los productos destinados a la protección de plantas, 5.^a edición, 1999. Estas incluyen polvos espolvoreables (PE), polvos solubles (PS), gránulos solubles en agua (GS), gránulos dispersables en agua (GD), polvos humectables (PH), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (LAc), líquidos de volumen ultrabajo (LU), concentrados emulsionables (CE), concentrados dispersables (CD), emulsiones (tanto de aceite en agua (EAg) como de agua en aceite (EAc)), microemulsiones (ME), concentrados en suspensión (CS), aerosoles, suspensiones de cápsulas (SC) y formulaciones para el tratamiento de semillas. El tipo de formulación seleccionado en cada caso dependerá del fin particular deseado, y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de Fórmula (I).

Los polvos espolvoreables (PE) se pueden preparar mezclando un compuesto de Fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kieselguhr, creta, diatomita, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros portadores sólidos orgánicos e inorgánicos) y moliendo la mezcla mecánicamente hasta obtener un polvo fino.

Los polvos solubles (PS) se pueden preparar mezclando un compuesto de Fórmula (I) con una o más sales inorgánicas hidrosolubles (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos hidrosolubles (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes, para mejorar su dispersabilidad/solubilidad en agua. A continuación, la mezcla se muele para obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (GS).

Los polvos humectables (PH) se pueden preparar mezclando un compuesto de Fórmula (I) con uno o más portadores o diluyentes sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión, para facilitar la dispersión en líquidos. A continuación, la mezcla se muele para obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (GD).

Los gránulos (GR) se pueden formar tanto granulando una mezcla de un compuesto de Fórmula (I) y uno o más portadores o diluyentes sólidos en polvo, como a partir de gránulos preformados que no contengan el compuesto de Fórmula (I) absorbiendo dicho compuesto de fórmula (I) (o una solución de este en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como pumita, arcillas de atapulgita, tierra de fuller, kieselguhr, diatomita o marlos de maíz molidos) o adsorbiendo un compuesto de Fórmula (I) (o una solución de este en un agente adecuado) en un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando cuando sea necesario. Los agentes que se emplean habitualmente para facilitar la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como alcoholes, éteres, cetonas, ésteres y disolventes de petróleo aromáticos y alifáticos) y agentes aglutinantes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o más aditivos diferentes en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

Los concentrados dispersables (CD) se pueden preparar disolviendo un compuesto de Fórmula (I) en agua o un disolvente orgánico tal como una cetona, alcohol o éter glicólico. Estas soluciones pueden contener un agente

tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).

Los concentrados emulsionables (CE) o las emulsiones de aceite en agua (EAg) se pueden preparar disolviendo un compuesto de Fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contenga opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes, o una mezcla de dichos agentes). Los disolventes orgánicos adecuados para emplear en CE incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, por ejemplo, SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca comercial registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfúrico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de un ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto CE se puede emulsionar espontáneamente al añadir agua, para producir una emulsión con suficiente estabilidad que permita la aplicación por pulverización con un equipo adecuado.

La preparación de una EAg implica obtener un compuesto de Fórmula (I), ya sea como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, normalmente inferior a 70 °C) o en solución (disolviéndolo en un disolvente adecuado), y a continuación emulsionar el líquido o la solución resultante en agua que contenga uno o más AT, con un cizallamiento elevado, para producir una emulsión. Los disolventes adecuados para emplear en EAg incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos adecuados que presentan una solubilidad baja en agua.

Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más AT, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Hay un compuesto de Fórmula (I) presente inicialmente en el agua o en la mezcla de disolventes/AT. Los disolventes adecuados para emplear en ME incluyen los descritos previamente en la presente para emplear en CE o en EAg. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (se puede determinar qué sistema está presente mediante medidas de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceites en la misma formulación. Una ME se puede diluir en agua, en cuyo caso se puede mantener como una microemulsión o puede formar una emulsión de aceite en agua convencional.

Los concentrados en suspensión (CS) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de Fórmula (I). Los CS se pueden preparar moliendo el compuesto de Fórmula (I) sólido con un molino de bolas o de microsferas en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la cual sedimentan las partículas. Como alternativa, se puede moler un compuesto de Fórmula (I) en seco y añadirlo a agua, que contenga los agentes descritos previamente en la presente, para producir el producto final deseado.

Las formulaciones de aerosoles comprenden un compuesto de Fórmula (I) y un propelente adecuado (por ejemplo, *n*-butano). También se puede disolver o dispersar un compuesto de Fórmula (I) en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua tal como *n*-propanol) con el fin de proporcionar composiciones para emplear en bombas de pulverización no presurizadas y activadas manualmente.

Las suspensiones de cápsulas (SC) se pueden preparar de manera similar a la preparación de las formulaciones de tipo EAg, pero con una etapa adicional de polimerización, de manera que se obtiene una dispersión acuosa de microgotas de aceite, en la cual cada microgota de aceite está encapsulada en una cubierta polimérica y contiene un compuesto de Fórmula (I) y, opcionalmente, un portador o diluyente para este. La cubierta polimérica se puede producir tanto mediante una reacción de policondensación interfacial como mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto de Fórmula (I) y se pueden emplear para el tratamiento de semillas. También se puede formular un compuesto de Fórmula (I) en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

La composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición, por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución en superficies; la resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o la recaptación o movilidad de un compuesto de Fórmula (I). Estos aditivos incluyen agentes tensioactivos (AT), aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo, ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como el aceite de soja o de colza) y mezclas de estos con otros adyuvantes biopotenciadores (ingredientes que pueden promover o modificar la acción de un compuesto de Fórmula (I)).

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser AT de tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

Los AT de tipo catiónico adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolininas y sales de aminas.

- 5 Los AT aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos y ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos y ácido sulfúrico (por ejemplo, laurilsulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de diisopropil- y triisopropilnaftalenosulfonato de sodio), sulfatos de éteres, sulfatos de éteres de alcoholes (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éteres (por ejemplo, lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de tipo fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (principalmente monoésteres) o pentóxido de fósforo (principalmente diésteres), por ejemplo, la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; además, estos productos se pueden etoxilar), sulfosuccinamatos, parafina o sulfonatos, tauratos y lignosulfonatos de olefinas.
- 10 Los AT de tipo anfótero adecuados incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.
- 15 Los AT de tipo no iónico adecuados incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales obtenidos a partir de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos); óxidos de aminas (por ejemplo, óxido de laurildimetilamina); y lecitinas.
- 20 Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa sódica) y arcillas esponjosas (tales como bentonita o atapulgita).
- 25 La presente invención proporciona además un método para regular el crecimiento de las plantas en un emplazamiento, donde el método comprende aplicar al emplazamiento una cantidad reguladora del crecimiento vegetal de una composición de acuerdo con la presente invención.
- La presente invención también proporciona un método para potenciar la germinación de las semillas, que comprende aplicar a las semillas o a un emplazamiento que contiene las semillas, una cantidad potenciadora de la germinación de las semillas de una composición de acuerdo con la presente invención.
- 30 La aplicación se realiza generalmente pulverizando la composición, normalmente mediante un pulverizador montado en un tractor para áreas grandes, pero también se pueden usar otros métodos tales como espolvoreo (para polvos), riego o empapado. Como alternativa, la composición se puede aplicar en un surco o directamente a una semilla antes o en el momento de plantarla.
- 35 El compuesto de Fórmula (I) o la composición de la presente invención se puede aplicar a una planta, parte de la planta, órgano de la planta, material de propagación vegetal o una zona que los rodee.
- En una realización, la invención se refiere a un método para tratar un material de propagación vegetal que comprende aplicar al material de propagación vegetal una composición de la presente invención en una cantidad eficaz para potenciar la germinación y/o regular el crecimiento vegetal. La invención también se refiere a un material de propagación vegetal tratado con un compuesto de Fórmula (I) o una composición de la presente invención. Preferentemente, el material de propagación vegetal es una semilla.
- 40 La expresión "material de propagación vegetal" se refiere a todas las partes generativas de la planta, tales como las semillas, las cuales se pueden emplear para la multiplicación de esta última, y a materiales vegetativos de la planta tales como esquejes y tubérculos. En particular, se pueden mencionar las semillas, raíces, frutos, tubérculos, bulbos y rizomas.
- 45 Los métodos para aplicar los principios activos al material de propagación vegetal, especialmente las semillas, son de uso común en la técnica e incluyen métodos de aplicación de revestimiento, recubrimiento, granulación y remojo del material de propagación. El tratamiento puede aplicarse a la semilla en cualquier momento entre la cosecha de la semilla y la siembra de la semilla, o durante el proceso de siembra. La semilla también se puede acondicionar antes o después del tratamiento. El compuesto de Fórmula (I) se puede aplicar opcionalmente combinado con una tecnología o recubrimiento de liberación controlada de modo que el compuesto se libere con el tiempo.
- 50 La composición de la presente invención se puede aplicar pre- o posemergencia. Convenientemente, cuando la composición se emplee para regular el crecimiento de plantas de cultivo, se puede aplicar pre- o posemergencia, pero preferentemente posemergencia del cultivo. Cuando la composición se emplee para potenciar la germinación de semillas, se puede aplicar preemergencia.
- 55 Las tasas de aplicación de los compuestos de Fórmula (I) pueden variar dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o posemergencia; revestimiento de semillas; aplicación al surco de las semillas; aplicación que no sea de labranza; etc.), la planta de cultivo, las condiciones climáticas dominantes y otros factores determinados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo diana. Para la aplicación foliar o por empapado, los compuestos de Fórmula (I) de acuerdo con la invención se aplican generalmente con una tasa comprendida entre 1 y 2000 g/ha, especialmente entre 5 y 1000 g/ha. Para el

tratamiento de semillas, la tasa de aplicación está comprendida generalmente entre 0.0005 y 150 g por 100 kg de semilla.

5 Las plantas en las que se puede emplear la composición de acuerdo con la invención incluyen cultivos tales como cereales (por ejemplo, trigo, cebada, centeno o avena); remolacha (por ejemplo, remolacha azucarera o remolacha forrajera); frutas (por ejemplo, pomos, drupas o frutas del bosque tales como manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, cerezas, frutillas, frambuesas o moras); plantas leguminosas (por ejemplo, porotos, lentejas, arvejas o soja); plantas oleaginosas (por ejemplo, colza, mostaza, amapola, aceitunas, girasoles, coco, plantas de aceite de ricino, granos de cacao o maníes); plantas cucurbitáceas (por ejemplo, calabazas, pepinos o melones); plantas que producen fibras (por ejemplo, algodón, lino, cáñamo o yute); frutas cítricas (por ejemplo, naranjas, limones, pomelos o mandarinas); hortalizas (por ejemplo, espinacas, lechuga, espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, papas, cucurbitáceas o pimiento); lauráceas (por ejemplo, paltas, canela o alcanfor); maíz; arroz; tabaco; frutos secos; café; caña de azúcar; té; vides; lúpulos; durián; bananas; plantas de caucho natural; pasto o plantas ornamentales (por ejemplo, flores, arbustos, árboles latifolios o perennifolios tales como las coníferas). Esta lista no representa ninguna limitación.

15 La invención también se puede emplear para regular el crecimiento o potenciar la germinación de las semillas de plantas que no sean de cultivo, por ejemplo, para facilitar el control de malezas mediante germinación sincronizada.

Se debe sobreentender que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que hayan sido modificados mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o mediante ingeniería genética. Por ejemplo, la invención se puede emplear junto con cultivos que hayan sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej., inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD). Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., las variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®. Hay constancia de métodos de modificación de plantas de cultivo para que sean tolerantes a inhibidores de HPPD, por ejemplo, en WO246387; por ejemplo, la planta de cultivo es transgénica con respecto a un polinucleótido que comprende una secuencia de ADN que codifica una enzima HPPD resistente a inhibidores de HPPD derivada de una bacteria, más particularmente de *Pseudomonas fluorescens* o *Shewanella colwelliana*, o de una planta, más particularmente, derivada de una planta monocotiledónea o, aún más particularmente, de una especie de cebada, maíz, trigo, arroz, *Brachiaria*, *Chenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* o *Avena*.

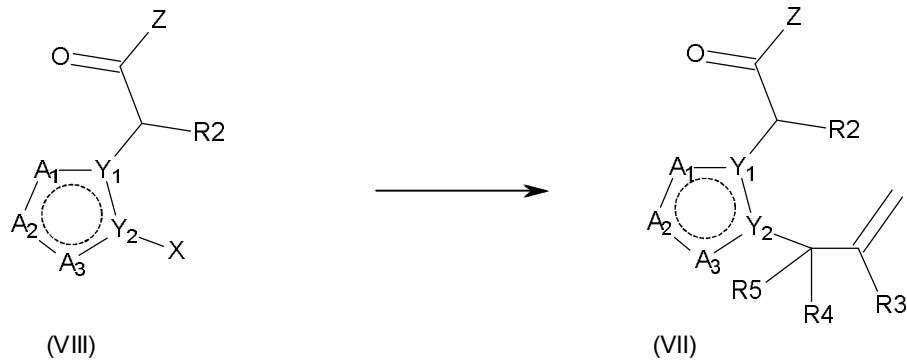
Se debe sobreentender que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que han sido modificados para que sean resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Algunos ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que es producida de forma natural por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. En los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529 se describen ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas. Algunos ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Tanto los cultivos de plantas como el material seminal de estas pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, a insectos que se alimentan de ellos (eventos transgénicos "combinados"). Por ejemplo, la semilla puede ser capaz de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerante al glifosato.

Se debe sobreentender que los cultivos también incluyen aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética y que contienen los denominados rasgos externos (p. ej., una estabilidad de almacenamiento mejorada, mayor valor nutritivo y mejor sabor).

Los compuestos y las composiciones de la presente invención se pueden aplicar combinados con otros principios activos o productos que se emplean en la agricultura, incluidos insecticidas, fungicidas, herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, compuestos que mejoran cultivos, nutrientes y agentes biológicos. Algunos ejemplos de componentes adecuados que pueden acompañarlos en las mezclas se pueden encontrar en el Manual de pesticidas, 15.^a edición (publicado por el Consejo Británico para la Protección de Cultivos). Tales mezclas se pueden aplicar a una planta, al material de propagación vegetal o al emplazamiento en el que se cultiva la planta ya sea de forma simultánea (por ejemplo, como una mezcla preformulada o una mezcla de tanque) o secuencial en un periodo de tiempo adecuado. La aplicación conjunta de pesticidas con la presente invención tiene el beneficio añadido de minimizar el tiempo que el agricultor dedica a aplicar productos a los cultivos.

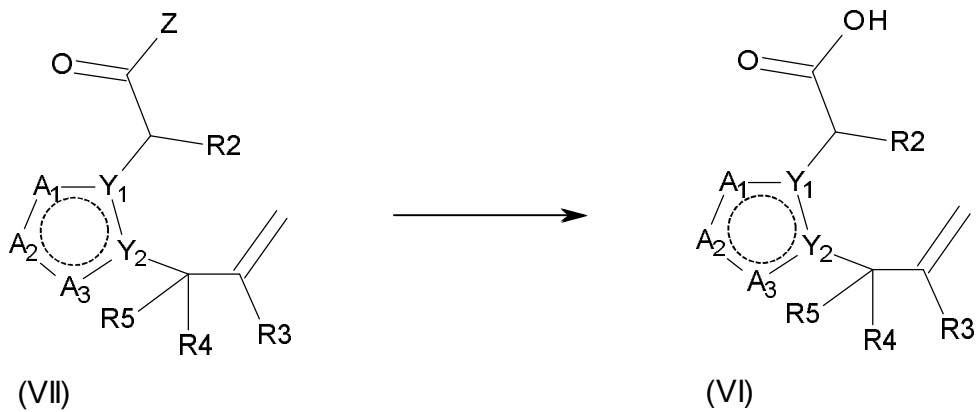
Los compuestos de la invención pueden prepararse mediante los siguientes métodos.

ESQUEMA 1



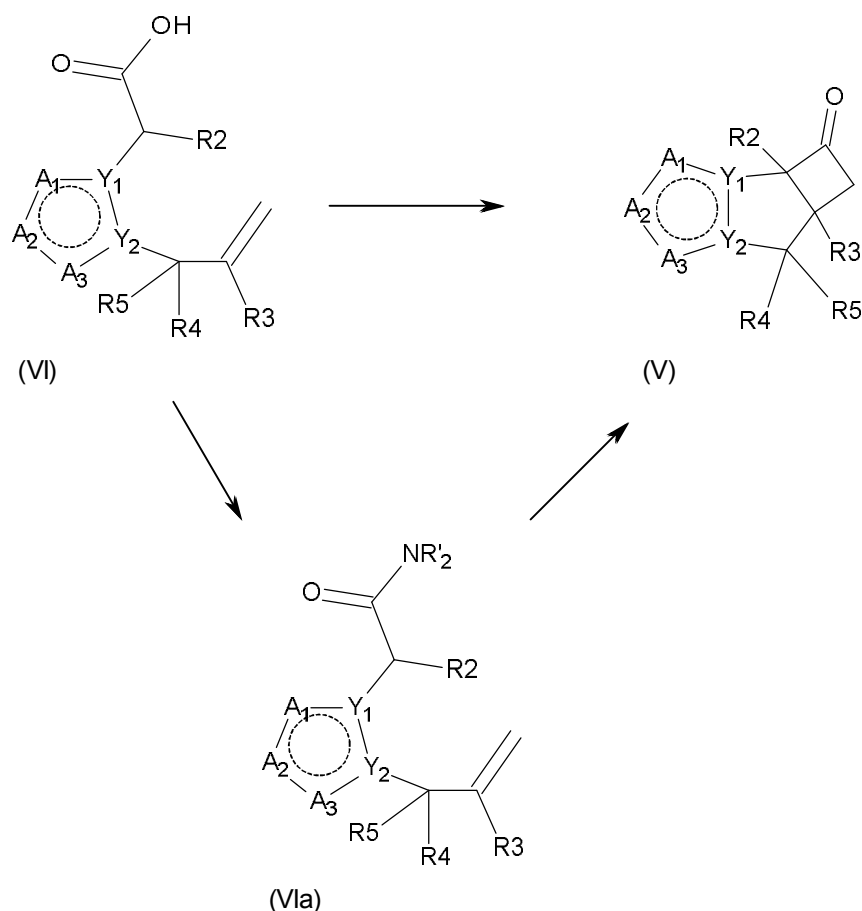
5 Los compuestos de Fórmula (VII) se pueden preparar por tratamiento de compuestos de Fórmula (VIII), donde Z es alcoxi C₁-C₆ (como, por ejemplo, en *Macromolecules* **2004**, 37, 4351) y X es Br o I, con un derivado alílico de fórmula MC(R₄R₅)C(R₃)CH₂, donde M es un derivado de boro o estaño en presencia de un sistema de catalizador/ligando adecuado, habitualmente un complejo de paladio (0).

ESQUEMA 2



10 El compuesto de Fórmula (VI) se puede preparar a partir de un compuesto de Fórmula (VII), donde Z es alcoxi C₁-C₆, por tratamiento con una base, tal como hidróxido de sodio, en presencia de agua.

ESQUEMA 3

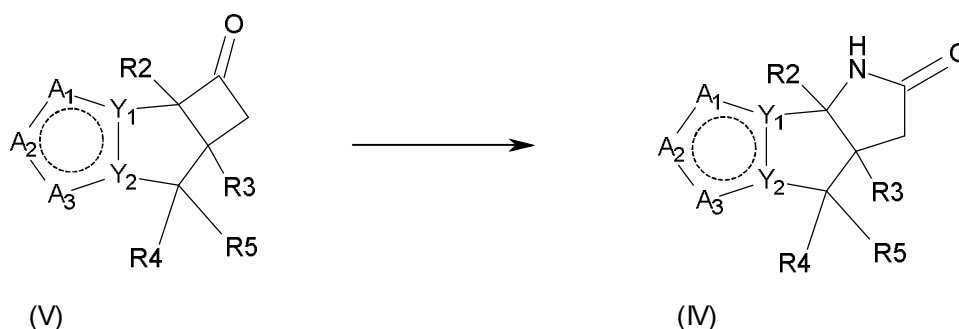


Los compuestos de Fórmula (V) se pueden preparar por tratamiento de compuestos de Fórmula (VI) con un reactivo empleado para la síntesis de cloruro de acilo, tal como (1-cloro-2-metilpropenil)dimetilamina, y a continuación por reacción con una base tal como trietilamina. Los expertos en la técnica estarán familiarizados con la formación de cloruro de acilo y esta se podría llevar a cabo con muchos otros reactivos tales como cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo o tricloruro de fósforo. A los expertos en la técnica les constará que la segunda reacción tiene lugar mediante una cicloadición cetónica intramolecular.

Como alternativa, los compuestos de Fórmula (V) se pueden preparar por tratamiento de compuestos de Fórmula (VIa), donde R' es un alquilo C₁-C₆, con un agente deshidratante, tal como anhídrido trifílico, en presencia de una base, tal como colidina, para obtener un intermedio imínico mediante la cicloadición intramolecular seguida de la hidrólisis con agua. El uso de compuestos de Fórmula (VIa), donde R' es quiral, proporciona compuestos quirales de Fórmula (V), (IV), (III), (II), (I).

Los compuestos de Fórmula (VIa) se pueden preparar a partir de compuestos de Fórmula (VI) con una amina de fórmula HNR'₂, donde R' no es quiral, tal como pirrolidina, o R'₂ es quiral tal como (*R,R*)-2,5-dimetilpirrolidina. Estas reacciones se pueden llevar a cabo en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como DCC (*N,N'*-diciclohexilcarbodiimida), EDC (clorhidrato de 1-etil-3-[3-dimetilaminopropil]carbodiimida) o BOP-Cl (cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico), en presencia de una base, tal como piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina o diisopropiletamina, y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo tal como hidroxibenzotriazol o 1-hidroxi-7-azabenzotriazol. Como alternativa, esta reacción se puede llevar a cabo en dos etapas mediante el tratamiento de un compuesto de Fórmula (VI) con un reactivo utilizado para la síntesis de cloruro de acilo, seguido de la adición de una amina de fórmula HNR'₂ en presencia de una base tal como trietilamina.

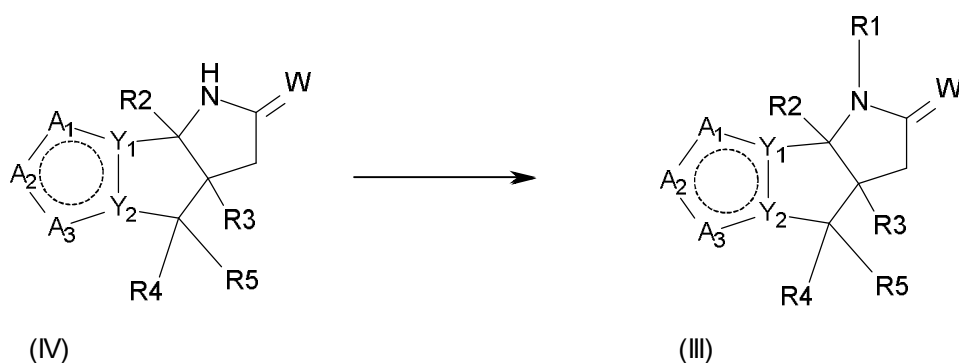
ESQUEMA 4



Los compuestos de Fórmula (IV) se pueden preparar a partir de compuestos de Fórmula (V) mediante la formación de la oxima y la transposición de la oxima por reacción con, por ejemplo, anhídrido acético o cloruro de sulfonilo. Como alternativa, el compuesto de Fórmula (III) se puede obtener directamente por tratamiento con *O*-mesitileno-sulfonilhidroxilamina. Los expertos en la técnica conocerán estas reacciones como la transposición de Beckmann.

5

ESQUEMA 5



Los compuestos de Fórmula (III), donde R1 no es hidrógeno, se pueden preparar a partir de un compuesto de Fórmula (IV) (donde R1 es H) mediante alquilación por reacción de la amida con un agente alquilante, tal como un haluro de alquilo, en presencia de una base tal como hidruro sódico.

10

Los compuestos de Fórmula (III), donde R1 es un derivado carbonílico, se pueden preparar mediante la acilación de un compuesto de fórmula (IV) con un compuesto de fórmula R'C(O)R, donde R es OH, en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como DCC (*N,N'*-diciclohexilcarbodiimida), EDC (clorhidrato de 1-etil-3-[3-dimetilaminopropil]carbodiimida) o BOP-Cl (cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico), en presencia de una base, tal como piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina o diisopropiletilamina, y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo tal como hidroxibenzotriazol. Opcionalmente, cuando R es Cl u OC(O)(alcoxi C₁-C₆), la reacción de acilación se puede llevar a cabo en condiciones básicas (por ejemplo, en presencia de piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina o diisopropiletilamina), opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo. Como alternativa, la reacción se puede llevar a cabo en un sistema bifásico que comprenda un disolvente orgánico, preferentemente acetato de etilo, y un disolvente acuoso, preferentemente una solución de bicarbonato sódico. Opcionalmente, cuando R es alcoxi C₁-C₆, la amida se puede preparar calentando el derivado (IV) y la amida (V) juntos. R' puede ser un grupo alquilo o alcoxi.

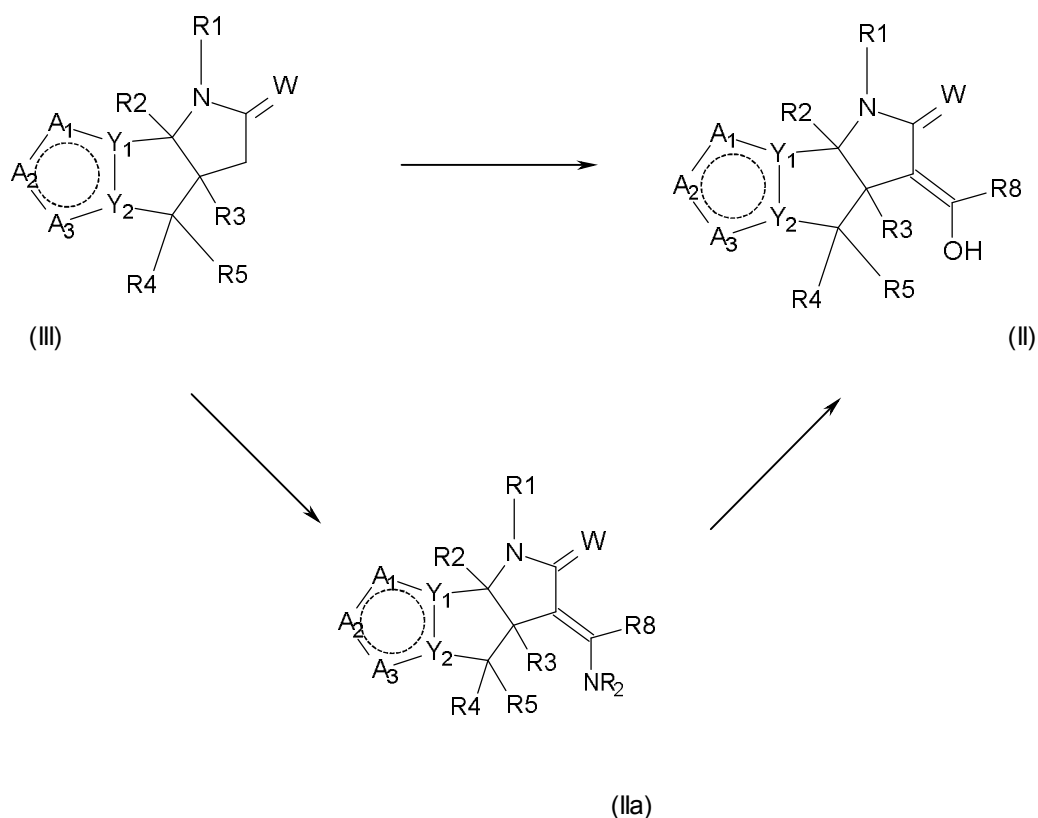
15

20

Los compuestos de Fórmula (III), donde R1 es un grupo heteroaromático o aromático, se pueden preparar a partir de un compuesto de Fórmula (IV) por reacción de la amida con un compuesto aromático o heteroaromático de fórmula ArX, siendo X un halógeno, en presencia de una base, tal como fosfato de potasio, y un catalizador adecuado, habitualmente una sal de cobre (I), y un ligando tal como dimetiletano-1,2-diamina.

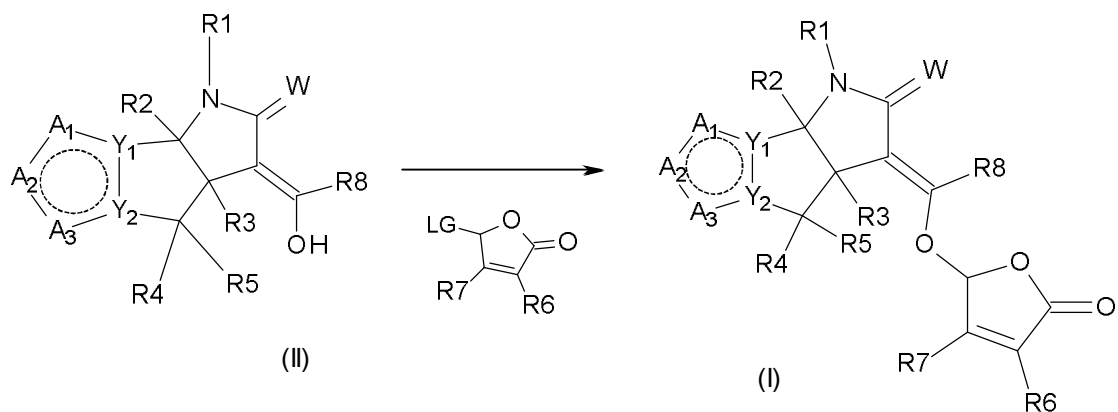
25

ESQUEMA 6



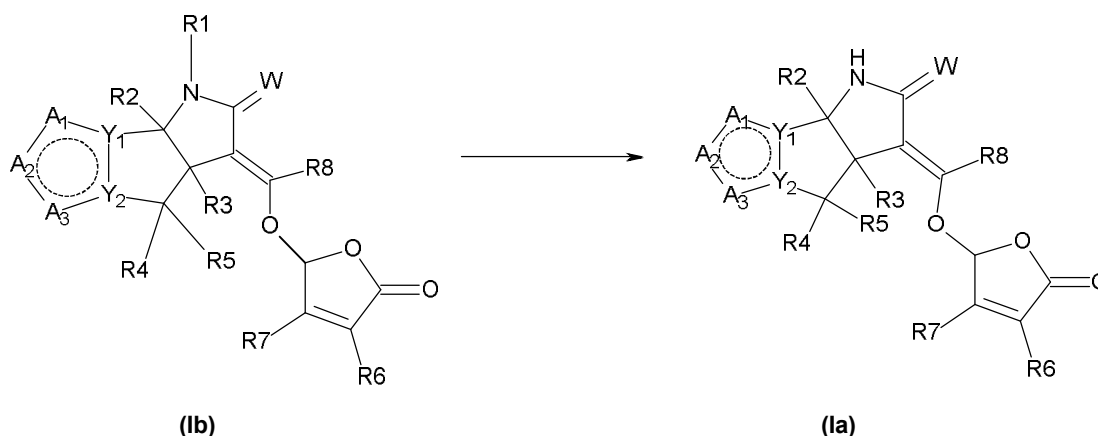
- 5 Los compuestos de Fórmula (II) se pueden preparar a partir de un compuesto de Fórmula (III) por reacción con un derivado de tipo éster fórmico, tal como el formiato de metilo, en presencia de una base tal como diisopropilamida de litio o *tert*-butilato de potasio. Como alternativa, los compuestos de fórmula (II) se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (IIa) por hidrólisis con un ácido tal como cloruro de hidrógeno. Los compuestos de fórmula (IIa) se pueden preparar a partir de un compuesto de Fórmula (III) por reacción con un reactivo de Bredereck (*t*-butoxibis(dimetilamino)metano) donde R es metilo o un análogo.

ESQUEMA 7



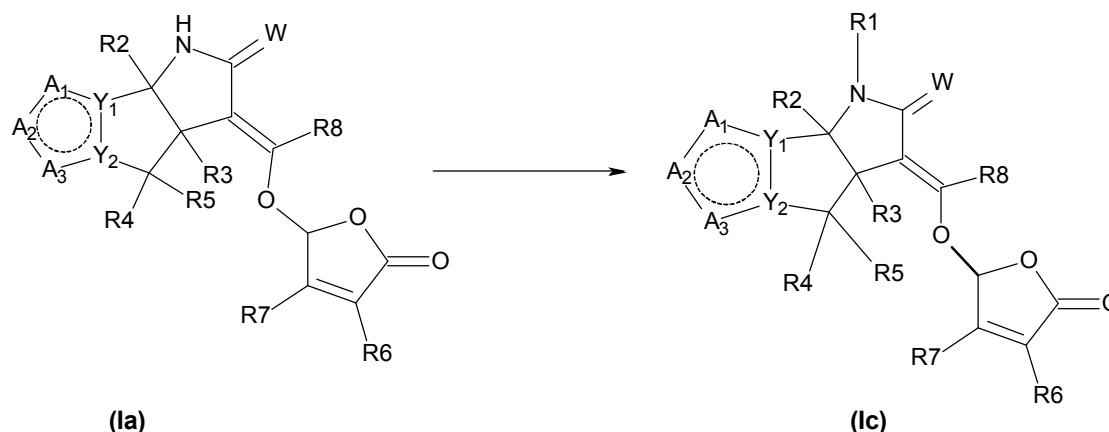
- 10 Los compuestos de Fórmula (I) se pueden preparar a partir de compuestos de Fórmula (II) por sustitución nucleófila de un derivado de la 5H-furanona que contenga un grupo saliente (LG) y LG es un grupo saliente, tal como cloro o bromo, en presencia de una base tal como, por ejemplo, *tert*-butilato de potasio, con o sin un éter corona.

ESQUEMA 8



Como alternativa, los compuestos de Fórmula (Ia) se pueden preparar a partir de la Fórmula (Ib), donde R1 es un grupo protector tal como *tert*-butoxicarbonilo, por desprotección utilizando un ácido tal como el ácido trifluoroacético o cloruro de hidrógeno, o un ácido de Lewis tal como cloruro de magnesio.

5 ESQUEMA 9



Los compuestos de Fórmula (Ic), donde R1 es un grupo alquilo, se pueden preparar a partir de la Fórmula (Ia) por reacción con un agente alquilante de fórmula R1X, donde X es un grupo saliente tal como halógeno, tosilo o mesilo, en presencia de una base tal como hidruro de sodio o óxido de plata.

- 10 Los compuestos de Fórmula (Ic), donde R1 es un grupo alquilcarbonilo o alcoxicarbonilo, se pueden preparar a partir de compuestos de Fórmula (Ia) por reacción con el cloruro de acilo correspondiente de fórmula R1Cl o el anhídrido correspondiente de fórmula R1₂O, en presencia de una base tal como la base de Hunig, trietilamina o carbonato de sodio, opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo tal como dimetilaminopiridina.

EJEMPLOS

- 15 Se emplearon los siguientes métodos de HPLC-MS para el análisis de los compuestos.

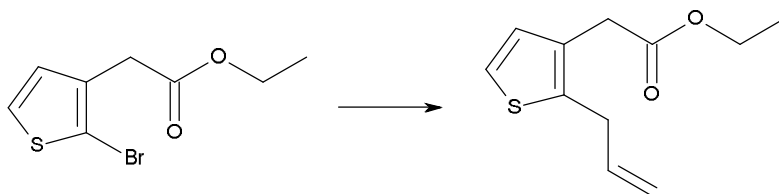
Método A: Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas ZQ de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo único) dotado de una fuente de electronebulización (polaridad: iones positivos o negativos, capilaridad: 3.00 kV, cono: 30.00 V, extractor: 2.00 V, temperatura de la fuente: 100 °C, temperatura de desolvatación: 250 °C, flujo de gas del cono: 50 L/h, flujo del gas de desolvatación: 400 L/h, rango de masas: 100-900 Da) y un UPLC Acquity de Waters (desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos). Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 μm, 30 × 2.1 mm, temp.: 60 °C, tasa de flujo: 0.85 mL/min; rango de longitudes de onda del DAD (nm): 210-500), gradiente de disolventes: A = H₂O + 5% de MeOH + 0.05% de HCOOH, B= Acetonitrilo + 0.05% de HCOOH), gradiente: 0 min, 10% de B; 0-1.2 min, 100% de B; 1.2-1.50 min, 100% de B.

- 25 Método B: Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas SQD de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo único) dotado de una fuente de electronebulización (polaridad: iones positivos y negativos, capilaridad: 3.00 kV; cono: 30.00 V, extractor: 2.00 V, temperatura de la fuente: 150 °C, temperatura de desolvatación: 250 °C, flujo de gas del cono: 0 L/h, flujo del gas de desolvatación: 650 L/h, rango de masas: 100-900 Da) y un UPLC Acquity de Waters (bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos,

desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos, columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 μ m, 30 \times 2.1 mm, temp.: 60 $^{\circ}$ C, tasa de flujo: 0.85 mL/min; rango de longitudes de onda del DAD (nm): 210-500), gradiente de disolventes: A = H₂O + 5% de MeOH + 0.05% de HCOOH, B= Acetonitrilo + 0.05% de HCOOH), gradiente: 0 min, 10% de B; 0-1.2 min, 100% de B; 1.2-1.50 min, 100% de B.

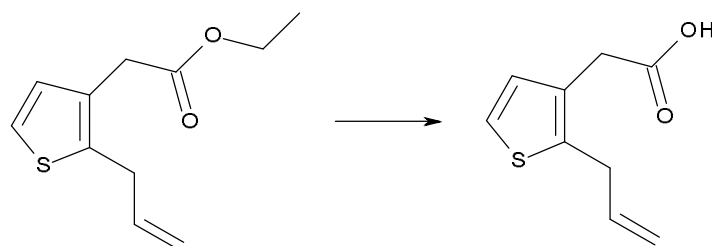
5
En esta sección se utilizan las siguientes abreviaturas: s = singlete; s a = singlete ancho; d = doblete; dd = doble doblete; dt = doble triplete; t = triplete, tt = triple triplete, c = cuatriplete; m = multiplete; Me = metilo; Et = etilo; Pr = propilo; Bu = butilo; p.f. = punto de fusión; DMF = *N,N*-dimetilformamida, THF = tetrahidrofurano.

Paso 1: 2-(2-alil-3-tienil)acetato de etilo



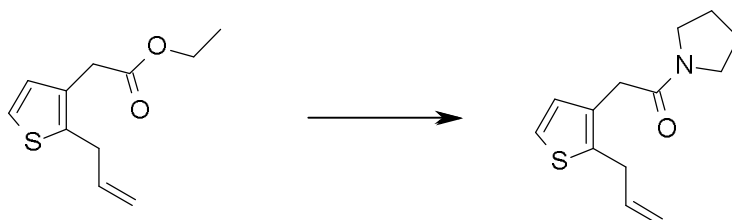
10
Una solución de 2-(2-bromo-3-tienil)acetato de etilo (4.67 g, 18.7 mmol) en DMF anhidro (75.0 mL) se desgasificó durante 30 min. Se añadió cloruro de litio (28.1 mmol, 1.19 g) seguido de aliltri-*n*-butilestaño (28.1 mmol, 9.60 g, 8.90 mL) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (1.31 mmol, 1.55 g), y la solución se calentó hasta 100 $^{\circ}$ C durante 4 h. Se añadió agua (600 mL) y la capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (3*300 mL). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (2*250 mL), se secaron y se concentraron. El producto se purificó mediante cromatografía flash (0%-5% de acetato de etilo en ciclohexano) para obtener 2-(2-alil-3-tienil)acetato de etilo (3.10 g, 79%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 7.11 (1 H, d), 6.94 (1 H, d), 5.94 (1 H, m), 5.12 (1 H, m), 5.08 (1 H, t), 4.14 (2 H, c), 3.53 (4 H, m), 1.26 (3 H, t).

Paso 2: ácido 2-(2-alil-3-tienil)acético



20
A una solución de 2-(2-alil-3-tienil)acetato de etilo (Paso 1, 0.833 g, 3.96 mmol) en dioxano (4.5 mL) se añadió hidróxido sódico (4 M, 4.95 mmol, 1.24 mL) y la solución se agitó a 50 $^{\circ}$ C durante 18 h. La solución se concentró y se añadió agua (50 mL). La solución se extrajo con éter dietílico (50 mL) y el pH de la capa acuosa se ajustó a 1. La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (4*50 mL), se lavó con salmuera, se secó y se concentró para obtener el ácido 2-(2-alil-3-tienil)acético (670 mg, 93%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 7.13 (1 H, d), 6.94 (1 H, d), 5.94 (1 H, m), 5.12 (1 H, m), 5.08 (1 H, t), 3.61 (2 H, s), 3.58 (2 H, m).

Paso 3: 2-(2-alil-3-tienil)-1-pirrolidin-1-il-etanona

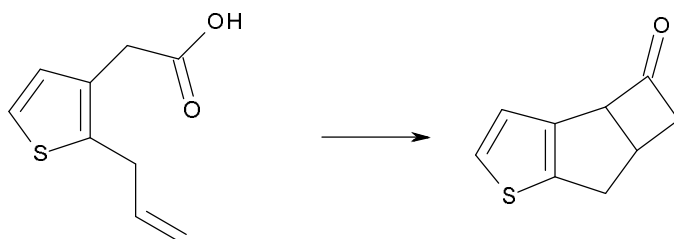


30
A una solución del ácido 2-(2-alil-3-tienil)acético (Paso 2, 0.580 g, 3.18 mmol) en DMF anhidro (13 mL) se añadieron trietilamina (6.37 mmol, 0.896 mL), pirrolidina (6.37 mmol, 0.537 mL), clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (4.77 mmol, 0.963 g) e hidroxí-7-azabenzotriazol (1.50 equiv., 4.77 mmol, 0.663 g). La solución se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se añadió HCl (1 M, 100 mL) y la solución se extrajo con éter dietílico (4*75 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron y se concentraron. El producto se purificó mediante cromatografía flash (15%-100% de acetato de etilo en ciclohexano)

para obtener 2-(2-alil-3-tienil)-1-pirrolidin-1-iletanona como un aceite naranja (524 mg, 70%). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) 7.10 (1 H, d), 6.91 (1 H, d), 5.94 (1 H, m), 5.12 (1 H, m), 5.08 (1 H, t), 3.55 (4 H, m), 3.49 (2 H, t), 3.40 (2 H, t), 1.90 (4 H, m).

Paso 4: 1,2a,7,7a-Tetrahidro-2H-ciclobut[a]tioinden-2-ona

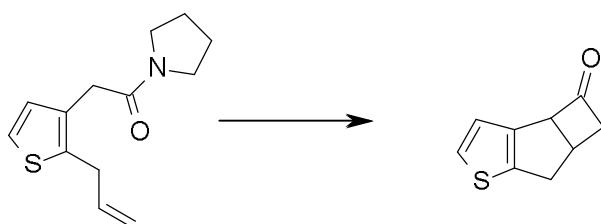
5 Método A



10 A una solución del ácido 2-(2-alil-3-tienil)acético (Paso 2, 0.150 g, 0.823 mmol) en 1,2-dicloroetano (40 mL) se añadió 1-cloro-*N,N*,2-trimetil-prop-1-en-1-amina (0.988 mmol, 0.132 g) a 0 °C. La solución se agitó durante 1 h y a continuación se calentó a reflujo. Posteriormente, se añadió trietilamina (0.99 mmol, 0.100 g) en diclorometano (3 mL) en 1.5 h y la solución se agitó durante 2 h más a 70 °C. La solución se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 50 mL de HCl 1 M. La solución se extrajo con diclorometano, se secó y se concentró.

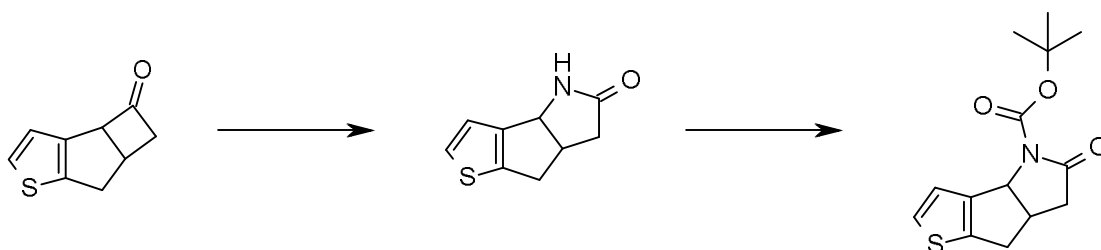
El producto se purificó mediante cromatografía flash (0%-15% de acetato de etilo en ciclohexano) para obtener el compuesto del título como un aceite (41 mg, 30%). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) 7.25 (1 H, d), 6.88 (1 H, d), 4.57 (1 H, m), 3.42 (1 H, m), 3.36 (2 H, m), 3.00 (2 H, m).

15 Método B



20 A una solución de 2-(2-alil-3-tienil)-1-pirrolidin-1-iletanona (Paso 3, 1.692 g, 7.191 mmol) en diclorometano (150 mL) se añadieron colidina (12.94 mmol, 1.73 mL) y anhídrido trifluorometasulfónico (10.0 mmol, 1.73 mL) en diclorometano (10 mL). La solución se agitó durante 5.5 h a temperatura ambiente y los disolventes se eliminaron. El residuo se repartió entre tetracloruro de carbono (4 mL) y agua (4 mL), y la mezcla bifásica se calentó hasta 70 °C durante la noche. La capa acuosa se extrajo a continuación con diclorometano, y las capas orgánicas combinadas se secaron y se concentraron. El producto se purificó mediante cromatografía flash (0%-15% de acetato de etilo en ciclohexano) para obtener el compuesto del título como un aceite (895 mg, 76%). Los datos analíticos fueron idénticos a los del Método A.

25 **Paso 5: Éster *tert*-butílico del ácido 2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahidro-2H-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-1-carboxílico**

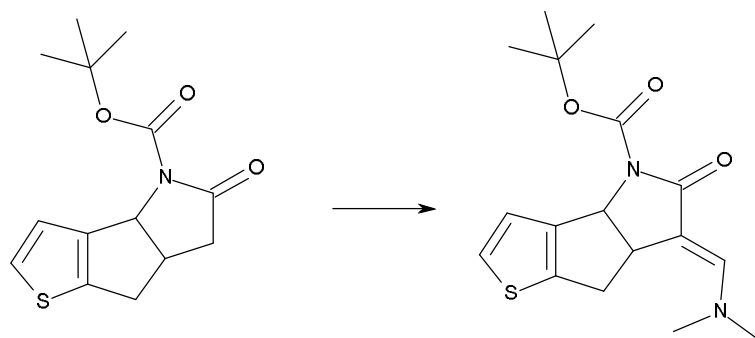


30 Paso 5a: A una solución de 1,2a,7,7a-tetrahidro-2H-ciclobut[a]tioinden-2-ona (Paso 4, 5.45 mmol, 0.895 g) en diclorometano (22 mL) se añadió *O*-mesitileno-sulfonilhidroxilamina (7.09 mmol, 2.18 g) y la solución se agitó a temperatura ambiente durante 6 h. Se añadieron 0.75 equivalentes más de *O*-mesitileno-sulfonilhidroxilamina después de 5 h. El disolvente se eliminó al vacío, y el residuo se diluyó con acetato de etilo, se lavó con NaHCO_3 sat., se secó y se concentró para obtener la lactama intermedia como un sólido blanco que se utilizó sin purificación en el paso siguiente. ^1H RMN (400 MHz, DMSO-d_6) 7.59 (1 H, s a), 6.97 (1 H, d), 6.63 (1 H, d), 4.65 (1 H, d), 3.00 (1 H,

dd), 2.54-2.39 (3 H, m), 2.00 (1 H, d).

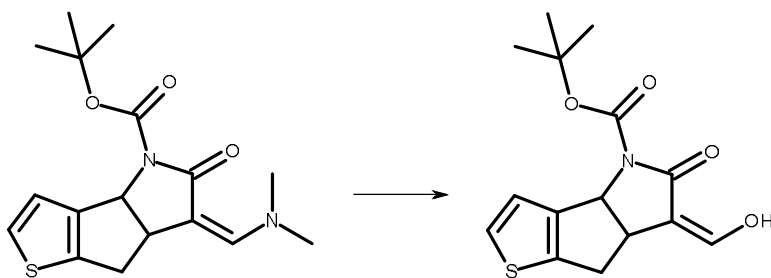
Paso 5b: El residuo anterior (0.977 g) se disolvió en diclorometano (55 mL), y se añadieron trietilamina (16.4 mmol, 2.29 mL), bicarbonato de di-*tert*-butilo (16.4 mmol, 3.68 g) y 4-(*N,N*-dimetilamino)piridina (1.09 mmol, 0.136 g), y la solución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se añadió agua y la capa acuosa se extrajo con diclorometano(4*20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron y se concentraron. El producto se purificó mediante cromatografía flash (de un 5% de acetato de etilo a un 35% de acetato de etilo en ciclohexano) para obtener el compuesto del título como un sólido pálido (950 mg, 62% de 2 pasos). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 7.24 (1 H, d) 7.03 (1 H, d), 5.42 (1 H, d), 3.49 (1 H, m), 3.25 (1 H, dd), 2.90 (1 H, dd), 2.82 (1 H, d), 2.47 (1 H, dd), 1.61 (9 H).

10 **Paso 6: Éster *tert*-butílico del ácido 3-[1-dimetilaminomet-(*Z*)-ilideno]-2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahydro-2*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-1-carboxílico**



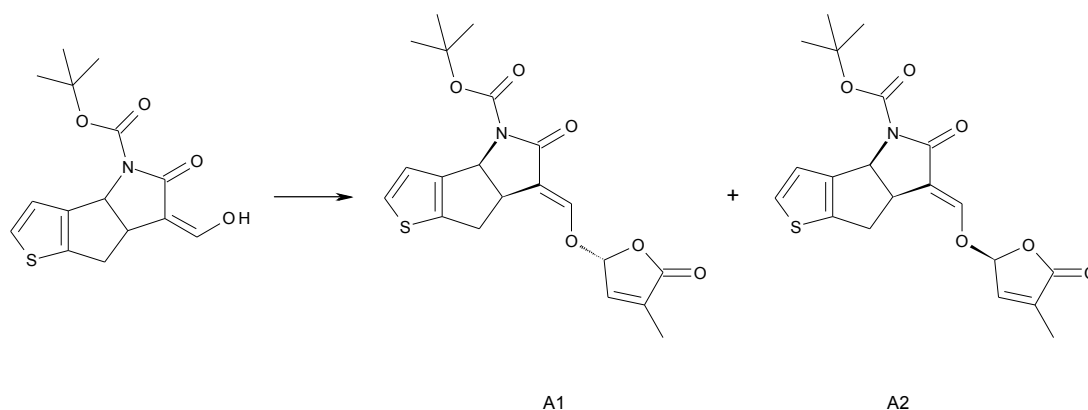
Una solución del éster *tert*-butílico del ácido 2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahydro-2*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-1-carboxílico (Paso 5, 0.533 mmol, 0.149 g) en 1-*tert*-butoxi-*N,N,N',N'*-tetrametilmetilenediamina (1.60 mmol, 0.33 mL) y tolueno (3 mL) se calentó hasta 100 °C durante 3.5 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadió agua. La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (4*20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron y se concentraron. El producto se purificó mediante cromatografía flash (de un 0% de acetato de etilo a un 50% de acetato de etilo en ciclohexano) para obtener el compuesto del título como un sólido pálido (132 mg, 74%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 7.09 (1 H, s), 7.07 (1 H, d), 7.01 (1 H, d), 5.23 (1 H, d), 4.30 (1 H, m), 3.25 (1 H, dd), 2.98 (6 H, s), 2.68 (1 H, d), 1.61 (9 H, s).

20 **Paso 7: Éster *tert*-butílico del ácido 3-[1-hidroximet-(*Z*)-ilideno]-2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahydro-2*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-1-carboxílico**



A una solución del éster *tert*-butílico del ácido 3-[1-dimetilaminomet-(*Z*)-ilideno]-2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahydro-2*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-1-carboxílico (Paso 6, 0.107 g, 0.32 mmol) en dioxano (5 mL) se añadió HCl (2 M, 0.48 mL). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 1.5 h, y a continuación se diluyó con agua, se extrajo con acetato de etilo, se lavó con salmuera, se secó y se concentró para obtener el producto deseado (99 mg, cuant.). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) (mezcla de enol y aldehído) 11.12 (0.8 H), 7.87 (0.2 H, s), 7.25-6.90 (2.8 H, m), 5.48-5.32 (1.2 H, m), 4.12-3.95 (1 H, m), 3.35-3.25 (1 H, m), 2.82-2.69 (1 H, m), 1.60 (9 H, s).

30 **Paso 8: Diaestereoisómeros del éster *tert*-butílico del ácido (3*E*)-3-[(2*R*^{*})-(4-metil-5-oxo-2*H*-furan-2-*il*)oximetileno]-3,3a,4,8b-tetrahydro-1*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-2-ona-1-carboxílico A1 y A2**

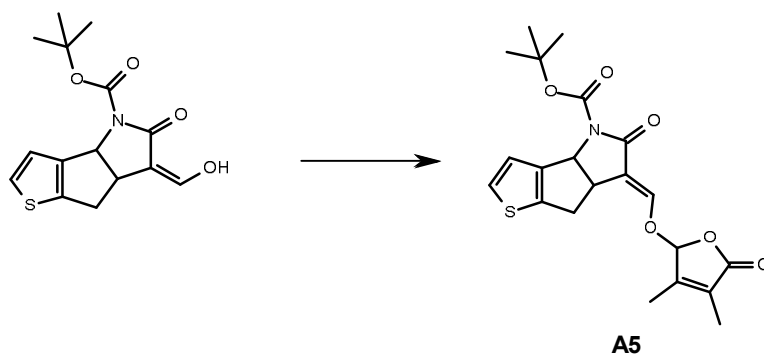


A una solución del éster *tert*-búlico del ácido 3-[1-hidroximet-(*Z*)-ilideno]-2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahydro-2*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-1-carboxílico (Paso 7, 0.099 g, 0.32 mmol) en THF (4.0 mL) enfriada hasta 0 °C se añadió *tert*-butóxido de potasio (0.483 mmol, 0.0553 g) y éter 18-corona-6 (0.483 mmol, 0.129 g). Después de 10 min, se añadió 2-cloro-4-metil-2*H*-furan-5-ona (0.386 mmol, 0.0512 g) (preparada como en J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1981, 1734-1743) en 1 mL de THF y la solución se agitó durante 40 min. Se añadió agua y la capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (4*20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron y se concentraron. El producto se purificó mediante cromatografía flash (de un 20% de acetato de etilo a un 50% de acetato de etilo en ciclohexano) para obtener el producto deseado como dos isómeros:

- diastereoisómero menos polar: Éster *tert*-búlico del ácido (3*aR**,8*bS**)-(3*E*)-3-[(2*R**)-(4-metil-5-oxo-2*H*-furan-2-il)oximetileno]-3,3a,4,8b-tetrahydro-1*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-2-ona-1-carboxílico **A1** (54 mg, 42%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 7.44 (1 H, d), 7.20 (1 H, d), 7.04 (1 H, d), 6.95 (1 H, s), 6.17 (1 H, s), 5.44 (1 H, d), 4.12 (1 H, m), 3.36 (1 H, dd), 3.05 (1 H, d), 2.02 (3 H, s), 1.60 (9 H, s); LCMS (Método A) *t*_R= 1.05 min; ES+ 326 (M+Na⁺);

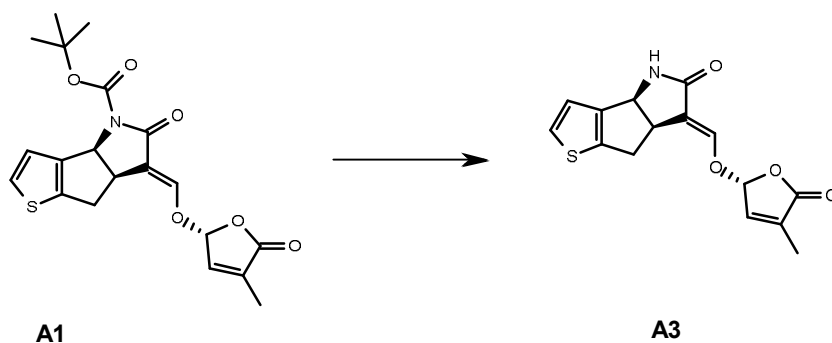
- diastereoisómero más polar: Éster *tert*-búlico del ácido (3*aR**,8*bS**)-(3*E*)-3-[(2*S**)-(4-metil-5-oxo-2*H*-furan-2-il)oximetileno]-3,3a,4,8b-tetrahydro-1*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-2-ona-1-carboxílico **A2** (32 mg, 24%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) 7.44 (1 H, d), 7.19 (1 H, d), 7.03 (1 H, d), 6.99 (1 H, s), 6.18 (1 H, s), 5.44 (1 H, d), 4.11 (1 H, m), 3.36 (1 H, dd), 3.05 (1 H, d), 2.03 (3 H, s), 1.60 (9 H, s); LCMS (Método A) *t*_R 1.05 min; ES+ 326 (2M+Na⁺).

- (3*E*)-3-[(3,4-Dimetil-5-oxo-2*H*-furan-2-il)oximetileno]2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahydro-2*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrolcarboxilato de *tert*-butilo **A5**



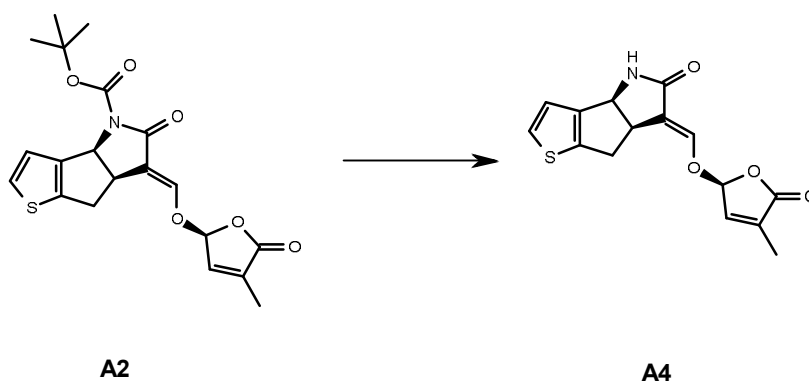
El compuesto se preparó de una forma similar a A1 y A2 a partir del éster *tert*-búlico del ácido 3-[1-hidroximet-(*Z*)-ilideno]-2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahydro-2*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-1-carboxílico y 5-cloro-3,4-dimetil-2(5*H*)-furanona (preparada como en *Tetrahedron* **1978**, 34(13), 1935-42). El compuesto (3*E*)-3-[(3,4-dimetil-5-oxo-2*H*-furan-2-il)oximetileno]2-oxo-3,3a,4,8b-tetrahydro-2*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrolcarboxilato de *tert*-butilo **A5** se obtuvo como una mezcla de diastereoisómeros. LCMS (Método A) *t*_R= 1.09 min; ES+ 481 (M+MeCN+Na⁺).

Paso 9: Diastereoisómero de (3*aR,8*bS**)-(3*E*)-3-[(2*R**)-(4-metil-5-oxo-2*H*-furan-2-il)oximetileno]-3,3a,4,8b-tetrahydro-1*H*-tioindeno[1,2-*b*]pirrol-2-ona **A3****



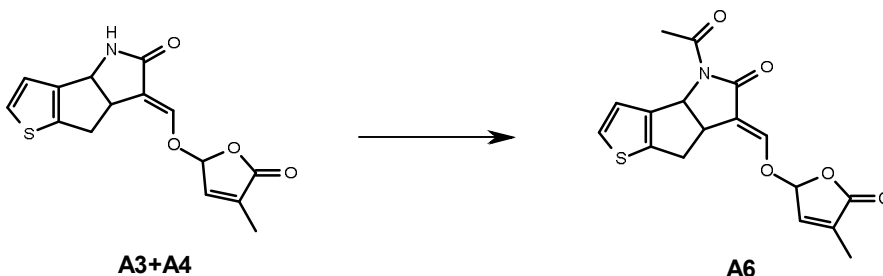
5 Una solución de **A1** (Paso 8, isómero menos polar, 55 mg, 0.135 mmol) y cloruro de magnesio (20 mg, 0.203 mmol) en acetonitrilo (2.0 mL) se agitó durante la noche a 40 °C. La solución se diluyó con acetato de etilo y se filtró, y el filtrado se evaporó. El producto se purificó mediante cromatografía flash (acetato de etilo) para obtener el producto deseado **A3** (6.9 mg, 29%). ¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) 7.25 (1 H, d), 7.21 (1 H, d), 6.95 (1 H, s a), 6.93 (1 H, s), 6.85 (1 H, d), 6.14 (1 H, s), 4.94 (1 H, d), 4.26 (1 H, m), 3.37 (1 H, dd), 2.98 (1 H, d), 1.98 (3 H, s). LCMS (Método B) t_R 0.80 min; ES+ 304 (M+H⁺);

Diastereoisómero de (3aR*,8bS*)-(3E)-3-[(2S*)-(4-metil-5-oxo-2H-furan-2-il)oximetileno]-3,3a,4,8b-tetrahidro-2H-tioindeno[1,2-b]pirrol-2-ona A4



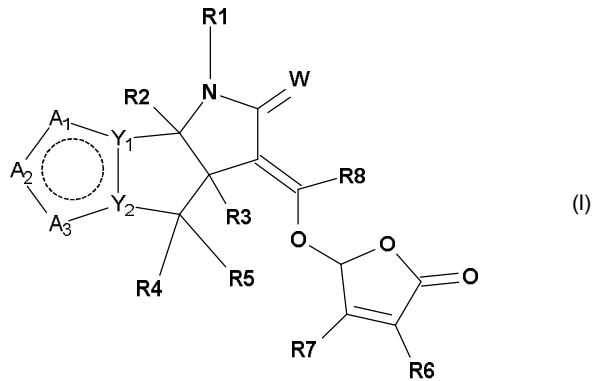
10 El producto **A4** se obtuvo a partir de **A2** utilizando un procedimiento similar al de **A3**. ¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) 7.26 (1 H, d), 7.25 (1 H, d), 6.97 (1 H, s), 6.87 (1 H, d), 6.61 (1 H, s a), 6.16 (1 H, s), 4.98 (1 H, d), 4.29 (1 H, m), 3.37 (1 H, dd), 2.98 (1 H, d), 1.99 (3 H, s). LCMS (Método B) t_R 0.81 min; ES+ 304 (M+H⁺);

15 **Paso 10: (3E)-1-Acetil-3-[(4-metil-5-oxo-2H-furan-2-il)oximetileno]3,3a,4,8b-tetrahidro-2H-tioindeno[1,2-b]pirrol-2-ona A6.**



20 Se disolvieron (3E)-3-[(4-metil-5-oxo-2H-furan-2-il)oximetileno]-3,3a,4,8b-tetrahidro-1H-tioindeno[1,2-b]pirrol-2-ona **A3+A4** (20 mg, 0.065 mmol) y dimetilaminopiridina (1.6 mg, 0.013 mmol) en diclorometano (2 mL), y se añadió trietilamina (26 mg, 0.0371 mL, 0.263 mmol). A la solución se añadió anhídrido acético (20 mg, 0.019 mL, 0.197 mmol) gota a gota y la mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en un embudo de separación, se diluyó con acetato de etilo, se lavó con solución saturada de NH₄Cl, agua y salmuera, se secó con MgSO₄ y se evaporó el disolvente. El producto se purificó mediante cromatografía flash (0-100% de acetato de etilo) para obtener (3E)-1-acetil-3-[(4-metil-5-oxo-2H-furan-2-il)oximetileno]3,3a,4,8b-tetrahidro-2H-tioindeno[1,2-b]pirrol-2-ona **A6** (16.5 mg, 72%). LCMS (Método A) t_R 0.94 min; ES+ 346 (M+H⁺);

Tabla 3: Compuestos de Fórmula (I)



Ejemplo	Estructura	Método de LCMS	Retención (min)	Masa
A1		A	1.05	326 (M+Na ⁺)
A2		A	1.05	326 (M+Na ⁺)
A3		B	0.81	304 (M+H ⁺)
A4		B	0.81	304 (M+H ⁺);
A5		A	1.09	481 (M+MeCN+Na ⁺)
A6		A	0.94	346 (M+H ⁺)

Ejemplos biológicos

5 El efecto de los compuestos de Fórmula (I) sobre la germinación de semillas de *Orobancha cumana* Wallr. se evaluó en papel de filtro de fibra de vidrio (GFFP) en placas de Petri. Las semillas se acondicionaron previamente con la humedad y la temperatura adecuada para que fueran sensibles a los estimulantes de la germinación químicos específicos.

Los compuestos de ensayo se disolvieron en DMSO (10 000 mg l⁻¹) y se conservaron a temperatura ambiente en desecadores con desecantes. Las soluciones patrón se disolvieron con agua desionizada hasta la concentración de ensayo final adecuada.

5 Se recogieron semillas de *O. cumana* de raza 'F' en campos de girasoles en Manzanilla (Sevilla, España) en 2008 (lote de semillas IN153), y se almacenaron a temperatura ambiente. Para separar las semillas de los residuos orgánicos pesados, se aplicó una técnica de flotación en sacarosa modificada como la descrita por Hartman & Tanimonure (*Plant Disease* (1991), 75, pág. 494). Las semillas se introdujeron en un embudo de separación y se agitaron con agua. Cuando las semillas flotaron a la superficie, se retiró la fracción acuosa que contenía los residuos pesados. Las semillas se resuspendieron en solución de sacarosa 2.5 M (gravedad específica de 1.20) y se dejó que los residuos pesados sedimentaran durante 60 min. Tras eliminar los residuos, las semillas se desinfectaron en solución de hipoclorito sódico al 1% y un 0.025% (v/v) de Tween 20 durante 2 min. Las semillas se decantaron sobre dos capas de muselina, se lavaron con agua desionizada esterilizada y se resuspendieron en agua desionizada esterilizada. 2 mL de la suspensión seminal que contenía aproximadamente 150-400 semillas se esparcieron uniformemente sobre dos capas de disco de papel de filtro de fibra de vidrio estéril (Ø 9 mm) en placas de Petri (Ø 9 cm). Tras humedecer los discos con 3 mL de agua desionizada esterilizada, se sellaron las placas de Petri con parafilm. Las semillas se incubaron durante 10 días a 20 °C en la oscuridad para acondicionar las semillas. El disco superior con semillas acondicionadas se secó brevemente, se transfirió a una placa de Petri revestida con un disco GFFP seco y se humedeció con 6 mL de la solución de ensayo adecuada. Los compuestos de fórmula (I) se evaluaron en concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1 mg l⁻¹. El análogo de estrigolactonas GR24 (comercializado como una mezcla de isómeros) se incluyó como control positivo y DMSO al 0.001% como control negativo. Todos los tratamientos se evaluaron por quintuplicado. Las semillas se volvieron a incubar a 20 °C en la oscuridad y se inspeccionaron para determinar su germinación 10 días después. Las radículas de las semillas germinadas se tiñeron durante 5 min con colorante azul (MIGROS, Suiza) en ácido acético al 5% de acuerdo con Long *et al.* (*Seed Science Research* (2008), 18, pág. 125). Tras la tinción, las semillas se escanearon utilizando un escáner plano con una resolución óptica de 1200 dpi (PULSTEK, OpticPro ST28) o se fotografiaron con una cámara digital SLR (Canon EOS 5D) soportada en un trípode. Se evaluó la germinación de 100 semillas para cada tratamiento replicado en imágenes digitales. Se consideró que las semillas habían germinado cuando la radícula sobresalía de la cubierta seminal. Los resultados de los ensayos de germinación de las semillas de *Orobancha* se muestran en la Tabla 4.

30 **Tabla 4:** Efecto de los análogos de estrigolactonas sobre la germinación de semillas de *Orobancha cumana* acondicionadas previamente.

Compuesto	Concentración (mg L ⁻¹)		
	0.1	0.01	0.001
	— Germinación (%)* —		
A3	84.6	85.6	87.8
GR-24	78.4	65	67

* Media; N = 5 x 100 semillas; lote de semillas IN153

Control, 0.01% (p/p) de DMSO: 1.4% de germinación

Ejemplos biológicos

35 El efecto de los compuestos de Fórmula (I) sobre la germinación de *Brassica oleracea* cv Botrytis o coliflor común se evaluó en dos tipos de coliflores: tipos templados y tipos tropicales. Se seleccionaron estos dos tipos porque presentan sensibilidades diferentes a las condiciones de luz y temperatura durante la germinación. La germinación de un tipo templado sensible se inhibe con luz a 10 °C, mientras que para los tipos tropicales la germinación a 20 °C se ve estimulada por la presencia de luz. Por lo tanto, 10 °C con luz y 20 °C en la oscuridad se consideran como las condiciones subóptimas o de estrés para la germinación de los dos tipos, respectivamente.

40 Los lotes de semillas templadas evaluados forman parte de lotes de semillas producidos comercialmente de diferentes variedades, que se sabe que son sensibles a la luz a 10 °C. Estas semillas se cosecharon y se limpiaron de acuerdo con los procedimientos comerciales estándares. Se emplearon lotes de semillas Ready (Ready indica el nivel de procesamiento de estas semillas: se han limpiado y clasificado por tamaños pero no han recibido otros tratamientos). Los lotes de semillas tropicales evaluados forman parte de lotes de semillas producidos como semillas básicas (para la conservación de la línea progenitora) y se procesaron de la forma pertinente.

45 La germinación se evaluó utilizando el ensayo de germinación en papel estándar para bráscas: Se colocaron cincuenta semillas sobre papel de germinación azul, el cual estaba humedecido con las soluciones adecuadas, en cajas de germinación rectangulares cerradas. Cada condición se evaluó por duplicado. Las cajas de germinación se colocaron en cámaras de germinación controlada con las condiciones de temperatura y luz adecuadas. La germinación de las semillas se contó en intervalos regulares. Se consideró que las semillas habían germinado cuando la radícula sobresalía de la testa y el endospermo (tamaño de la radícula de aproximadamente 1 mm).

50 Los compuestos de ensayo se disolvieron en DMSO con una concentración de 50 mM y se conservaron a -20 °C. El análogo de estrigolactonas GR24 (comercializado como una mezcla racémica de 2 diastereoisómeros, denominada "estrigolactona GR-24 sintética", y preparado por primera vez por Johnson A. W. *et al.*, *Journal of the Chemical*

Society, Perkin Transactions 1, 1981, págs. 1734-1743) se incluyó como control positivo. Las soluciones de germinación se prepararon diluyendo las soluciones patrón con agua desmineralizada hasta 25 µM. Se emplearon agua desmineralizada y una solución de DMSO al 0.05% v/v como soluciones de control.

5 El efecto de los derivados de estrigolactonas sobre la germinación se muestra en la Tabla 5. Estos resultados muestran que las estrigolactonas estimulan la germinación en condiciones subóptimas.

Tabla 5: Germinación de semillas de la coliflor templada Spacestar (lote de semillas 11B313; producido en Sudáfrica en 2010 (sensible al frío) y el lote de semillas 11B314; producido en Chile en 2010 (no sensible al frío)) en presencia de 25 µM de diferentes derivados de estrigolactonas a 10°C y en presencia de luz.

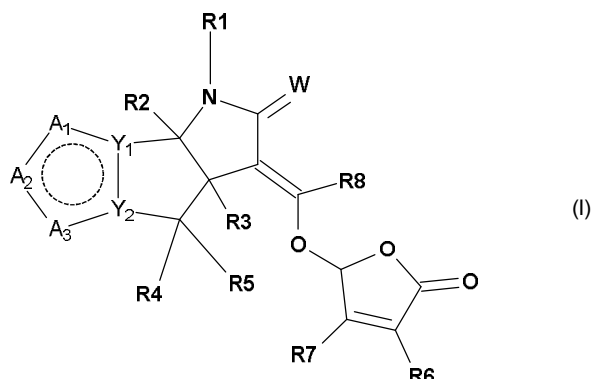
Compuesto	Spacestar 11B313		Spacestar 11B314	
	G _{máx} ^a (%)	estimulación ^b (%)	G _{máx} ^a (%)	estimulación ^b (%)
DMSO	60.0	0.0	90.5	0.0
GR24	71.5	19.2	93.5	3.3
A3	75.0	38.9	94.0	9.3

10 ^a: germinación total como porcentaje de semillas sembradas.

^b: germinación adicional en comparación con el tratamiento con DMSO (control), expresada como porcentaje de germinación en el tratamiento con DMSO.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de Fórmula (I)



donde

5 W es O o S;

R2 y R3 son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

R4 y R5 son independientemente hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, hidroxilo, -OC(O)R₉, amina, *N*-(alquil C₁-C₃)amina o *N,N*-di-(alquil C₁-C₃)amina;

R9 es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

10 R6 y R7 son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃, hidroxilo, halógeno o alcoxi C₁-C₃;

R8 es hidrógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

15 R1 es hidrógeno, alcoxi C₁-C₆, hidroxilo, amina, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, bencilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquenilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquinilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, cicloalquilo C₃-C₇ o cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido con de uno a cinco R10;

20 R10 es ciano, nitro, halógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₈)tio-, (haloalquil C₁-C₈)tio-, (alquil C₁-C₈)sulfinil-, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, (haloalquil C₁-C₈)sulfinil-, (alquil C₁-C₈)sulfonil-, (haloalquil C₁-C₈)sulfonil-, (alquil C₁-C₈)carbonil-, (alcoxi C₁-C₈)carbonilo, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆;

Y₁ e Y₂ son C;

A₁ y A₂ son C-X, donde cada X puede ser idéntico o diferente, siempre que A₁, A₂, A₃, Y₁ e Y₂ formen un anillo aromático;

25 A₃ es azufre

30 y X es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, amina, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, *N*-(alquil C₁-C₆)aminocarbonilo, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)aminocarbonilo, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquenilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquinilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)tio-, (haloalquil C₁-C₈)tio-, (alquil C₁-C₈)sulfinil-, (haloalquil C₁-C₈)sulfinil-, (alquil C₁-C₈)sulfonil- o haloalquilsulfonilo C₁-C₈;

o sus sales o *N*-óxidos.

35 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde W es O.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, donde:

R2 y R3 son independientemente hidrógeno, metilo o etilo;

R4 y R5 son independientemente hidrógeno, hidroxilo, metilo o etilo;

R6, R7 y R8 son independientemente hidrógeno, metilo o etilo;

5 R1 se selecciona del grupo constituido por hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10 o heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, bencilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10;

R10 es independientemente ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆;

Y₁ e Y₂ son carbono;

A₁ y A₂ son independientemente C-X;

X es hidrógeno, hidroxilo, halógeno, ciano, metilo, etilo, *n*-propilo, hidroximetilo, trifluorometilo o metoxi;

10 A₃ es azufre.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, donde R1 es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil-, (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, bencilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10 o arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10.

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, donde X es hidrógeno, metilo, metoxi o trifluorometilo.

15 6. Una composición reguladora del crecimiento vegetal o potenciadora de la germinación de semillas que comprende un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un adyuvante de formulación agrícola aceptable.

20 7. Un método para regular el crecimiento de las plantas en un emplazamiento, donde el método comprende aplicar al emplazamiento una cantidad reguladora del crecimiento vegetal de un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 o una composición de acuerdo con la reivindicación 6.

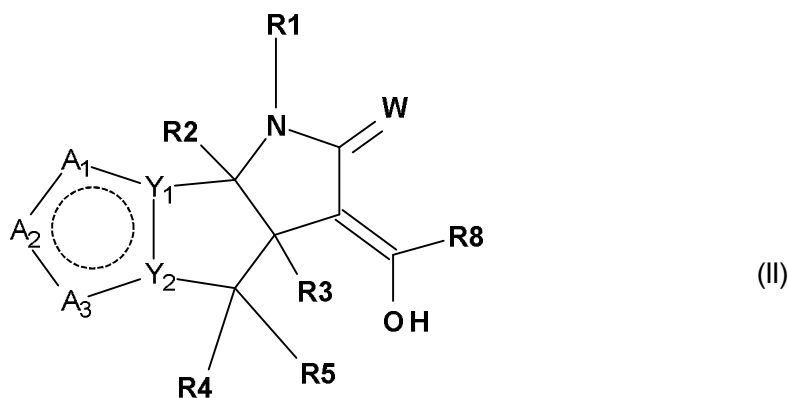
8. Un método para potenciar la germinación de las semillas que comprende aplicar a las semillas o a un emplazamiento que contiene las semillas una cantidad potenciadora de la germinación de las semillas de un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 o una composición de acuerdo con la reivindicación 6.

25 9. Un material de propagación vegetal que comprende un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 o una composición de acuerdo con la reivindicación 6.

10. Un método para controlar las malezas que comprende aplicar al emplazamiento que contiene las semillas de las malezas una cantidad potenciadora de la germinación de las semillas de un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 o una composición de acuerdo con la reivindicación 6, permitir que las semillas germinen y a continuación aplicar al emplazamiento un herbicida posemergencia.

30 11. El uso de un compuesto de Fórmula (I) como regulador del crecimiento vegetal o potenciador de la germinación de semillas.

12. Un compuesto de Fórmula (II)



donde

35 W es O o S;

R2 y R3 son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

R4 y R5 son independientemente hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, hidroxilo, -OC(O)R₉, amina, *N*-(alquil C₁-C₃)amina o *N,N*-di-(alquil C₁-C₃)amina;

R9 es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

R8 es hidrógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

- 5 R1 es hidrógeno, alcoxi C₁-C₆, hidroxilo, amina, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, o heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, bencilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquenilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquinilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, cicloalquilo C₃-C₇ o cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido con de uno a cinco R10;

R10 es ciano, nitro, halógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₈)tio-, (haloalquil C₁-C₈)tio-, (alquil C₁-C₈)sulfinil-, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, (haloalquil C₁-C₈)sulfinil-, (alquil C₁-C₈)sulfonil-, (haloalquil C₁-C₈)sulfonil-, (alquil C₁-C₈)carbonil-, (alcoxi C₁-C₈)carbonilo, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆;

- 15 Y₁ e Y₂ son C;

A₁ y A₂ son cada uno independientemente C-X, donde cada X puede ser idéntico o diferente, siempre que A₁, A₂, A₃, Y₁ e Y₂ formen un anillo aromático;

A₃ es azufre

- 20 y X es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, amina, *N*-(alquil C₁-C₆)amina, *N,N*-di-(alquil C₁-C₆)amina, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)carbonil- o (alcoxi C₁-C₈)carbonil-, *N*-(alquilo C₁-C₆)aminocarbonilo, *N,N*-di(alquil C₁-C₆)aminocarbonilo, arilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heteroarilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, heterociclilo opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquenilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, alquinilo C₂-C₈ opcionalmente sustituido con de uno a cinco R10, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido con de uno a cinco R10, (alquil C₁-C₈)tio-, (haloalquil C₁-C₈)tio-, (alquil C₁-C₈)sulfinil-, (haloalquil C₁-C₈)sulfinil-, (alquil C₁-C₈)sulfonil- o haloalquilsulfonilo C₁-C₈;

25 sus sales o *N*-óxidos.