

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 807**

51 Int. Cl.:

A01N 35/06	(2006.01)	C07D 215/227	(2006.01)
A01N 43/12	(2006.01)	C07D 231/12	(2006.01)
A01N 43/14	(2006.01)	C07D 261/20	(2006.01)
A01N 43/16	(2006.01)	C07D 309/06	(2006.01)
A01N 43/40	(2006.01)	C07D 493/08	(2006.01)
A01N 43/56	(2006.01)		
C07C 49/683	(2006.01)		
C07C 49/747	(2006.01)		
C07D 213/50	(2006.01)		
C07D 213/85	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012 PCT/EP2012/074172**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079708**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12797857 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2785181**

54 Título: **Compuestos de 2-(fenilo sustituido)-ciclopentano-1,3-dionas, y derivados de los mismos**

30 Prioridad:

30.11.2011 IN DE34482011

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

03.02.2017

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (50.0%)
European Regional Centre, Priestley Road,
Surrey Research Park
Guildford, Surrey GU2 7YH , GB y
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**AVERY, ALARIC JAMES;
PHADTE, MANGALA MAHADEV;
SCUTT, JAMES NICHOLAS;
TAYLOR, JOHN BENJAMIN;
VINER, RUSSELL COLIN y
WAILES, JEFFREY STEVEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 599 807 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 de 2-(fenilo sustituido)-ciclopentano-1,3-dionas, y derivados de los mismos

La presente invención se refiere a nuevos compuestos ciclopentanodiónicos herbicidamente activos, específicamente compuestos de 2-(fenilo sustituido)-ciclopentano-1,3-dionas, y a sus derivados (por ejemplo, tautómero ceto-enólico y/o derivados bicíclicos condensados y/o espirocíclicos del mismo), a procedimientos para su preparación, a composiciones herbicidas que comprenden esos compuestos, y a su uso para controlar las malas hierbas tales como malas hierbas monocotiledóneas gramíneas, especialmente en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento indeseado de las plantas.

Los compuestos de ciclopentanodionas sustituidos con fenilo sustituido y que tienen actividad herbicida se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2010/000773 A1, WO 2010/069834 A1, WO 2010/089210 A1, WO 2010/102848 A1 y WO 2011/007146 A1 (todos de Syngenta Limited y otros). Por ejemplo, el documento WO 2010/000773 A1 (Syngenta Limited) describe compuestos de 5-(heterociclilalquil)-3-hidroxi-2-fenilciclopent-2-enonas y ciertos derivados de los mismos como herbicidas. También, por ejemplo, el documento WO 2010/069834 A1 (Syngenta Limited) describe ciclopentano-1,3-dionas que tienen sustituyentes tanto heteroarilmetílicos como 2-(fenilo sustituido) en el anillo de ciclopentano, y derivados de los mismos que contienen grupos protectores; estos compuestos se describen por tener propiedades herbicidas. Los derivados de ciclopentanodionas bicíclicas condensadas y con puentes de hidrógeno, específicamente 10-oxatriciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-dionas y derivados, que están sustituidos mediante fenilo sustituido y que tienen actividad de herbicida, se describen en el documento WO 2009/019005 A2 (Syngenta Limited). Los derivados de biciclooctano-1,3-dionas fenil sustituidas, y su uso como plaguicidas y/o herbicidas, se describen en el documento WO 2010/040460 A2 (Bayer Cropscience AG).

Ahora se han encontrado compuestos de ciclopentano-1,3-dionas y derivados (por ejemplo derivados bicíclicos condensados y/o espirocíclicos) de los mismos, que están sustituidos en la posición 2 de la ciclopentano-1,3-diona con un fenilo que está sustituido él mismo en la posición 4 con (específicamente) prop-1-inilo o cloroetilino, y los derivados del tautómero cetoenólico de tales ciclopentanodionas, que tienen actividad herbicida y/o propiedades inhibitoras del crecimiento vegetal, específicamente en el control de malas hierbas monocotiledóneas gramíneas y/o cuando se usan post-emergencia, que están englobados por la presente invención.

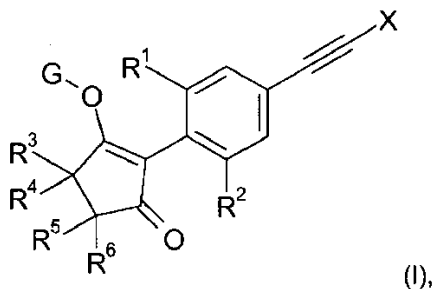
Los Compuestos A-1 a A-29 específicos descritos aquí en lo sucesivo, que están englobados por la presente invención, parecen tener una o más de las siguientes propiedades deseables según lo siguiente:

(a) Compuestos A-2 a A-12, A-14, A-15, A-17 a A-21, y A-23 a A-29, y en un grado significativamente menor los Compuestos A-1, A-13, A-16, y A-22, tienen actividad herbicida post-emergencia potente en el control de un número de malas hierbas monocotiledóneas gramíneas tales como Lolium, Alopecurus, Echinochloa y/o Avena, y a menudo también Setaria (véanse, por ejemplo, los Ejemplos Biológicos 1, 2, 3 y 4 aquí en lo sucesivo).

(b) Muchos o la mayoría de los Compuestos A-2 a A-15 y A-17 a A-29 son herbicidas selectivos de malas hierbas gramíneas (graminicidas), cuando se usan post-emergencia en trigo y/o cebada, y cuando se protegen en el trigo y/o cebada apropiadamente mediante el protector de herbicida cloquintocet-mexilo.

(c) Los Compuestos A-6, A-8, A-14, A-20, A-23 y A-26 parecen tener una semivida pequeña en el suelo, es decir, una persistencia pequeña en el suelo (véase el Ejemplo Biológico 5 aquí en lo sucesivo), lo que puede conducir a ciertas ventajas medioambientales y/o normativas tales como: el compuesto no persiste demasiado tiempo en el medio ambiente tras la pulverización en el campo, y/o posiblemente un potencial reducido a la lixiviación en y/o a afectar negativamente el agua freática.

Por lo tanto, en un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de fórmula (I):



en la que:

X es metilo o cloro;

R¹ es metilo o cloro;

R² es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi o fluorometoxi;

R³, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₅ (por ejemplo alquilo de C₁-C₄, por ejemplo alquilo de C₁-C₂), alquenilo de C₂-C₄ (por ejemplo alquenil C₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etenil-CH₂-), alquinilo de C₂-C₄ (por ejemplo alquinil C₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etinil-CH₂-), fluoroalquilo de C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₃-alquilo de C₁-C₃; y

R⁶ es: hidrógeno; alquilo de C₁-C₅ (en particular alquilo de C₁-C₄, por ejemplo alquilo de C₁-C₂); alquenilo de C₂-C₄ (en particular alquenil C₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etenil-CH₂-); alquinilo de C₂-C₄ (preferiblemente alquinil C₂-C₃-CH₂-, más preferiblemente etenil-CH₂-); R^{6AA}-C≡C-CH₂-; fluoroalquilo de C₁-C₂; alcoxi C₁-C₃-alquilo de C₁-C₃; alquil C₁-C₃-tio-alquilo de C₁-C₃; alquil C₁-C₃-sulfinil-alquilo de C₁-C₃; alquil C₁-C₃-sulfonil-alquilo de C₁-C₃; cicloalquilo de C₃-C₄ (en particular ciclopropilo); o un heterociclilo monocíclico no sustituido de 4, 5 o 6 (en particular 4 o 5) miembros que tiene un heteroátomo anular seleccionado independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno, y unido a un átomo de carbono anular en el heterociclilo (preferiblemente tetrahidrofuranilo, tal como tetrahidrofuran-3-ilo, o tetrahidropiranilo, tal como tetrahidropiran-4-ilo);

o R⁶ es Q-(CH₂)_m-CH(R⁷)-, en el que m es 0 o 1 (preferiblemente m es 0), y R⁷ es hidrógeno o R⁷ y R⁵ juntos son un enlace, y Q es un heterociclilo opcionalmente sustituido como se define más abajo;

o R⁶ es Het-CH(R⁸)-, en el que R⁸ es hidrógeno o R⁸ y R⁵ juntos son un enlace, y Het es un heteroarilo opcionalmente sustituido como se define más abajo;

o R⁶ es cicloalquil C₃-C₆-alquilo de C₁-C₂- (en particular cicloalquil C₃-C₆-metilo-); o es cicloalquil C₄-C₆-alquilo de C₁-C₂- (en particular cicloalquil C₄-C₆-metilo-) sustituido, en un átomo de carbono anular cicloalquílico que no es el átomo de carbono anular unido al resto de -alquilo de C₁-C₂- y que no está enlazado directamente al átomo de carbono anular unido al resto de -alquilo de C₁-C₂-, con uno o dos sustituyentes anulares que son independientemente: =N-O-R¹⁰, oxo (=O), alcoxi de C₁-C₄, haloalcoxi de C₁-C₂, 2-(alcoxi C₁-C₃)-etoxi, cicloalquil C₃-C₅-oxi, (cicloalquil C₃-C₅)metoxi, alquenil C₂-C₃-CH₂-oxi, alquilo de C₁-C₃ o fluoroalquilo de C₁-C₂; o benciloxi en el que el anillo fenílico está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes que son independientemente metilo, metoxi, fluoroalcoxi de C₁, flúor o cloro;

o R⁶ es bencilo opcionalmente sustituido en su anillo fenílico con uno o dos sustituyentes que son independientemente: ciano, -C≡C-R^{6A}, -C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC}), -C(O)-R^{6D}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), alcoxi de C₁-C₃ (preferiblemente alcoxi de C₁-C₂ tal como metoxi), fluoroalcoxi de C₁-C₂ (preferiblemente fluoroalcoxi de C₁), ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno (preferiblemente flúor, cloro o bromo), alquilo de C₁-C₂ (preferiblemente metilo), o fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo);

o R³ y R⁴ tomados juntos son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, y R⁵ y R⁶ son como se definen antes (por ejemplo aquí anteriormente), o R⁵ y R⁶ tomados juntos son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, y R³ y R⁴ son como se definen antes (por ejemplo aquí anteriormente);

o R⁴ y R⁶ tomados juntos son -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, o -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-;

en el que Q es un heterociclilo monocíclico de 4 a 7 miembros o un heterociclilo bicíclico condensado de 8 a 11 miembros, que tiene uno o dos heteroátomos anulares seleccionados independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que el heterociclilo Q está opcionalmente sustituido con 1 o 2 sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C₁-C₃ (preferiblemente alquilo de C₁-C₂), fluoroalquilo de C₁-C₂ (preferiblemente fluoroalquilo de C₁), u oxo (=O), y/o está opcionalmente sustituido con un sustituyente alquilo de C₁-C₄, fluoroalquilo de C₁-C₂, alcoxi de C₁-C₄, fluoroalcoxi de C₁-C₂, R⁹-C(O)- o alquil C₁-C₂-S(O)₂- en un nitrógeno anular si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre anular si está presente;

en el que Het es un heteroarilo, unido a un carbono anular, que está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (preferiblemente 1 o 2, más preferiblemente 1) sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C₁-C₃ (preferiblemente alquilo de C₁-C₂), fluoroalquilo de C₁-C₂ (preferiblemente fluoroalquilo de C₁), alquil C₁-C₃-C(O)- (preferiblemente alquil C₁-C₂-C(O)-, tal como metil-C(O)-), fluoroalquil C₁-C₂-C(O)- (preferiblemente fluoroalquil C₁-C(O)-), -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenilo de C₂-C₃ (preferiblemente etenilo o prop-1-ino), -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquinilo de C₂-C₃ (preferiblemente etinilo o prop-1-ino), -C=C-R^{6AA}, alcoxi de C₁-C₃ (preferiblemente alcoxi de C₁-C₂, tal como metoxi), fluoroalcoxi de C₁-C₂ (preferiblemente fluoroalcoxi de C₁), ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno (preferiblemente flúor o cloro), ciano o nitro; con la condición de que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi, fluoroalcoxi, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O- o HC≡C-CH₂-O- no esté sustituido en ningún carbono anular enlazado directamente a un nitrógeno anular del heteroarilo; y/o, en el caso de un anillo heteroarílico de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno anular que no participa en un

doble enlace anular C=N con un sustituyente alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)- o alquil C₁-C₂-S(O)₂;

en el que:

R^{6A} es hidrógeno, metilo, fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo), flúor, cloro o bromo;

5 R^{6AA} es fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo), flúor, cloro o bromo;

R^{6B}, R^{6C} y R^{6CC} son independientemente hidrógeno, metilo, fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo), flúor o cloro; con la condición de que R^{6B}, R^{6C1} y R^{6CC} no contengan en total más de un átomo de carbono, y R^{6B}, R^{6C} y R^{6CC} no comprendan en total más de un cloro; y

10 R^{6BB}, R^{6C1} y R^{6C2} son independientemente hidrógeno, metilo, fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo), flúor o cloro; con la condición de que R^{6BB}, R^{6C} y R^{6C2} no contengan en total más de un átomo de carbono, y R^{6BB}, R^{6C1} y R^{6C2} no comprendan en total más de un cloro; y con la condición de que -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}) no sea alqueno de C₂-C₃; y

R^{6D} y R^{6E} independientemente son alquilo de C₁-C₃ (preferiblemente alquilo de C₁-C₂, tal como metilo), fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo), o -N(R^{6H})(R^{6J});

15 R^{6F} es -C(O)-alquilo de C₁-C₂ (preferiblemente -C(O)-metilo), -C(O)-fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente -C(O)-trifluorometilo), -S(O)₂-alquilo de C₁-C₂ (preferiblemente -S(O)₂-metilo), -S(O)₂-fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente -S(O)₂-trifluorometilo), alquilo de C₁-C₂ (preferiblemente metilo), o fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo);

R^{6G} y R^{6J} son independientemente hidrógeno, metilo o fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo); y

20 R^{6H} es hidrógeno, alquilo de C₁-C₂ (preferiblemente metilo), o fluoroalquilo de C₁ (preferiblemente trifluorometilo);

25 y en el que R⁹ es alquilo de C₁-C₄ (por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo), alqueno de C₂-C₄ unido a un átomo de carbono que no participe en el doble enlace C=C (por ejemplo Me₂C=CH-), fluoroalquilo de C₁-C₂ (por ejemplo CF₃ o CHF₂CF₂-), alcoxi C₁-C₂-metilo- (por ejemplo metoximetilo-), alcoxi de C₁-C₃ (por ejemplo metoxi), ciclopropilo, furanilo (por ejemplo furan-2-ilo o furan-3-ilo), morfolin-4-ilo, isoxazol-3-ilo, 5-metil-isoxazol-3-ilo, pirazol-5-ilo, 3-metilpirazol-5-ilo, 1-metilpirazol-5-ilo, 1,3-dimetilpirazol-5-ilo; o fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 sustituyentes que son independientemente metilo, etilo, fluoroalquilo de C₁, metoxi, fluoroalcoxi de C₁, flúor o cloro;

30 en el que R¹⁰ y R²³ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ (por ejemplo metilo), fluoroalquilo de C₁-C₂, 2-(alcoxi C₁-C₃)-etilo, cicloalquilo de C₃-C₅ o (cicloalquil C₃-C₅)metilo;

en el que X¹ es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo de C₁-C₃), N(alcoxi de C₁-C₃), C(H)(alquilo de C₁-C₂), C(alquilo de C₁-C₂)₂, C(H)(alcoxi de C₁-C₃) o C(Me)(alcoxi de C₁-C₂); y

n₁ es 2, 3, 4 o 5 (por ejemplo 3, 4 o 5); y

n₂ y n₃ son independientemente 1, 2 o 3, con la condición de que n₂ + n₃ sea 2, 3 o 4;

35 en el que:

R¹¹ y R¹⁸ son ambos hidrógeno, o R¹¹ y R¹⁸ se toman juntos y forman un puente -O- o -alqueno de C₁-C₂; y

R¹² y R¹⁷ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo de C₁-C₂;

R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo de C₁-C₂, con la condición de que uno, dos o todos de R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ sean hidrógeno; y

40 R¹⁶ es hidrógeno; alquilo de C₁-C₃; alcoxi C₁-C₂-alquilo de C₁-C₂; fenilo opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2) de, independientemente, metilo, fluoroalquilo de C₁, metoxi, fluoroalcoxi de C₁, metilitio, flúor, cloro, ciano o nitro; o piridinilo unido a un carbono anular, y

45 opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2) sustituyentes de carbono anular que son independientemente metilo, fluoroalquilo de C₁, metoxi, fluoroalcoxi de C₁, hidroxilo (incluyendo cualquier tautómero oxo), flúor, cloro, ciano o nitro, con la condición de que cualquier cloro, metoxi o fluoroalcoxi de C₁ no esté sustituido en ningún carbono anular enlazado directamente al nitrógeno anular del piridinilo;

y en el que:

R¹⁹ y R²² son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo de C₁-C₂; y

R²⁰ y R²¹ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo de C₁-C₂;

o R²⁰ y R²¹ tomados juntos son oxo (=O), =N-O-R²³, o =CH₂;

o R²⁰ y R²¹, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un heterociclilo saturado de 5, 6 o 7 (en particular 5 o 6) miembros, en el que el heterociclilo tiene dos heteroátomos anulares que son independientemente oxígeno o azufre y que no están enlazados directamente entre sí, y en el que el heterociclilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (por ejemplo 1 o 2) sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C₁-C₂ (por ejemplo metilo);

y en el que:

G es hidrógeno; un metal agrícolamente aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable; o

G es alquilo de C₁-C₈, fluoroalquilo de C₂-C₈, fenil-alquilo de C₁-C₈ (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroaril-alquilo de C₁-C₈ (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), alqueniil C₂-C₇-CH₂-, alqueniil C₂-C₇-CH(Me)-, alqueniil C₂-C₇-CMe₂-, fluoroalqueniil C₂-C₄-CH₂-, alquiniil C₂-C₇-CH₂-, -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g o -CH₂-X^f-R^h;

en el que X^a, X^b, X^c, X^d, X^e y X^f son independientemente entre sí oxígeno o azufre (en particular oxígeno); y en el que

R^a es H, alquilo de C₁-C₂₁, alqueniilo de C₁-C₂₁, alquiniilo de C₂-C₁₈, fluoroalquilo de C₁-C₁₀, cianoalquilo de C₁-C₁₀, nitroalquilo de C₁-C₁₀, aminoalquilo de C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-amino-alquilo (C₁-C₅), cicloalquil C₃-C₇-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-alquilo (C₁-C₅), alqueniil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquiniil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-tio-alquilo (C₁-C₅), alquiniil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquiliden C₂-C₈-aminoxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonil-alquilo de (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-carbonil-alquilo (C₁-C₅), aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo (C₁-C₅), *N*-alquil (C₁-C₅)-carbonil-*N*-alquil (C₁-C₅)-amino-alquilo (C₁-C₅), trialquil C₃-C₆-silil-alquilo (C₁-C₅), fenil-alquilo (C₁-C₅) (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroaril-alquilo (C₁-C₅) (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoroalqueniilo de C₂-C₅, cicloalquilo de C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro;

R^b es alquilo de C₁-C₁₈, alqueniilo de C₃-C₁₈, alquiniilo de C₃-C₁₈, fluoroalquilo de C₂-C₁₀, cianoalquilo de C₁-C₁₀, nitroalquilo de C₁-C₁₀, aminoalquilo de C₂-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-amino-alquilo (C₁-C₅), cicloalquil C₃-C₇-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-alquilo (C₁-C₅), alqueniil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquiniil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-tio-alquilo (C₁-C₅), alquiniil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquiliden C₂-C₈-aminoxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonil-alquilo de (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-carbonil-alquilo (C₁-C₅), aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo (C₁-C₅), *N*-alquil (C₁-C₅)-carbonil-*N*-alquil (C₁-C₅)-amino-alquilo (C₁-C₅), trialquil C₃-C₆-silil-alquilo (C₁-C₅), fenil-alquilo (C₁-C₅) (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroaril-alquilo de C₁-C₅ (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoroalqueniilo de C₃-C₅, cicloalquilo de C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y

R^c y R^d son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₀, alqueniilo de C₃-C₁₀, alquiniilo de C₃-C₁₀, fluoroalquilo de C₂-C₁₀, cianoalquilo de C₁-C₁₀, nitroalquilo de C₁-C₁₀, aminoalquilo de C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-amino-alquilo (C₁-C₅), cicloalquil C₃-C₇-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-alquilo (C₁-C₅), alqueniil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquiniil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-tio-alquilo (C₁-C₅), alquiniil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquiliden C₂-C₈-aminoxi-

de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; difenilamino o difenilamino sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquil C₃-C₇-amino, di(cicloalquil C₃-C₇)amino, cicloalcoxi de C₃-C₇, fluoroalcoxi de C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino o di(alquil C₁-C₄)amino; o benciloxi o fenoxi, en el que los grupos bencilo y fenilo están a su vez opcionalmente sustituidos con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y

R^h es alquilo de C₁-C₁₀, alqueno de C₃-C₁₀, alquinilo de C₃-C₁₀, fluoroalquilo de C₁-C₁₀, cianoalquilo de C₁-C₁₀, nitroalquilo de C₁-C₁₀, aminoalquilo de C₂-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-amino-alquilo (C₁-C₅), cicloalquil C₃-C₇-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-alquilo (C₁-C₅), alqueno C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquinil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-tio-alquilo (C₁-C₅), alquinil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-sulfonil-alquilo (C₁-C₅), alquiliden C₂-C₈-aminoxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonil-alquilo de (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-carbonil-alquilo (C₁-C₅), aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo (C₁-C₅), *N*-alquil (C₁-C₅)-carbonil-*N*-alquil (C₁-C₅)-amino-alquilo (C₁-C₅), trialquil C₃-C₆-silit-alquilo (C₁-C₅), fenil-alquilo (C₁-C₅) (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroaril-alquilo (C₁-C₅) (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fenoxi-alquilo (C₁-C₅) (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroariloxi-alquilo (C₁-C₅) (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fluoroalqueno de C₃-C₅, cicloalquilo de C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o fenil-C(O)- o alquil C₁-C₆-C(O)-;

en el que "heteroarilo" significa un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo anular y que consiste en un solo anillo o en dos anillos condensados;

y en el que el compuesto de fórmula (I) está presente opcionalmente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

En las definiciones de los sustituyentes de los compuestos de la fórmula I, cada resto de alquilo solo o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alquiltio, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, o dialquilaminocarbonilo, puede ser de cadena lineal o ramificado. Típicamente, el alquilo es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, neopentilo, o *n*-hexilo. Los grupos alquilo pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo de C₁-C₆ (excepto cuando ya se definan más estrictamente), pero son preferiblemente grupos alquilo de C₁-C₄ o alquilo de C₁-C₃ (cuando ya se definan más estrictamente), y, más preferiblemente, son grupos alquilo de C₁-C₂ tal como metilo.

Los restos de alqueno y alquinilo pueden estar en forma de cadena lineal o ramificada, y los restos de alqueno, cuando sea apropiado, pueden tener la configuración (E) o (Z). El alqueno o alquinilo son típicamente alqueno de C₂-C₃ o alquinilo de C₂-C₃, tal como vinilo, alilo, etinilo, propargilo o prop-1-inilo. Los restos de alqueno y alquinilo pueden contener uno o más dobles y/o triples enlaces en cualquier combinación; pero contienen preferiblemente solo un doble enlace (para alqueno) o solo un triple enlace (para alquinilo).

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo. Halógenos preferidos son flúor, cloro o bromo, más preferiblemente flúor o cloro.

Los grupos fluoroalquilo son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5; en particular 1, 2 o 3; por ejemplo 1 o 2) átomos de flúor. Fluoroalquilo es típicamente fluoroalquilo de C₁-C₃ o fluoroalquilo de C₁-C₂ (preferiblemente fluoroalquilo de C₁), tal como CF₃, CHF₂, CH₂F, CH₃CHF-, CF₃CH₂-, CHF₂CH₂-, CH₂FCH₂-, CHF₂CF₂- o (CH₃)₂CF-. Fluoroalcoxi es típicamente fluoroalcoxi de C₁-C₃ o fluoroalcoxi de C₁-C₂ (preferiblemente fluoroalcoxi de C₁), tal como CF₃O, CHF₂O, CH₂FO, CH₃CHFO-, CF₃CH₂O-, CHF₂CH₂O- o CH₂FCH₂O-.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término "arilo" significa fenilo o naftilo. Un grupo arilo preferido es fenilo.

El término "heteroarilo" tal como se usa aquí significa un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo anular y que consiste en un solo anillo o en dos anillos condensados. Preferiblemente, los anillos individuales contendrán 1, 2 o 3 heteroátomos anulares, y los sistemas bicíclicos 1, 2, 3 o 4 heteroátomos anulares que se seleccionarán preferiblemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Típicamente, un "heteroarilo" es 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 indolizininilo; opcionalmente presente, cuando sea químicamente posible, como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

El término "heterociclilo" como se usa aquí, excepto cuando se establezca explícitamente de otro modo, significa un sistema anular orgánico monocíclico de 4, 5, 6 o 7 (en particular 5, 6 o 7) miembros o un sistema anular orgánico bicíclico condensado de 8, 9, 10 o 11 (en particular 8, 9 o 10) miembros, que está completamente saturado, y que tiene uno o dos (preferiblemente uno) heteroátomos anulares seleccionados independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno. Cuando el heterociclilo tiene dos heteroátomos anulares, preferiblemente los dos heteroátomos anulares están separados por al menos dos átomos de carbono anulares. Preferiblemente, el heterociclilo está unido a un átomo de carbono anular en el heterociclilo. En particular, el heterociclilo puede ser tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiofenilo, 1,4-dioxanilo, 1,4-ditianilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, pirrolidinilo, piperidinilo o piperazinilo; más particularmente tetrahidrofuranilo (por ejemplo, tetrahidrofuran-2-ilo, o particularmente tetrahidrofuran-3-ilo), tetrahidropiranilo (por ejemplo, tetrahidropiran-2-ilo, tetrahidropiran-3-ilo, o particularmente tetrahidropiran-4-ilo), morfolinilo, pirrolidinilo (por ejemplo, pirrolidin-2-ilo, o particularmente pirrolidin-3-ilo), piperidinilo (por ejemplo, piperidin-2-ilo, piperidin-3-ilo, o particularmente piperidin-4-ilo), o piperazinilo. En una realización particular, el heterociclilo, cuando está opcionalmente sustituido, está opcionalmente sustituido con 1 o 2 (por ejemplo 1) sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C₁-C₃ (por ejemplo alquilo de C₁-C₂), fluoroalquilo de C₁-C₂ u oxo (=O), y/o está opcionalmente sustituido con un sustituyente alquilo de C₁-C₃ (por ejemplo alquilo de C₁-C₂), fluoroalquilo de C₁-C₂ o alcoxi de C₁-C₃ (por ejemplo alquilo de C₁-C₂ o fluoroalquilo de C₁-C₂) en un nitrógeno anular si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre anular si está presente.

Preferiblemente, un cicloalquilo es ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. (Cicloalquil)alquilo es preferiblemente (cicloalquil)metilo, tal como (cicloalquil C₃-C₆)metilo, en particular ciclopropilmetilo. Preferiblemente, cicloalquenilo es ciclopentenilo o ciclohexenilo.

La invención también se refiere a las sales agrícolamente aceptables que los compuestos de fórmula I son capaces de formar con bases de metales de transición, de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos, aminas, bases de amonio cuaternario o bases de sulfonio terciario.

Entre los formadores de sales de metales de transición, de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos, se debería hacer mención especial a los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, y preferiblemente los hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de sodio y potasio.

Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sales de amonio incluyen amoniaco así como alquil C₁-C₁₈-aminas, hidroxialquil C₁-C₄-aminas y alcoxi C₂-C₄-alquilaminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de butilamina, *n*-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, 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 y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenilendiaminas, bencidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas; pero especialmente trietilamina, isopropilamina y diisopropilamina.

Las bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sales corresponde, por ejemplo, a la fórmula [N(R_a R_b R_c R_d)]OH en la que R_a, R_b, R_c y R_d son, cada uno independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo de C₁-C₄. Otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones se pueden obtener, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Las bases preferidas de sulfonio terciario adecuadas para la formación de sal corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[SR_eR_fR_g]OH$, en la que R_e , R_f y R_g son cada uno, independientemente entre sí, alquilo de C_1 - C_4 . Se prefiere de manera especial hidróxido de trimetilsulfonio. Las bases de sulfonio adecuadas se pueden obtener de la reacción de tioéteres, en particular sulfuros de dialquilo, con haluros de alquilo, seguido de la conversión en una base adecuada, por ejemplo un hidróxido, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Se debería entender que en aquellos compuestos de fórmula I en la que G es un metal, amonio o sulfonio como se menciona anteriormente y como tal representa un catión, la carga negativa correspondiente está muy deslocalizada a lo largo de la unidad $O-C=C-C=O$.

Los compuestos de fórmula (I) según la invención también incluyen los hidratos que se pueden formar durante la formación de sales.

Los grupos G (en los que G es distinto de hidrógeno o un grupo de metal, sulfonio o amonio agrícolamente aceptable) se seleccionan generalmente para permitir su eliminación mediante uno o una combinación de procedimientos bioquímicos, químicos o físicos para dar compuestos de fórmula (I) en la que G es H, por ejemplo antes, durante o después (preferiblemente durante o después, más preferiblemente después) de la aplicación al área o plantas tratadas. Los ejemplos de estos procedimientos incluyen escisión enzimática, hidrólisis química, y/o fotólisis, especialmente escisión enzimática en una planta. Los compuestos que poseen tales grupos G pueden ofrecer en algunos casos ciertas ventajas, tales como una penetración mejorada de la cutícula de las plantas (por ejemplo plantas de malas hierbas) tratadas, mayor tolerancia de (es decir, menor daño a) ciertos cultivos, compatibilidad o estabilidad mejorada en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas y/o protectores de herbicida y/o lixiviación reducida en suelos; en particular, penetración mejorada de la cutícula de las plantas (por ejemplo plantas de malas hierbas) tratadas.

Los valores preferidos, adecuados y/o particulares de los sustituyentes en u otras características del compuesto of fórmula (I), en particular G, X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{6A} , R^{6AA} , R^{6B} , R^{6C} , R^{6CC} , R^{6C1} , R^{6C2} , R^{6D} , R^{6E} , R^{6F} , R^{6G} , R^{6H} , R^{6J} , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h , X^a , X^b , X^c , X^d , X^e , X^f , Q, Het, X^1 , n1, n2 y/o n3, se exponen más abajo (y/o generalmente aquí), y se pueden tomar solos o se pueden tomar junto con una o más de cualquier otra característica preferida, adecuada y/o particular en cualquier combinación o combinaciones de los mismos.

De manera particularmente preferible, en el compuesto de fórmula (I):

R^6 no es $R^{6AA}-C\equiv C-CH_2-$, y no es bencilo opcionalmente sustituido;

y Het es un heteroarilo, unido a un carbono anular, que está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C_1 - C_3 , fluoroalquilo de C_1 - C_2 , alquil C_1 - C_3 -C(O)-, fluoroalquil C_1 - C_2 -C(O)-, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenilo de C_2 - C_3 , alquinilo de C_2 - C_3 , alcoxi de C_1 - C_3 , fluoroalcoxi de C_1 - C_2 , halógeno, ciano o nitro; con la condición de que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en cualquier carbono anular enlazado directamente a un nitrógeno anular del heteroarilo;

y/o, en el caso de un anillo heteroarílico de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$ con un sustituyente alquilo de C_1 - C_3 , fluoroalquilo de C_1 - C_2 , alquil C_1 - C_3 -C(O)-, fluoroalquil C_1 - C_2 -C(O)- o alquil C_1 - C_2 -S(O)₂;

y R^h no es fenil-C(O)- o alquil C_1 - C_6 -C(O)-.

Preferiblemente, R^h no es fenil-C(O)- o alquil C_1 - C_6 -C(O)-.

En una realización preferida, G es hidrógeno; un metal agrícolamente aceptable (por ejemplo un metal alcalino o metal alcalino-térreo agrícolamente aceptable), o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable; o G es -C(X^a)- R^a o -C(X^b)- X^c - R^b , en el que X^a , R^a , X^b , X^c y R^b son como se definen aquí.

En una realización particular, G es un grupo -C(X^a)- R^a o -C(X^b)- X^c - R^b , en el que X^a , R^a , X^b , X^c y R^b son como se definen aquí.

Preferiblemente, X^a , X^b , X^c , X^d , X^e y/o X^f son oxígeno. Más preferiblemente, X^a , X^b , X^c , X^d , X^e y X^f son oxígeno.

Preferiblemente, R^a es alquilo de C_1 - C_{10} (por ejemplo alquilo de C_1 - C_6), alquenilo de C_2 - C_6 (por ejemplo alquenilo de C_2 - C_4), alquinilo de C_2 - C_6 (por ejemplo alquinilo de C_2 - C_4), cicloalquilo de C_3 - C_6 o alcoxi C_1 - C_4 -alquilo de C_1 - C_4 .

Preferiblemente, R^b es alquilo de C_1 - C_{10} (por ejemplo alquilo de C_1 - C_6), alquenil C_2 - C_5 - CH_2- (por ejemplo alquenil C_2 - C_3 - CH_2-), alquenil C_2 - C_4 -CH(Me)- (por ejemplo alquenil C_2 - C_3 -CH(Me)-), alquinil C_2 - C_5 - CH_2- (por ejemplo alquinil C_2 - C_3 - CH_2-), alquinil C_2 - C_4 -CH(Me)- (por ejemplo alquinil C_2 - C_3 -CH(Me)-), cicloalquilo de C_3 - C_6 o alcoxi C_1 - C_4 -alquilo de C_1 - C_4 .

- 5 Cuando G es $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$, entonces preferiblemente X^a , X^b y X^c son oxígeno, R^a es alquilo de C_1-C_{10} (por ejemplo alquilo de C_1-C_6), alqueniilo de C_2-C_6 (por ejemplo alqueniilo de C_2-C_4), alquinilo de C_2-C_6 (por ejemplo alquinilo de C_2-C_4), cicloalquilo de C_3-C_6 o alcoxi C_1-C_4 -alquilo de C_1-C_4 ; y R^b es alquilo de C_1-C_{10} (por ejemplo alquilo de C_1-C_6), alquenil $C_2-C_5-CH_2-$ (por ejemplo alquenil $C_2-C_3-CH_2-$), alquenil $C_2-C_4-CH(Me)-$ (por ejemplo alquenil $C_2-C_3-CH(Me)-$), alquinil $C_2-C_5-CH_2-$ (por ejemplo alquinil $C_2-C_3-CH_2-$), alquinil $C_2-C_4-CH(Me)-$ (por ejemplo alquinil $C_2-C_3-CH(Me)-$), cicloalquilo de C_3-C_6 o alcoxi C_1-C_4 -alquilo de C_1-C_4 .
- En una realización preferida, G es hidrógeno, o un metal alcalino o metal alcalino-térreo agrícolamente aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable. Más preferiblemente, G es hidrógeno, o un metal alcalino o metal alcalino-térreo agrícolamente aceptable.
- 10 En una realización preferida, G es hidrógeno, $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$.
- Lo más preferible, G es hidrógeno.
- En una realización particular, X es cloro.
- Sin embargo, en la presente invención, lo más preferible, X es metilo.
- En una realización particular, R^1 es cloro.
- 15 Sin embargo, en la presente invención, lo más preferible, R^1 es metilo.
- Por lo tanto, lo más preferible, X es metilo, y R^1 es metilo.
- En otra realización preferida, X es cloro, y R^1 es metilo.
- En una realización particular alternativa, X es metilo, y R^1 es cloro.
- En una realización particular alternativa, X es cloro, y R^1 es cloro.
- 20 En la invención, R^2 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi o fluorometoxi.
- Preferiblemente, R^2 es hidrógeno, metilo, etilo, etinilo, cloro, metoxi o fluorometoxi (por ejemplo monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi).
- Más preferiblemente, R^2 es hidrógeno, metilo, etinilo, cloro o metoxi; y/o más preferiblemente, R^2 es metilo, etinilo, cloro o metoxi.
- 25 Aún más preferiblemente, R^2 es hidrógeno, metilo o cloro; y/o aún más preferiblemente, R^2 es metilo o cloro.
- Todavía más preferiblemente, R^2 es hidrógeno o metilo.
- Lo más preferible, R^2 es metilo.
- Por lo tanto, lo más preferible, R^1 es metilo, R^2 es metilo, y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).
- 30 En una realización alternativa altamente preferible, R^1 es metilo, R^2 es hidrógeno, y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).
- En una realización alternativa altamente preferible, R^1 es metilo, R^2 es cloro, y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).
- En una realización alternativa preferible, R^1 es metilo, R^2 es etinilo, y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).
- 35 En una realización alternativa preferible, R^1 es metilo, R^2 es metoxi, y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).
- En una realización alternativa altamente preferible, R^1 es cloro, R^2 es cloro, y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).
- En una realización alternativa altamente preferible, R^1 es cloro, R^2 es hidrógeno, y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).
- 40 Preferiblemente, R^3 , R^4 y/o R^5 , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo de C_1-C_4 (por ejemplo alquilo de C_1-C_2), alquenil $C_2-C_3-CH_2-$ (por ejemplo etenil- CH_2-), alquinil $C_2-C_3-CH_2-$ (por ejemplo etinil- CH_2-), fluoroalquilo de C_1-C_2 (por ejemplo fluoroalquilo de C_1) o alcoxi C_1-C_2 -alquilo de C_1-C_2 ;
- o R^3 y R^4 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^5 y R^6 son como se definen antes, o R^5 y R^6 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^3 y R^4 son como se definen antes;

o R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

Más preferiblemente, R^3 , R^4 y/o R^5 , independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo de C_1-C_2 (en particular hidrógeno);

- 5 o R^3 y R^4 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^5 y R^6 son como se definen antes, o R^5 y R^6 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^3 y R^4 son como se definen antes;

o R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

Aún más preferiblemente, R^3 , R^4 y R^5 son hidrógeno;

- 10 o R^3 y R^5 son hidrógeno, y R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

Aún más preferiblemente, R^3 , R^4 y R^5 son hidrógeno;

o R^3 y R^5 son hidrógeno, y R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$ o $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$.

- 15 Lo más preferible, R^3 , R^4 y R^5 son hidrógeno.

Cuando R^6 es bencilo opcionalmente sustituido, entonces, preferiblemente, R^6 es bencilo opcionalmente sustituido en su anillo fenílico con uno o dos sustituyentes que son independientemente:

- 20 ciano, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$, $-C(O)-R^{6D}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, alcoxi de C_1-C_3 (preferiblemente alcoxi de C_1-C_2 , tal como metoxi), fluoroalcoxi de C_1-C_2 (preferiblemente fluoroalcoxi de C_1), halógeno (preferiblemente flúor o cloro), metilo o fluoroalquilo de C_1 .

- 25 Cuando R^6 es bencilo opcionalmente sustituido, entonces, más preferiblemente, R^6 es bencilo sustituido en su anillo fenílico con un primer sustituyente que es: ciano, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$ o $-C(O)-R^{6D}$; y opcionalmente sustituido en su anillo fenílico con un segundo sustituyente independiente que es: ciano, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$, $-C(O)-R^{6D}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, alcoxi de C_1-C_2 (preferiblemente metoxi), fluoroalcoxi de C_1-C_2 (preferiblemente fluoroalcoxi de C_1), halógeno (preferiblemente flúor o cloro), o metilo; en el que R^{6D} y R^{6E} independientemente son metilo o trifluorometilo.

Cuando R^6 es bencilo opcionalmente sustituido, entonces, aún más preferiblemente, R^6 es bencilo sustituido en su anillo fenílico con un primer sustituyente que es: ciano o $-C\equiv C-R^{6A}$; y opcionalmente sustituido en su anillo fenílico con un segundo sustituyente independiente que es:

- 30 ciano, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$, $-C(O)-R^{6D}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, metoxi, fluoroalcoxi de C_1 , flúor, cloro, o metilo; en el que R^{6D} y R^{6E} independientemente son metilo o trifluorometilo.

Cuando R^6 es bencilo opcionalmente sustituido, entonces, aún más preferiblemente, R^6 es bencilo sustituido en su anillo fenílico con un sustituyente que es ciano o $-C\equiv C-R^{6A}$.

- 35 Sin embargo, preferiblemente, R^6 no es $R^{6AA}-C\equiv C-CH_2-$; y/o preferiblemente R^6 no es bencilo opcionalmente sustituido.

- 40 Preferiblemente, R^6 es: hidrógeno; alquilo de C_1-C_4 (por ejemplo alquilo de C_1-C_2); alqueniil $C_2-C_3-CH_2-$ (por ejemplo etenil- CH_2-); alquiniil $C_2-C_3-CH_2-$ (preferiblemente etenil- CH_2-); fluoroalquilo de C_1-C_2 (por ejemplo fluoroalquilo de C_1); alcoxi C_1-C_2 -alquilo de C_1-C_2 ; alquil C_1-C_2 -tio-alquilo de C_1-C_2 ; alquil C_1-C_2 -sulfinil-alquilo de C_1-C_2 ; alquil C_1-C_2 -sulfonil-alquilo de C_1-C_2 ; ciclopropilo; o tetrahidrofuranilo (tal como tetrahidrofuran-3-ilo), o tetrahidropiranilo (tal como tetrahidropiran-4-ilo);

o R^6 es $Q-CH(R^7)-$ (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

o R^6 es $Het-CH(R^8)-$ (en particular, R^8 puede ser hidrógeno);

- 45 o R^6 es cicloalquil C_3-C_6 -metilo- (por ejemplo ciclohexilmetil-); o es cicloalquil C_4-C_6 -metilo- (por ejemplo ciclohexilmetilo-) sustituido, en un átomo de carbono anular cicloalquílico que no es el átomo de carbono anular unido al resto de -alquilo de C_1-C_2- y que no está enlazado directamente al átomo de carbono anular unido al resto de -alquilo de C_1-C_2- , con un sustituyente anular que es $=N-O-R^{10}$, oxo ($=O$), alcoxi de C_1-C_3 , haloalcoxi de C_1 , ciclopropilo, (ciclopropilo)metoxi o vinil- CH_2 -oxi, y opcionalmente con un segundo sustituyente anular que es alquilo de C_1-C_2 (por ejemplo metilo);

- 50 o R^3 y R^4 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^5 y R^6 son como se definen antes, o R^5 y R^6 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^3 y R^4 son como se definen antes;

o R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

Más preferiblemente, R^6 es: hidrógeno; alquilo de C_1-C_4 (en particular alquilo de C_1-C_2); alquinil $C_2-C_3-CH_2-$ (preferiblemente etinil- CH_2-); o alcoxi C_1-C_2 -alquilo de C_1-C_2 (en particular metoximetilo);

5 o R^6 es $Q-CH(R^7)-$ (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

o R^6 es $Het-CH(R^8)-$ (en particular, R^8 puede ser hidrógeno);

10 o R^6 es ciclohexilmetilo- sustituido, en la posición 4 del anillo ciclohexílico (calculado con respecto al átomo de carbono anular unido al resto de -metilo-), ya sea con un sustituyente anular que es $=N-O-R^{10}$; o con un primer sustituyente anular que es oxo ($=O$), alcoxi de C_1-C_3 , haloalcoxi de C_1 , ciclopropiloxi, (ciclopropil)metoxi o vinil- CH_2- oxi, y opcionalmente con un segundo sustituyente anular que es alquilo de C_1-C_2 (en particular metilo);

o R^3 y R^4 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^5 y R^6 son como se definen antes, o R^5 y R^6 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^3 y R^4 son como se definen antes;

o R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

15 Aún más preferiblemente, R^6 es: hidrógeno; alquilo de C_1-C_4 (en particular alquilo de C_1-C_2); alquinil $C_2-C_3-CH_2-$ (preferiblemente etinil- CH_2-); o alcoxi C_1-C_2 -alquilo de C_1-C_2 (en particular metoximetilo);

o R^6 es $Q-CH(R^7)-$ (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

o R^6 es $Het-CH(R^8)-$ (en particular, R^8 puede ser hidrógeno);

20 o R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

Aún más preferiblemente, R^6 es: alquilo de C_1-C_4 (en particular alquilo de C_1-C_2); alquinil $C_2-C_3-CH_2-$ (preferiblemente etinil- CH_2-); o alcoxi C_1-C_2 -alquilo de C_1-C_2 (en particular metoximetilo);

o R^6 es $Q-CH(R^7)-$ (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

o R^6 es $Het-CH(R^8)-$ (en particular, R^8 puede ser hidrógeno);

25 o R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

Aún más preferiblemente, R^6 es alquinil $C_2-C_3-CH_2-$ (preferiblemente etinil- CH_2-);

o R^6 es $Q-CH(R^7)-$ (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

o R^6 es $Het-CH(R^8)-$ (en particular, R^8 puede ser hidrógeno);

30 o R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

Todavía más preferiblemente, R^6 es $Q-CH(R^7)-$ (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

o R^6 es $Het-CH(R^8)-$ (en particular, R^8 puede ser hidrógeno);

35 o R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$ o $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$.

Aún más preferiblemente, R^6 es $Q-CH(R^7)-$ o $Het-CH(R^8)-$. Preferiblemente, R^7 y/o R^8 son hidrógeno.

Lo más preferible, R^6 es $Het-CH(R^8)-$. Preferiblemente, R^8 es hidrógeno.

Lo más preferible, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^8 es hidrógeno.

Lo más preferible, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^7 es hidrógeno.

40 Preferiblemente, Q es un heterociclilo monocíclico de 4 a 7 (por ejemplo 4, 5 o 6, preferiblemente 5 o 6) miembros, que tiene uno o dos (preferiblemente uno) heteroátomos anulares seleccionados independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que el heterociclilo Q está opcionalmente sustituido con 1 o 2 sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C_1-C_3 (en particular alquilo de C_1-C_2), fluoroalquilo de C_1-C_2 (en particular fluoroalquilo de C_1) u oxo ($=O$), y/o está opcionalmente sustituido con un sustituyente alquilo de C_1-C_4 (en particular alquilo de C_1-C_3 o alquilo de C_1-C_2), fluoroalquilo de C_1-C_2 (en particular fluoroalquilo de C_1), alcoxi de C_1-

45

C₄ (en particular alcoxi de C₁-C₃ o alcoxi de C₁-C₂), fluoroalcoxi de C₁-C₂ (en particular fluoroalcoxi de C₁), R⁹-C(O)- o alquil C₁-C₂-S(O)₂- en un nitrógeno anular si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre anular si está presente.

5 Más preferiblemente, Q es un heterociclilo monocíclico de 4 a 7 (por ejemplo 4, 5 o 6, preferiblemente 5 o 6) miembros, que tiene uno o dos (preferiblemente uno) heteroátomos anulares seleccionados independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que el heterociclilo Q está opcionalmente sustituido con un sustituyente alquilo de C₁-C₄ (en particular alquilo de C₁-C₃ o alquilo de C₁-C₂), fluoroalquilo de C₁-C₂ (en particular fluoroalquilo de C₁), alcoxi de C₁-C₄ (en particular alcoxi de C₁-C₃ o alcoxi de C₁-C₂), fluoroalcoxi de C₁-C₂ (en particular fluoroalcoxi de C₁), R⁹-C(O)- o alquil C₁-C₂-S(O)₂- en un nitrógeno anular si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre anular si está presente.

15 Aún más preferiblemente, Q es un heterociclilo monocíclico de 4 a 7 (por ejemplo 4, 5 o 6, preferiblemente 5 o 6) miembros, que tiene un heteroátomo anular seleccionado independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que el heterociclilo Q está opcionalmente sustituido con un sustituyente R⁹-C(O)- o alquil C₁-C₂-S(O)₂- (preferiblemente R⁹-C(O)-) en un nitrógeno anular si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre anular si está presente.

Lo más preferible, Q es un heterociclilo monocíclico de 4, 5 o 6 (preferiblemente 5 o 6) miembros, que tiene un heteroátomo anular seleccionado independientemente de oxígeno y nitrógeno; y en el que el heterociclilo Q está opcionalmente sustituido con un sustituyente R⁹-C(O)- o alquil C₁-C₂-S(O)₂- (preferiblemente R⁹-C(O)-) en un nitrógeno anular si está presente.

20 Es particularmente preferido que Q esté unido al átomo de carbono anular al resto de -(CH₂)_m-CH(R⁷)- o -CH(R⁷)-.

Es particularmente preferido que, en Q, el uno o dos (por ejemplo uno) heteroátomos anulares no estén directamente enlazados al átomo anular (por ejemplo átomo de carbono anular) que es la posición de unión al resto de -(CH₂)_m-CH(R⁷)- o -CH(R⁷)-.

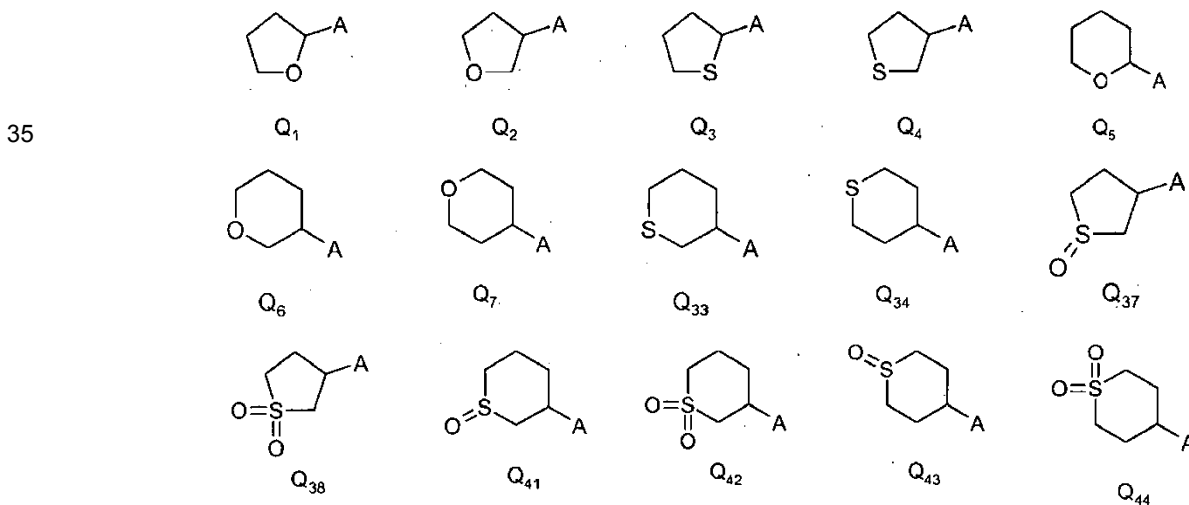
25 En Q, preferiblemente, cuando hay dos heteroátomos anulares, entonces están separados por uno o dos (preferiblemente) dos átomos de carbono (es decir, no están directamente enlazados entre sí).

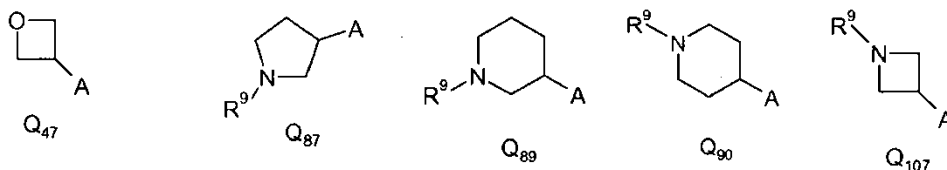
Preferiblemente, R⁹ es alquilo de C₁-C₄ (en particular metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo), fluoroalquilo de C₁-C₂ (por ejemplo CF₃ o CHF₂CF₂-), alcoxi C₁-C₂-metilo- (por ejemplo metoximetilo-), o ciclopropilo.

30 Más preferiblemente, R⁹ es alquilo de C₁-C₃ (preferiblemente metilo o etilo), fluoroalquilo de C₁-C₂ (por ejemplo CF₃ o CHF₂CF₂-), metoximetilo-, o ciclopropilo.

Lo más preferible, R⁹ es metilo, etilo, fluoroalquilo de C₁-C₂ (por ejemplo CF₃ o CHF₂CF₂-) o metoximetilo-; en particular metilo.

Preferiblemente, Q es una de las siguientes sub-fórmulas Q₁, Q₂, Q₃, Q₄, Q₅, Q₆, Q₇, Q₃₃, Q₃₄, Q₃₇, Q₃₈, Q₄₁, Q₄₂, Q₄₃, Q₄₄, Q₄₇, Q₈₇, Q₈₉, Q₉₀ o Q₁₀₇:





en las que:

A es la posición de unión al resto de $-(CH_2)_m CH(R^7)-$ o $-CH(R^7)-$; y

R^9 es como se define antes.

- 5 Más preferiblemente, Q es una de las sub-fórmulas $Q_1, Q_2, Q_4, Q_6, Q_7, Q_{33}, Q_{34}, Q_{41}, Q_{42}, Q_{43}, Q_{44}, Q_{87}, Q_{89}$ o Q_{90} . Aún más preferiblemente, Q es una de las sub-fórmulas $Q_2, Q_6, Q_7, Q_{33}, Q_{34}, Q_{41}, Q_{42}, Q_{43}, Q_{44}, Q_{87}, Q_{89}$ o Q_{90} .

Aún más preferiblemente, Q es una de las sub-fórmulas Q_2, Q_7, Q_{87} o Q_{90} . Todavía más preferiblemente, Q es una de las sub-fórmulas Q_2, Q_7 o Q_{90} .

Lo más preferible, Q es la sub-fórmula Q_7 .

- 10 Preferiblemente, R^8 es hidrógeno.

Preferiblemente, Het es un heteroarilo, unido a un carbono anular, el cual está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (preferiblemente 1 o 2, más preferiblemente 1) sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C_1-C_3 (preferiblemente alquilo de C_1-C_2), fluoroalquilo de C_1-C_2 (preferiblemente fluoroalquilo de C_1), alquil $C_1-C_3-C(O)-$ (preferiblemente alquil $C_1-C(O)-$, que es metil- $C(O)-$), fluoroalquil $C_1-C_2-C(O)-$ (preferiblemente fluoroalquil $C_1-C(O)-$), hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenilo de C_2-C_3 (preferiblemente etenilo o prop-1-enilo), alquinilo de C_2-C_3 (preferiblemente etinilo o prop-1-inilo), alcoxi de C_1-C_3 (preferiblemente alcoxi de C_1-C_2 , tal como alcoxi de C_1-C_2 que es metoxi), fluoroalcoxi de C_1-C_2 (preferiblemente fluoroalcoxi de C_1), halógeno (preferiblemente flúor o cloro), ciano o nitro; con la condición de que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en ningún carbono anular enlazado directamente a un nitrógeno anular del heteroarilo;

- 20 y/o, en el caso de un anillo heteroarílico de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$ con un sustituyente alquilo de C_1-C_3 , fluoroalquilo de C_1-C_2 , alquil $C_1-C_3-C(O)-$, fluoroalquil $C_1-C_2-C(O)-$ o alquil $C_1-C_2-S(O)_2-$;

- 25 Más preferiblemente, Het es un heteroarilo (en particular heteroarilo monocíclico), unido a un carbono anular, el cual está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C_1-C_2 , fluoroalquilo de C_1 , alquil $C_1-C_2-C(O)-$, fluoroalquil $C_1-C(O)-$, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), etinilo, prop-1-inilo, alcoxi de C_1-C_2 , fluoroalcoxi de C_1 , flúor, cloro, bromo, ciano o nitro, con la condición de que cualquier cloro, bromo, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en ningún carbono anular enlazado directamente a un nitrógeno anular del heteroarilo;

- 30 y/o, en el caso de un anillo heteroarílico de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$ con un sustituyente alquilo de C_1-C_3 , fluoroalquilo de C_1-C_2 , alquil $C_1-C_3-C(O)-$, fluoroalquil $C_1-C_2-C(O)-$ o alquil $C_1-C_2-S(O)_2-$.

- 35 Aún más preferiblemente, Het es un heteroarilo (en particular heteroarilo monocíclico), unido a un carbono anular, el cual está opcionalmente sustituido con 1 o 2 (en particular 1) sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C_1-C_2 (en particular metilo), fluoroalquilo de C_1 (en particular CF_3), alquil $C_1-C_2-C(O)-$ (en particular Me- $C(O)-$), fluoroalquil $C_1-C(O)-$, etinilo, prop-1-inilo, flúor o ciano;

- 40 y/o, en el caso de un anillo heteroarílico de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$ con un sustituyente alquilo de C_1-C_2 (por ejemplo metilo), fluoroalquilo de C_1 , metil- $C(O)-$ o fluoroalquil $C_1-C(O)-$.

Aún más preferiblemente, Het es un heteroarilo (en particular heteroarilo monocíclico), unido a un carbono anular, el cual está opcionalmente sustituido con 1 o 2 (en particular 1) sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C_1-C_2 (en particular metilo), fluoroalquilo de C_1 (en particular CF_3), flúor o ciano;

- 45 y/o, en el caso de un anillo heteroarílico de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular $C=N$ con un sustituyente metilo.

Preferiblemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular. Tal heteroarilo monocíclico puede ser un heteroarilo de 5 miembros o 6 miembros.

Más preferiblemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular, el cual es:

5 piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o lo más preferible piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o lo más preferible pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferiblemente imidazol-2-ilo), pirazinilo, pirimidinilo (preferiblemente pirimidin-4-ilo), piridazinilo (preferiblemente piridazin-3-ilo), triazolilo (por ejemplo 1,2,3-triazolilo), tetrazol-5-ilo, oxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo o oxadiazolilo; opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácidos agroquímicamente aceptable del mismo).

Aún más preferiblemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular, el cual es:

15 piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o lo más preferible piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o lo más preferible pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferiblemente imidazol-2-ilo), pirazinilo, pirimidinilo (preferiblemente pirimidin-4-ilo), piridazinilo (preferiblemente piridazin-3-ilo), triazolilo (por ejemplo 1,2,3-triazolilo), o tetrazol-5-ilo; opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácidos agroquímicamente aceptable del mismo).

Aún más preferiblemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular, el cual es:

20 piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o lo más preferible piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o lo más preferible pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferiblemente imidazol-2-ilo), pirazinilo, pirimidinilo (preferiblemente pirimidin-4-ilo), o piridazinilo (preferiblemente piridazin-3-ilo); opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácidos agroquímicamente aceptable del mismo).

Aún más preferiblemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular, el cual es:

30 piridin-3-ilo, piridin-2-ilo, o pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o lo más preferible pirazol-3-ilo); opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácidos agroquímicamente aceptable del mismo).

Lo más preferible, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular, el cual es: piridin-2-ilo o pirazol-3-ilo; opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácidos agroquímicamente aceptable del mismo).

35 Es particularmente preferido que, en Het, cualquier átomo de carbono anular, que está directamente enlazado al átomo anular (átomo de carbono anular) que es el punto de unión al resto de $-\text{CH}(\text{R}^6)-$, esté no sustituido. Por lo tanto, por ejemplo, preferiblemente, cuando Het es un piridin-2-ilo opcionalmente sustituido (opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo), entonces el átomo de carbono anular en la posición 3 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está no sustituido.

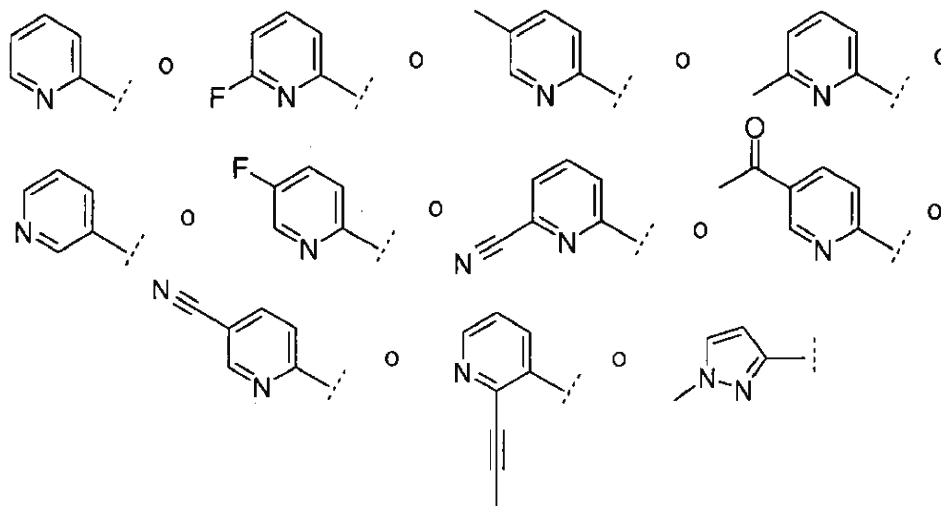
40 Es particularmente preferido que, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido de 6 miembros, unido a un carbono anular, y que, si está sustituido, está sustituido con un sustituyente (por ejemplo como se define antes) en un carbono anular que está en la posición 4 con respecto al (es decir, está diametralmente opuesto al) carbono anular heteroarílico que es el punto de unión al resto de $-\text{CH}(\text{R}^6)-$. Por lo tanto, por ejemplo, más preferiblemente, cuando Het es un piridin-2-ilo opcionalmente sustituido (opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo), entonces el átomo de carbono anular en la posición 5 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está sustituido con un sustituyente (por ejemplo como se define antes); incluso más preferiblemente en esta realización, el átomo de carbono anular en la posición 3 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está no sustituido.

50 De manera alternativa o adicionalmente, en una realización particular, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido de 6 miembros, unido a un carbono anular, y que, si está sustituido, está sustituido con un sustituyente (por ejemplo como se define antes) en un carbono anular que está en una o en la posición 3 con respecto al carbono anular heteroarílico que es el punto de unión al resto de $-\text{CH}(\text{R}^6)-$. Por ejemplo, más particularmente, cuando Het es un piridin-2-ilo opcionalmente sustituido (opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo), entonces el átomo de carbono anular en la posición 6 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está sustituido con un sustituyente (por ejemplo como se

define antes); incluso más preferiblemente en esta realización, el átomo de carbono anular en la posición 3 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está no sustituido.

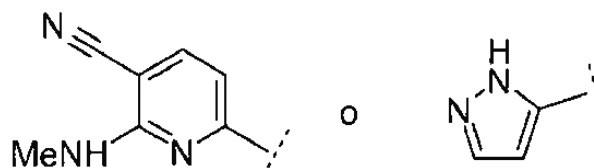
Preferiblemente, Het es uno de los heteroarilos definidos en la porción relevante (por ejemplo lado izquierdo) de los compuestos A-2, A-3, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14, A-15 o A-19, como se ilustra aquí más abajo. Por lo tanto, preferiblemente, Het es uno de los heteroarilos ilustrados a continuación:

5



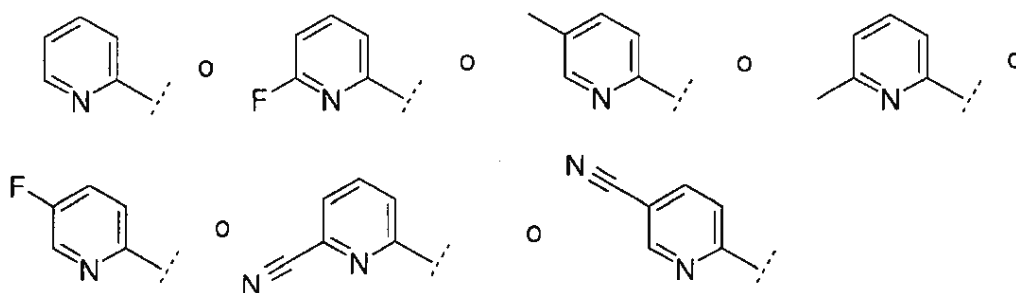
De manera alternativa, preferiblemente, Het es uno de los heteroarilos definidos en la porción relevante (por ejemplo lado izquierdo) de los compuestos A-23 o A-24, como se ilustra aquí más abajo. Por lo tanto, de manera alternativa, preferiblemente, Het es uno de los heteroarilos ilustrados a continuación:

10



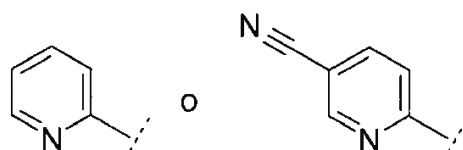
Más preferiblemente, Het es uno de los heteroarilos definidos en la porción relevante (por ejemplo lado izquierdo) de los compuestos A-2, A-3, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-11, A-12 o A-14, como se ilustra aquí más abajo. Por lo tanto, más preferiblemente, Het es uno de los heteroarilos ilustrados a continuación:

15



Aún más preferiblemente, Het es uno de los heteroarilos definidos en la porción relevante (por ejemplo lado izquierdo) de los compuestos A-2, A-3, A-5, A-6, o A-14, como se ilustra aquí más abajo. Por lo tanto, todavía más preferiblemente, Het es uno de los heteroarilos ilustrados a continuación:

20



Preferiblemente, R¹⁰ y/o R²³ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₂ (por ejemplo metilo) o fluoroalquilo de C₁.

Preferiblemente, X^1 es O, NH, N(alquilo de C_1-C_3) (por ejemplo NMe), N(alcoxi de C_1-C_3) (por ejemplo N(OMe)), C(H)(alcoxi de C_1-C_3) (por ejemplo C(H)(OMe)), o C(Me)(alcoxi de C_1-C_2) (por ejemplo C(Me)(OMe)). Más preferiblemente, X^1 es O o C(H)(alcoxi de C_1-C_3), tal como O o C(H)(OMe).

Preferiblemente, n_1 es 3, 4 o 5, más preferiblemente 4 o 5.

- 5 Preferiblemente, n_2 y n_3 son independientemente 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2), con la condición de que $n_2 + n_3$ sea 3 o 4. Más preferiblemente, n_2 y n_3 son ambos 2.

Preferiblemente, R^{11} y R^{18} son ambos hidrógeno, o R^{11} y R^{18} se toman juntos y forman un puente de -O- o -alqueno de C_1-C_2 ; y

- 10 R^{12} y R^{17} son independientemente hidrógeno, alquilo de C_1-C_3 (en particular metilo) o alcoxi C_1-C_2 -alquilo de C_1-C_2 (en particular metoximetilo);

R^{13} , R^{14} y R^{15} son independientemente hidrógeno o alquilo de C_1-C_3 (en particular metilo), con la condición de que dos o todos (preferiblemente todos) de R^{13} , R^{14} y R^{15} sean hidrógeno; y

R^{16} es hidrógeno; alquilo de C_1-C_3 (en particular metilo); o alcoxi C_1-C_2 -alquilo de C_1-C_2 (en particular metoximetilo).

Preferiblemente, R^{12} y R^{17} son independientemente hidrógeno, metilo o metoximetilo.

- 15 Preferiblemente, R^{13} , R^{14} y R^{15} son hidrógeno.

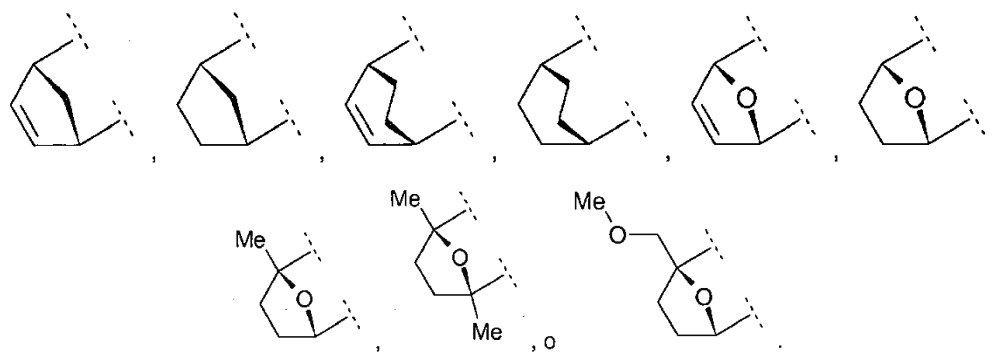
Preferiblemente, R^{16} es hidrógeno.

Más preferiblemente, R^{11} y R^{18} son ambos hidrógeno, o R^{11} y R^{18} se toman juntos y forman un puente de -O- o -alqueno de C_1-C_2 ; y

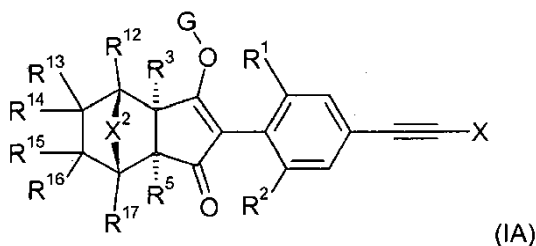
R^{12} y R^{17} son independientemente hidrógeno, metilo o metoximetilo;

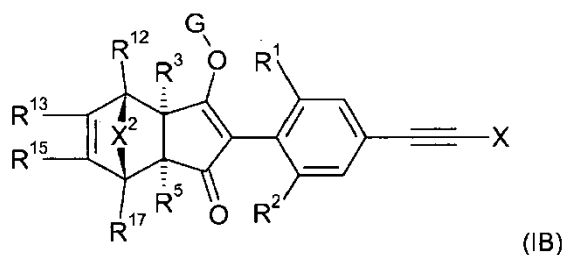
- 20 y R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son hidrógeno.

Todavía más preferiblemente, cuando R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$ o $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, entonces R^4 y R^6 tomados juntos son:



- 25 Preferiblemente, cuando R^4 y R^6 tomados juntos son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$ o $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, entonces el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (IA) o (IB):





en las que G, X, R¹, R², R³, R⁵, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ son como se definen antes, y en las que X² es -O- o -alquileo de C₁-C₂-.

Preferiblemente, X² es -O-.

5 Preferiblemente, R¹⁹ y/o R²² son hidrógeno.

Preferiblemente, R²⁰ y R²¹ tomados juntos son oxo (=O), =N-O-R²³, o =CH₂;

o R²⁰ y R²¹, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un heterociclilo saturado de 5, 6 o 7 (en particular 5 o 6) miembros, en el que el heterociclilo tiene dos heteroátomos anulares que son independientemente oxígeno o azufre y que no están enlazados directamente entre sí, y en el que el heterociclilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2) sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C₁-C₂ (por ejemplo metilo).

10

En una realización particularmente preferible de la invención, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto descrito en cualquiera de las Tablas 1 a 22, o Tabla 23, como se describe y/o ilustra aquí, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

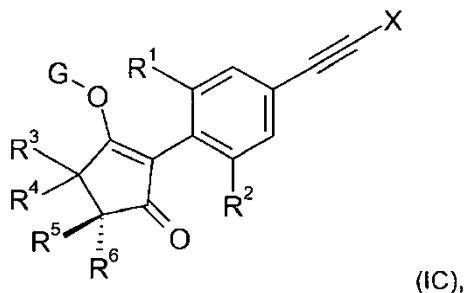
15 En una realización más particularmente preferible de la invención, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14, A-15, A-16, A-17, A-18 o A-19, como se describe y/o ilustra aquí, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

20 En una realización todavía más particularmente preferible de la invención, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-14, A-15, A-17, A-18 o A-19 (o más preferiblemente el compuesto A-2, A-4, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-14, A-15, A-18 or A-19), como se describe y/o ilustra aquí, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

25 En una realización alternativa más particularmente preferible de la invención, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-20, A-21, A-22, A-23, A-24, A-25, A-26, A-27, A-28, A-29, A-30, A-31, A-32, A-33, A-34, P-1, P-2, P-3, P-4, P-5, P-6, P-7, P-8, P-9, P-10, P-11, P-12, P-13, P-14, P-15, P-16, P-17, P-18, P-19, P-20, P-21, P-22 o P-23, como se describe y/o ilustra aquí, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

30 En una realización todavía más particularmente preferible de la invención, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-2, A-4, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-14, A-15, A-18, A-19, A-20, A-23, A-24, A-26, A-27, A-28, A-29, A-30, A-31, A-32 o A-34, como se describe y/o ilustra aquí, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

En todas las realizaciones o aspectos de la invención, se prefiere enormemente que el compuesto de fórmula (I) sea un compuesto de fórmula (IC):



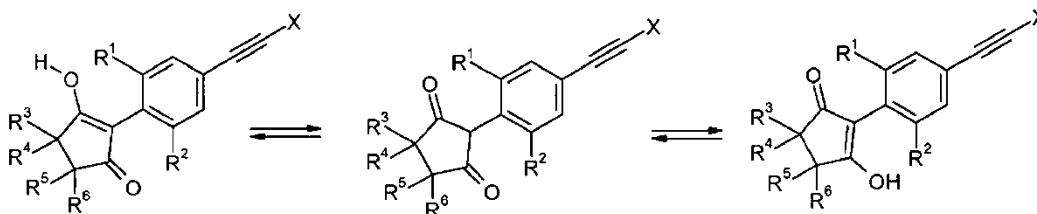
35 en la que X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y G son como se definen aquí,

y en el que 40% o más (en particular 45% o más) por molaridad del compuesto de fórmula (IC) tiene la estereoquímica indicada en el átomo de carbono anular enlazado a R^5 y R^6 . Por ejemplo, esta definición más amplia de fórmula (IC) incluye compuestos que son sustancialmente racémicos en el átomo de carbono anular enlazado a R^5 y R^6 , y también incluye compuestos enriquecidos con isómero o isómeros que tienen la estereoquímica indicada en el átomo de carbono anular enlazado a R^5 y R^6 .

Más preferiblemente, más del 50% (todavía más preferiblemente, más del 70% o más del 80%, lo más preferible más del 90% o más del 95%) por molaridad del compuesto de fórmula (IC) tiene la estereoquímica indicada en el átomo de carbono anular enlazado a R^5 y R^6 . Esta definición más preferida de fórmula (IC) incluye compuestos enriquecidos con isómero o isómeros que tienen la estereoquímica indicada en el átomo de carbono anular enlazado a R^5 y R^6 .

En base a los resultados biológicos mostrados aquí (véanse los Ejemplos Biológicos 1 y 4, que comparan los resultados para los Compuestos A-5 y A-6 enantiómeros separados mediante columna quiral), se cree que los compuestos con la estereoquímica indicada en la fórmula (IC) (por ejemplo, Compuesto A-6) tienen típicamente más actividad herbicida potente frente a malas hierbas gramíneas (por ejemplo, cuando se aplican post-emergencia a las malas hierbas) que los compuestos con la estereoquímica opuesta (por ejemplo, Compuesto A-5).

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes G , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas isoméricas. Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas tautoméricas, todas las cuales están englobadas por la presente invención:

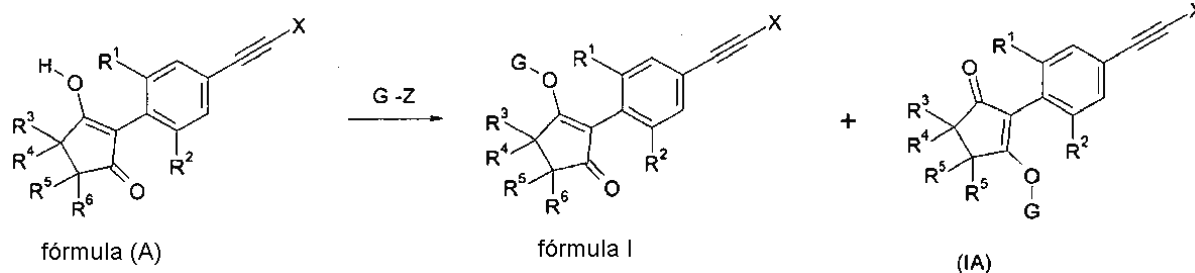


También, cuando los sustituyentes contienen dobles enlaces, pueden existir isómeros cis y trans. Esta invención cubre todos los tales isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas las proporciones. También, estos isómeros están dentro del alcance de los compuestos reivindicados de la fórmula I.

Procedimientos para la preparación de compuestos, por ejemplo compuestos de fórmula (I)

Ahora se describen procedimientos para la preparación de compuestos, por ejemplo un compuesto de fórmula (I) (que opcionalmente puede ser una sal agroquímicamente aceptable del mismo), y forman aspectos adicionales de la presente invención.

Un compuesto de fórmula I, en la que G es alquilo de C_1-C_8 , fluoroalquilo de C_2-C_8 , fenil-alquilo de C_1-C_8 (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C_1-C_3 , fluoroalquilo de C_1-C_3 , alcoxi de C_1-C_3 , fluoroalcoxi de C_1-C_3 , alquil de C_1-C_3 -tio, alquil C_1-C_3 -sulfino, alquil C_1-C_3 -sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroaril-alquilo de C_1-C_8 (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C_1-C_3 , fluoroalquilo de C_1-C_3 , alcoxi de C_1-C_3 , fluoroalcoxi de C_1-C_3 , alquil de C_1-C_3 -tio, alquil C_1-C_3 -sulfino, alquil C_1-C_3 -sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), alquienil $C_2-C_7-CH_2-$, alquienil $C_2-C_7-CH(Me)-$, alquienil $C_2-C_7-CMe_2-$, fluoroalquienil $C_2-C_4-CH_2-$, alquienil $C_2-C_7-CH_2-$, $-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$, $-C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ o $-CH_2-X^f-R^h$, se puede preparar tratando un compuesto de fórmula (A), que es un compuesto de fórmula I en la que G es H, con un reactivo $G-Z$, en el que $G-Z$ es un agente alquilante tal como un haluro de alquilo (la definición de haluros de alquilo incluye haluros de alquilo de C_1-C_8 simples tales como yoduro de metilo y yoduro de etilo, haluros de alquilo sustituidos tales como clorometil alquil éteres, $Cl-CH_2-X^f-R^h$, en los que X^f es oxígeno, y sulfuros de clorometilo y alquilo, $Cl-CH_2-X^f-R^h$, en los que X^f es azufre), un sulfonato de alquilo de C_1-C_8 , o un sulfato de di(alquilo de C_1-C_8), o con un haluro de alquienilo de C_3-C_8 , o con un haluro de alquienilo de C_3-C_8 , o con un agente acilante tal como un ácido carboxílico, $HO-C(X^a)R^a$, en el que X^a es oxígeno, un cloruro de ácido, $Cl-C(X^a)R^a$, en el que X^a es oxígeno, o anhídrido de ácido, $[R^aC(X^a)]_2O$, en el que X^a es oxígeno, o un isocianato, $R^cN=C=O$, o un cloruro de carbamoilo, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (en el que X^d es oxígeno, y con la condición de que ni R^c o R^d sea hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoilo, $Cl-(X^d)-N(R^c)-R^d$ (en el que X^d es azufre, y con la condición de que ni R^c o R^d sea hidrógeno) o un cloroformiato, $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$, (en el que X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformiato, $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (en el que X^b es oxígeno y X^c es azufre), o un cloroditioformiato, $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$, (en el que X^b y X^c son azufre), o un isotiocianato, $R^cN=C=S$, o mediante tratamiento secuencial con disulfuro de carbono y un agente alquilante, o con un agente fosforilante tal como cloruro de fosforilo, $Cl-P(X^e)(R^f)-R^g$ o con un agente sulfonilante tal como cloruro de sulfonilo, $Cl-SO_2-R^e$, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de una base. Cuando los sustituyentes R^3 y R^4 no sean iguales a los sustituyentes R^5 y R^6 , estas reacciones pueden producir, además de un compuesto de fórmula I, un segundo compuesto de fórmula (IA). Esta invención cubre tanto un compuesto de fórmula (I) como un compuesto de fórmula (IA), junto con mezclas de estos compuestos en cualquier relación.



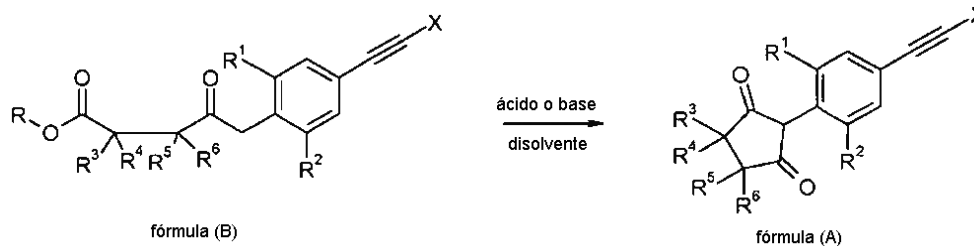
La O-alkilación de 1,3-dionas cíclicas es conocida; los métodos adecuados se describen, por ejemplo, por T. Wheeler en el documento US4436666. Se han publicado procedimientos alternativos por M. Pizzorno y S. Albonico, Chem. Ind. (Londres), (1972), 425-426; H. Born y otros, J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; M. G. Constantino y otros, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian y otros, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy y otros, Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha y otros, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

La O-acilación de 1,3-dionas cíclicas se puede efectuar por procedimientos similares a los descritos, por ejemplo, por R. Haines, documento US4175135, y por T. Wheeler, documentos US4422870, US4659372 y US4436666. Típicamente, las dionas de fórmula (A) se pueden tratar con un agente acilante, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de una base adecuada, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado. La base puede ser inorgánica, tal como un carbonato o hidróxido de un metal alcalino, o un hidruro metálico, o una base orgánica tal como una amina terciaria o un alcóxido metálico. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio; un hidruro de metal adecuado es hidruro de sodio; y las bases orgánicas adecuadas incluyen trietilaminas, tales como trietilamina y trietilamina, piridinas u otras bases amínicas tales como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Las bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan de forma que sean compatibles con los reactivos, e incluyen éteres tales como tetrahydrofurano y 1,2-dimetoxietano, y disolventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo. Se pueden emplear de forma satisfactoria ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, tanto como bases como disolventes. Para los casos en los que el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación se efectúa preferiblemente en presencia de un agente de acoplamiento conocido, tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N*-diclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N,N*-carbodiimidazol, y opcionalmente en presencia de una base tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahydrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, por W. Zhang y G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe y T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984-6988 y K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(24), 8872-8888.

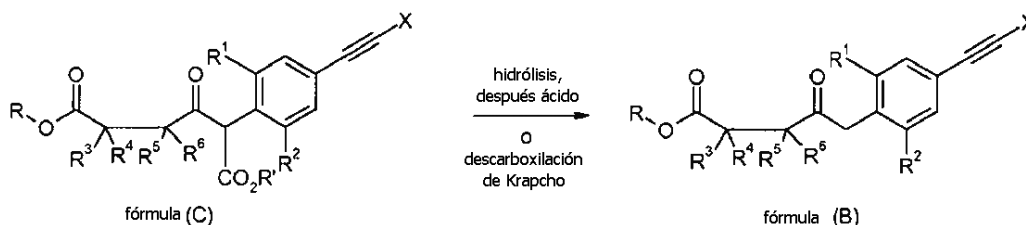
La fosforilación de 1,3-dionas cíclicas se puede efectuar utilizando un haluro de fosforilo o haluro de tiofosforilo y una base, mediante procedimientos análogos a los descritos por L. Hodakowski, documento US4409153.

La sulfonilación de un compuesto de fórmula (A) se puede lograr usando un haluro de alquil- o arilsulfonilo, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de base, por ejemplo mediante el procedimiento de C. Kowalski y K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201.

Un compuesto de fórmula (A) se puede preparar mediante la ciclación de un compuesto de fórmula (B), preferiblemente en presencia de un ácido o base, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, mediante métodos análogos a los descritos por T. Wheeler, documento US4209532. Los compuestos de la fórmula (B) se han diseñado particularmente como intermedios en la síntesis de los compuestos de la fórmula I. Los compuestos de fórmula (B) en la que R es hidrógeno o alquilo de C₁-C₄ (especialmente metilo, etilo y *tert*-butilo) se pueden ciclar en condiciones ácidas, preferiblemente en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano. Un compuesto de fórmula (B) en la que R es alquilo (preferiblemente metilo o etilo) también se puede ciclar en condiciones básicas en presencia de al menos un equivalente de una base fuerte en un disolvente tal como tetrahydrofurano, tolueno, dimetilsulfóxido o *N,N*-dimetilformamida. Las bases adecuadas incluyen *tert*-butóxido de potasio, diisopropilamido de litio, bis(trimetilsilil)amido de sodio o hidruro de sodio. Un compuesto de fórmula (B), en la que R es alquilo, se puede producir a partir de un compuesto de fórmula (B), en la que R es H, mediante esterificación en condiciones conocidas (habitualmente mediante tratamiento con un alcohol, R-OH, en presencia de un catalizador ácido).

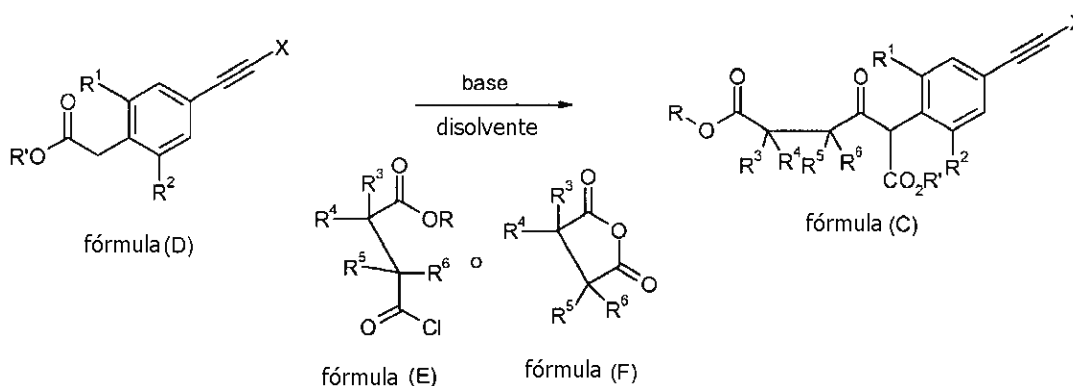


5 Un compuesto de fórmula (B), en el que R es H, se puede preparar por hidrólisis de un compuesto de fórmula (C), en el que R es H o alquilo y R' es alquilo (preferiblemente metilo o etilo), seguido de acidificación de la mezcla de reacción para efectuar la descarboxilación, mediante procedimientos similares a los descritos, por ejemplo, por T. Wheeler, documento US4209532. Como alternativa, un compuesto de fórmula (B), en el que R es alquilo o H, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (C), en el que R' es alquilo (preferiblemente metilo), a través de un procedimiento de descarboxilación de Krapcho, en condiciones conocidas usando reactivos conocidos (véase, por ejemplo, G. Quallich, P. Morrissey, *Synthesis*, (1993), (1), 51-53).



10 Un compuesto de fórmula (C), en el que R es alquilo, se puede preparar tratando un compuesto de fórmula (D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de fórmula (E), en el que R es alquilo, en condiciones básicas. Las bases adecuadas incluyen *tert*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amiduro de sodio y diisopropilamiduro de litio, y la reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura entre -78°C y 30°C. En condiciones similares, un compuesto de fórmula (C), en el que R es H, se puede preparar a partir de un anhídrido adecuado de fórmula (F).

15

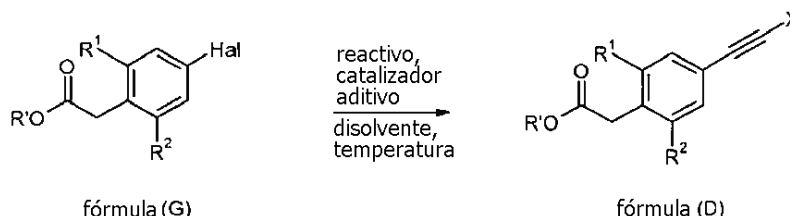


Los compuestos de fórmula (E) y fórmula (F) son conocidos o se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

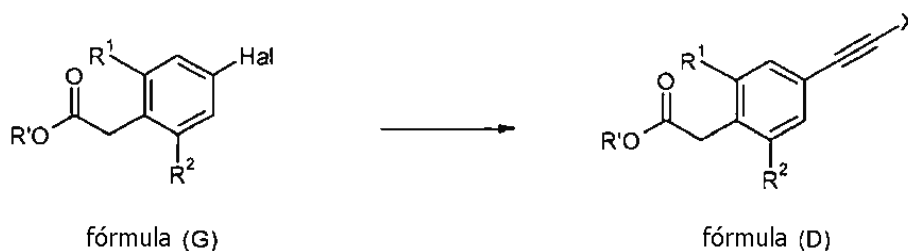
20 Los compuestos de fórmula (D), en la que X es metilo y R' es alquilo de C₁-C₄, se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de fórmula (G) con propino en presencia de un catalizador adecuado, opcionalmente un aditivo adecuado, opcionalmente en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. Los catalizadores adecuados incluyen sales de metales de transición o complejos de sales de metales de transición (por ejemplo acetato de paladio, dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II), tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0), dicloruro de bis(trifenilfosfina)níquel(II), y tris(acetilacetato)hierro(III)), en una cantidad típicamente 0,001-25% con respecto a un compuesto de fórmula (G). Los aditivos adecuados incluyen sales de cobre (por ejemplo yoduro de cobre(I) en una cantidad típicamente 0,001-50% con respecto a un compuesto de fórmula (G)), y sales de tetraalquilamonio. Las bases adecuadas incluyen dietilamina, trietilamina, piperidina y pirrolidina, y los disolventes adecuados incluyen 1,4-dioxano, *N,N*-dimetilacetamida or *N,N*-dimetilformamida. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo usando 0,05-10% de dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 0,05-10% de trifenilfosfina (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 0,05-25% de yoduro de cobre(I) (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 5-200% de yoduro de tetrabutilamonio (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), trietilamina y *N,N*-dimetilformamida a una temperatura entre 25°C y 150°C. Tal reacción es un ejemplo de un acoplamiento de Sonogashira, y en la bibliografía se conocen reacciones similares (véanse, por ejemplo F. Labrie,

30

S. Gauthier, J. Cloutier, J. Mailhot, S. Potvin, S. Dion, J-Y. Sanceau, documento WO 2008/124922; M. S. Viciu, S. P. Nolan, *Modern Arylation Methods* (2009), 183-220; R. Chinchilla, C. Najera, *Chemical Reviews* (2007), 107(3), 874-922; I. P. Beletskaya, G. V. Latyshev, A. V. Tsvetkov, N. V. Lukashev, *Tetrahedron Letters* (2003), 44(27), 5011-5013 y J. Mao, G. Xie, M. Wu, J. Guo, S. Ji, *Advanced Synthesis & Catalysis* (2008), 350(16), 2477-2482.



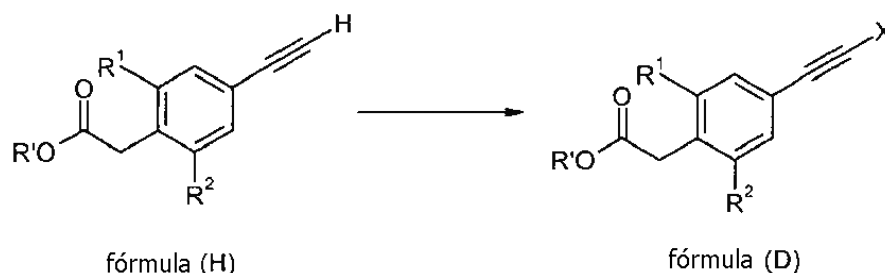
5 En un enfoque alternativo, un compuesto de fórmula (D) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (G) mediante reacción con un agente de transferencia de propinilo tal como 1-propinil-litio, bromuro de 1-propinilmagnesio, cloruro de 1-propinilmagnesio, yoduro de 1-propinilmagnesio, cloruro de 1-propinilcinc, bromuro de 1-propinilcinc, yoduro de 1-propinilcinc, tributilpropinilestannano, ácido 1-propino-1-borónico (o éster del mismo),
 10 ácido 2-butinoico o 1-(trimetilsilil)propino, con un sistema catalítico de metal de transición en condiciones adecuadas (véanse, por ejemplo, P. Wessig, G. Mueller, C. Pick, A. Matthes, *Synthesis* (2007), (3), 464-477; J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelyny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, documento WO07/087684; A. Akao, T. Tsuritani, S. Kii, K. Sato, N. Nonoyama, T. Mase, N. Yasuda, *Synlett* (2007), (1), 31-36. A. Coelho Coton, E. Sotelo Perez, F. Guitian Rivera, A. Gil Gonzalez, documento WO 2011/048247; C. H. Oh, S. H. Jung, *Tetrahedron Letters* (2000), 41(44), 8513-8516; D. Zhao, C. Gao, X. Su, Y. He, J. You, Y. Xue, *Chemical Communications* (2010), 46(47), 9049-9051; C. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics* (2002), 21(6), 1020-1022). En otro conjunto de condiciones preferidas, un compuesto de fórmula (G) se hace reaccionar con bromuro de 1-propinilmagnesio en presencia de 0,05-10% de dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), en tetrahidrofurano a una temperatura entre 25°C y 100°C, como se describe por J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelyny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis,
 15 documento WO 07/087684.



25 En todavía otro conjunto de condiciones preferidas para preparar un compuesto de fórmula (D) en la que X = metilo, un compuesto de fórmula (G) se hace reaccionar con ácido 2-butinoico en presencia de dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (típicamente en una cantidad de 0,1 a 5% en moles con respecto al compuesto de fórmula (G)), en un disolvente orgánico adecuado tal como dimetilsulfóxido, preferiblemente a una temperatura de 25 a 125°C, por ejemplo como se describe por J. Moon, M. Jang and S. Lee, *Journal of Organic Chemistry* (2009), página 1403 y siguientes. Esta es una reacción de acoplamiento descarboxilativo.

Los compuestos de fórmula (G) son conocidos, o se pueden preparar mediante métodos conocidos usando reactivos conocidos.

30 Los compuestos de fórmula (D), en la que X es cloro y R' es alquilo de C₁-C₄, se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (H) o compuestos de fórmula (I). En un enfoque, un compuesto de fórmula (H) se desprotona en primer lugar con una base tal como butil-litio, hidruro de sodio, diisopropilamido de litio o bromuro de etilmagnesio, después se hace reaccionar con una fuente de cloro tal como N-clorosuccinimida, cloro o tetracloruro de carbono. La fuente de cloro específica se selecciona para proporcionar el cloro-acetileno requerido.
 35 En la bibliografía se dan a conocer reacciones y condiciones similares (véanse, por ejemplo, M. Tajbakhsh, S. Habibzadeh, *Letters in Organic Chemistry* (2007), 4(7), 512-514; D. Sud, T. J. Wigglesworth, N. R. Branda, *Angewandte Chemie, International Edition* (2007), 46(42), 8017-8019; M. A. P. Martins, D. J. Emmerich, C. M. P. Pereira, W. Cunico, M. Rossato, N. Zanatta, H. G. Bonaccorso, *Tetrahedron Letters* (2004), 45(25), 4935-4938; A. Poloukhine, V. Rassadin, A. Kuzmin, V. V. Popik, *Journal of Organic Chemistry* (2010), 75(17), 5953-5962; C. R. Hickenboth, J. D. Rule, J. S. Moore, *Tetrahedron* (2008), 64(36), 8435-8448; F. H. M. Graichen, A. C. Warden, S. Kyi, M. S. O'Shea, *Australian Journal of Chemistry* (2010), 63(4), 719-722; and M. L. Narayana, M. L. N. Rao, M. Periasamy, *Synthetic Communications* (1995), 25(15), 2295-9).

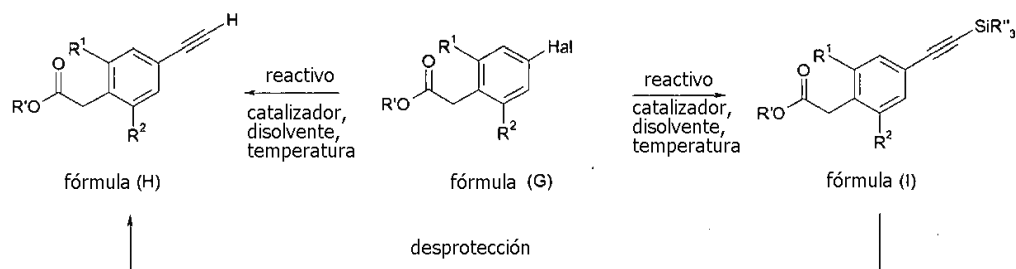


En otro enfoque, un compuesto de fórmula (D), en la que X es cloro y R' es alquilo de C₁-C₄, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (H) mediante tratamiento con una mezcla de reactivos que son conocidos por promover la cloración, tales como carbonato de potasio, bromuro de tetrabutilamonio y tetracloruro de carbono (véase, por ejemplo, T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Chemical Communications* (2008), (24), 2744-2746), piridina y cloro (véase, por ejemplo, R. B. Gutsulyak, V. N. Britsuk, L. A. Kostrikina, Y. Serguchev, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* (1993), 59(10), 1062-7), nitrato de plata y N-clorosuccinimida, N-clorosuccinimida y hexametilfosforamida (véase, por ejemplo, G. Pangon, J. L. Philippe, P. Cadiot, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* (1973), 277(18), 879-81), y/o ácido perclórico y ácido acético (véase, por ejemplo, J. P. Montheard, M. Camps, M. Chatzopoulos, M. O. A. Yahia, R. Guilluy, D. Deruaz, *Journal of Chemical Research, Synopses* (1983), (9), 224-5). Las condiciones se seleccionan para proporcionar el haloacetileno requerido. Cuando X es cloro, las condiciones preferidas incluyen hacer reaccionar un compuesto de fórmula (H) con 1-5 equivalentes de N-clorosuccinimida y 0,05-50% de acetato de plata (con respecto a un compuesto de fórmula (H)) en acetone a una temperatura entre 25°C y 100°C.

Los compuestos de fórmula (I), en la que R' es alquilo de C₁-C₄ y R'' es alquilo de C₁-C₄, también se pueden convertir directamente en compuestos de fórmula (D) mediante tratamiento con cloruro isocianúrico o N-clorosuccinimida y nitrato de plata (véase, por ejemplo, M. H. Vilhelmsen, A. S. Andersson, M B. Nielsen, *Synthesis* (2009), (9), 1469-1472).

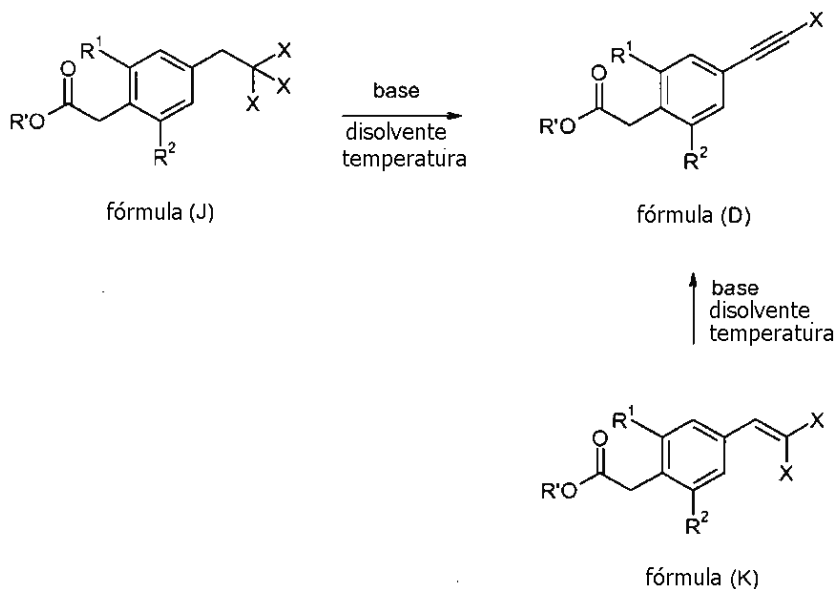
Un compuesto de fórmula (I), en la que R' es alquilo de C₁-C₄ y R'' es alquilo de C₁-C₄, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula G con un trialkilsilacetileno, en condiciones similares descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (G) en un compuesto de fórmula (D) (en la que X es metilo).

Un compuesto de fórmula (H) se puede preparar mediante desprotección de un compuesto de fórmula (I) en condiciones conocidas, o haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (G) con un reactivo de transferencia de etinilo tal como tributilestannilacetileno, complejo de acetiluro de litio y etilendiamina, bromuro de etinilcinc o cloruro de etinilmagnesio en presencia de un sistema catalítico adecuado, en condiciones similares a las descritas previamente (véanse, por ejemplo, C. Fischer, J. Methot, H. Zhou, A. J. Schell, B. Munoz, A. A. Rivkin, S. P. Ahearn, S. Chichetti, R. N. Maccoss, S. D. Kattar, M. Christopher, C. Li, A. Rosenau, W. C. Brown, documento WO 2010/071741; M. Behler, A. Eluntlaut, C. Ferman, A. Chapuf, CN 101195641; G. Wang, G. Zhu, E. Negishi, *Journal of Organometallic Chemistry* (2007), 692(21), 4731-4736 y E. Negishi, M. Kotora, C. Xu, *Journal of Organic Chemistry* (1997), 62(25), 8957-8960).

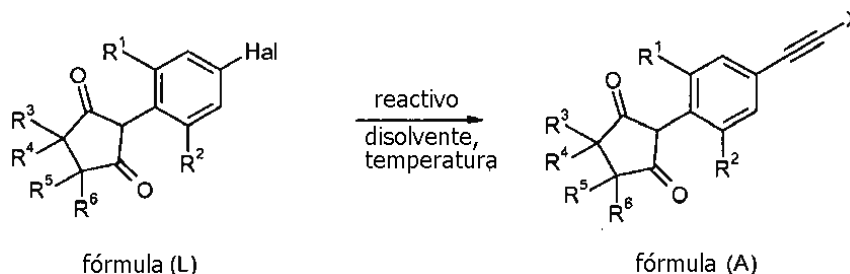


En un enfoque adicional, un compuesto de fórmula (D) (en la que X es cloro) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (J) o un compuesto de fórmula (K), mediante tratamiento con una base adecuada, en un disolvente adecuado, a una temperatura adecuada. Un compuesto de fórmula (J) se puede convertir en un compuesto de fórmula (D) en condiciones similares a las descritas en la bibliografía, por ejemplo tratamiento usando *tert*-butóxido de potasio en *tert*-butanol a una temperatura entre 25°C y 150°C, o 2,2,6,6-tetrametilpiperidin litio en tetrahydrofurano a una temperatura entre -25°C y 50°C (véanse, por ejemplo, E. Bartmann, R. Hittich, H. Plach, U. Finkenzeller, documento US5188759 e *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 1978, vol. 16, 1051-1054). Un compuesto de fórmula (K) también se puede convertir en un compuesto de fórmula (D) en condiciones similares a las descritas en la bibliografía, por ejemplo mediante tratamiento con carbonato de cesio en *N,N*-dimetilformamida a una temperatura entre 25°C y 150°C, *tert*-butóxido de sodio en tolueno a una temperatura entre 25°C y 150°C, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno en dimetilsulfóxido a una temperatura entre 0°C y 50°C y *tert*-butóxido de potasio en tetrahydrofurano a una temperatura entre -78°C y 25°C (véanse, por ejemplo, B. C. G. Soederberg, S. P. Gorugantula, C. R. Howerton, J. L. Petersen, S. W. Dantale,

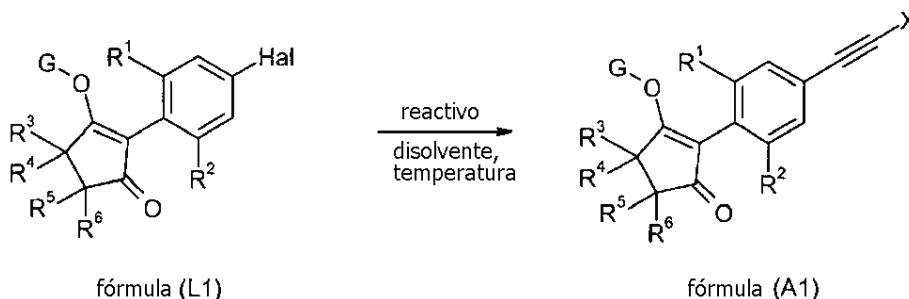
- 5 Tetrahedron (2009), 65(36), 7357-7363; S-C. Lo, R. E. Harding, E. Brightman, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, Journal of Materials Chemistry (2009), 19(20), 3213-3227; S. Wang, T. Kohn, Z. Fu, X. Y. Jiao, S. Lai, M. Schmitt, Tetrahedron Letters (2008), 49(51), 7284-7286 y M. L. G. Borst, R. E. Bulo, D. J. Gibney, Y. Alem, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, Journal of the American Chemical Society (2005), 127(48), 16985-16999). Los compuestos de fórmula (J) y (K) (en los que X es cloro) se pueden preparar a partir de compuestos conocidos usando métodos y reactivos conocidos.



- 10 En un enfoque adicional, un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, se puede preparar directamente a partir de un compuesto de fórmula (L), en condiciones similares descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (G) en un compuesto de fórmula (D).

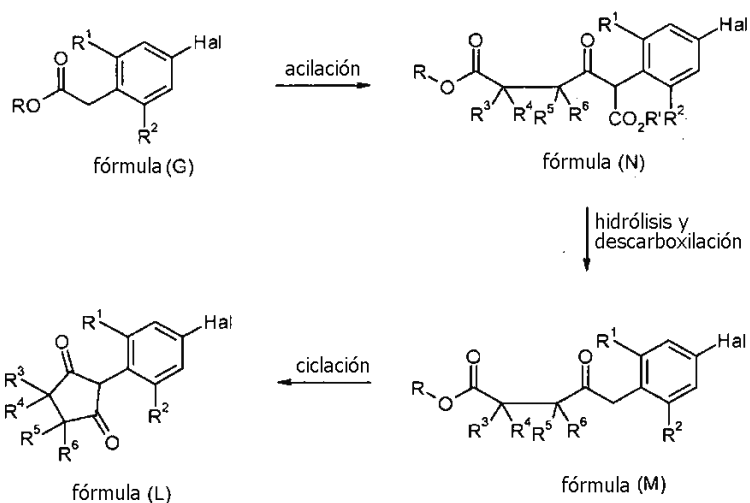


En un enfoque todavía adicional, un compuesto de fórmula (A1), en la que X es metilo y G es alquilo de C₁-C₄ no terciario tal como metilo, se puede preparar directamente a partir de un compuesto de fórmula (L1), en condiciones similares descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (G) en un compuesto de fórmula (D).

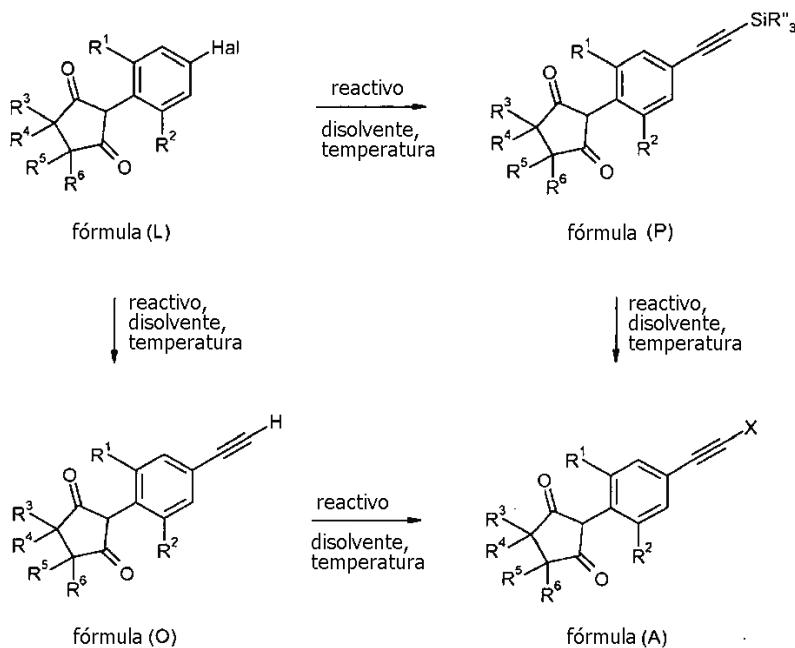


- 15 El compuesto resultante de fórmula (A1) se puede convertir entonces opcionalmente en un compuesto de fórmula (A), por ejemplo mediante una reacción de desalquilación/desmetilación, por ejemplo en condiciones conocidas.

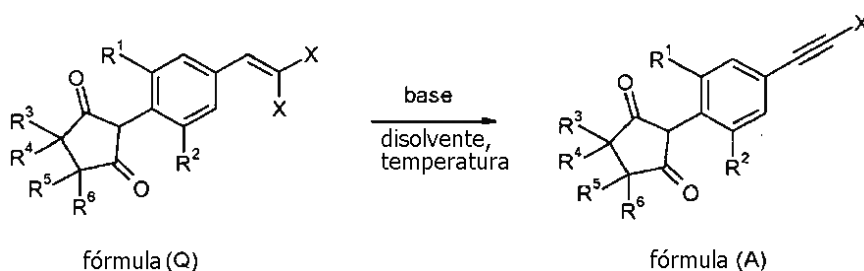
Un compuesto de fórmula (L) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (G) usando procedimientos similares a los esquematizados previamente.



Un compuesto de fórmula (A), en la que X es cloro, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (L), vía un compuesto de fórmula (O) o un compuesto de fórmula (P) (en la que R' es alquilo de C₁-C₄), en condiciones similares a las descritas previamente.

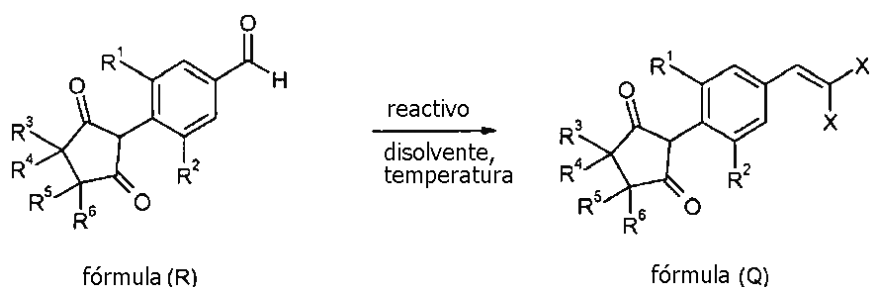


5 Un compuesto de fórmula (A), en la que X es cloro, también se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (Q) en condiciones similares a las descritas para convertir un compuesto de fórmula (K) en un compuesto de fórmula (D).



10 Un compuesto de fórmula (Q), en la que X es cloro, se puede preparar a partir de un aldehído de fórmula (R) mediante tratamiento con trifetilfosfina en presencia de tetracloruro de carbono en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. El tetracloruro de carbono se selecciona para proporcionar el dicloroalqueno requerido, y en la bibliografía se conocen reacciones similares (véanse, por ejemplo, A. Poloukhine, V. V. Popik, Journal of the American Chemical Society (2007), 129(40), 12062-12063; L. N. Michaelides, B. Darses, D. J. Dixon, Organic Letters

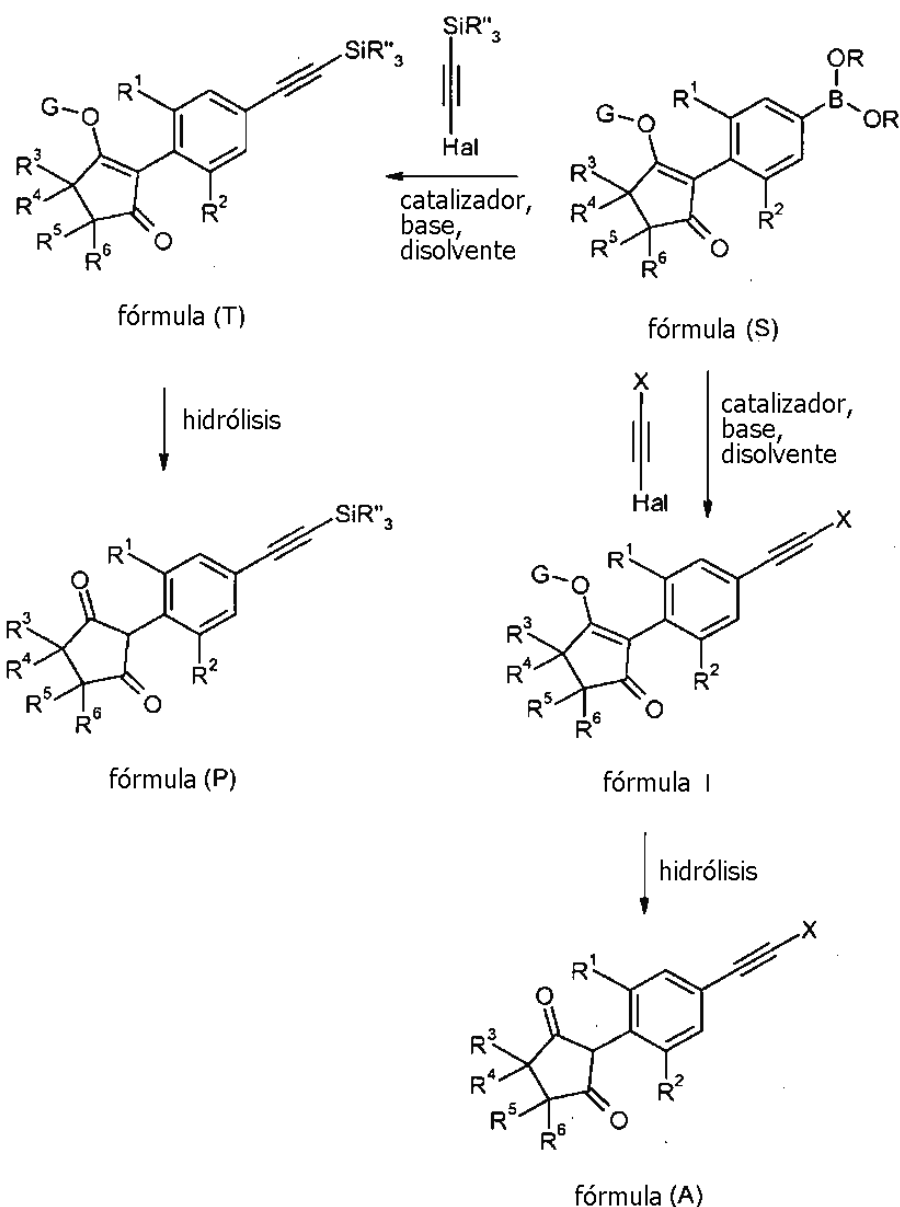
(2011), 13(4), 664-667 y F. Gavina, S. V. Luis, P. Ferrer, A. M. Costero, J. A. Marco, Journal of Chemical Research, Synopses (1986), (9), 330-1).



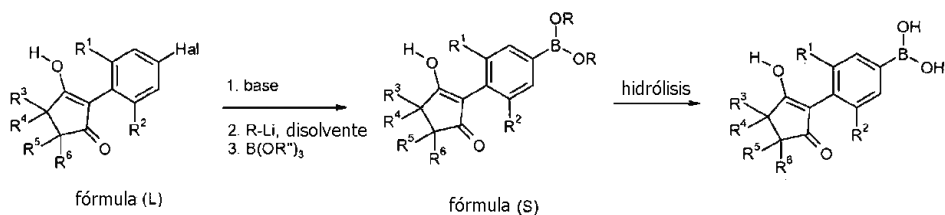
5 Un compuesto de fórmula (R) se puede preparar mediante la formilación de un compuesto de fórmula (L) (en la que Hal es cloror, bromo o yodo, preferiblemente bromo o yodo). Las condiciones adecuadas para efectuar la formilación de haluros de arilo son conocidas, e incluyen, por ejemplo, el tratamiento de un haluro de arilo con un reactivo organometálico adecuado (tal como cloruro de isopropilmagnesio, *n*-butil-litio, sec-butil-litio o terc-butil-litio), o mediante tratamiento con un metal alcalino o metal alcalino-térreo adecuado (tal como litio o magnesio) en un disolvente adecuado (tal como éter dietílico, dimetoxietano o tetrahidrofurano). El reactivo de arilmetal resultante se
 10 hace reaccionar entonces con un agente formilante adecuado tal como *N,N*-dimetilformamida o *N*-formilmorfolina. Como alternativa, un compuesto de fórmula (R) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (L) (en la que Hal también puede ser un pseudohalógeno tal como triflato) mediante tratamiento con un agente carbonilante (tal como monóxido de carbono) en presencia de un sistema catalítico adecuado, base, y agente reductor (véase, por ejemplo, L. Ashfield y C. Barnard, Org. Process Res. Dev., 11 (1), 39-43, 2007).



15 En un enfoque alternativo, un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y G es preferiblemente metilo o etilo, se puede preparar a partir de un ácido borónico o éster borónico de fórmula (S) (como se muestra más abajo) mediante tratamiento con 1-bromo-1-propino o 1-yodo-1-propino en presencia de un sistema catalítico adecuado, base adecuada, disolvente adecuado a una temperatura adecuada. En la bibliografía se conocen reacciones similares, y
 20 las condiciones preferidas implican hacer reaccionar un compuesto de fórmula (S) con 1-yodo-propino en presencia de 0,005-25% de cloruro paladio(II) de (con respecto a un compuesto de fórmula (S)) y 1-10 equivalentes de carbonato de potasio en una mezcla de tolueno, agua y metanol a una temperatura entre 50°C-150°C, como se describe por Y. Shi, X. Li, J. Liu, W. Jiang, L. Sun, Tetrahedron Letters (2010), 51(28), 3626-3628. Un compuesto de
 25 fórmula (T), en la que G es preferiblemente metilo o etilo R" es alquilo de C₁-C₄, se puede preparar en condiciones similares usando 1-bromo-2-(trimetilsilil)acetileno o 1-yodo-2-(trimetilsilil)acetileno como la pareja de acoplamiento. Los compuestos de fórmula (A) y (P) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (I) y (T) respectivamente, mediante hidrólisis del éter enólico.



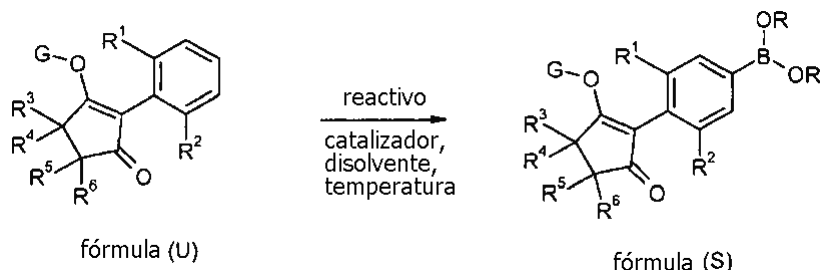
5 En un enfoque, un compuesto de fórmula (S) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (L) (en la que Hal es preferiblemente yodo o bromo) mediante tratamiento con una base adecuada (tal como hidruro de sodio, hidruro de potasio o hidruro de isopropilmagnesio), en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o éter dietílico), seguido de una reacción de intercambio de metal-halógeno (preferiblemente mediante tratamiento con un reactivo de alquil-litio tal como *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio o *terc*-butil-litio, o un reactivo de organomagnesio tal como cloruro de isopropilmagnesio) y tratamiento subsiguiente con un borato de trialkilo, B(OR'')₃ (preferiblemente borato de trimetilo), para dar el éster de boronato correspondiente de fórmula (S).



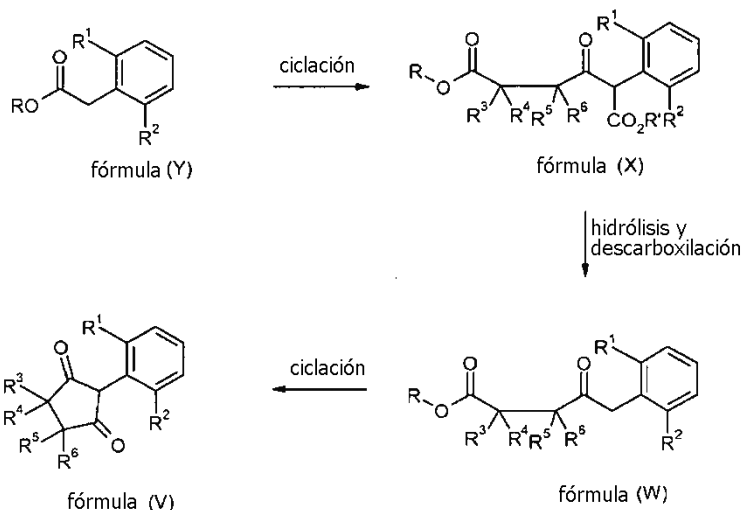
10 En un enfoque alternativo, un compuesto de fórmula (S) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (U), en la que G es preferiblemente metilo o etilo, mediante borilación de C-H con agente borilante adecuado, un sistema catalítico adecuado, en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. Los catalizadores adecuados incluyen dímero de 1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) en combinación con 4,4'-di-*terc*-butil-2,2'-dipiridilo; los agentes borilantes adecuados incluyen bis(pinacolato)diboro o pinacol borano; y los disolventes adecuados incluyen hexano, octano, tetrahidrofurano y metil *terc*-butil éter. En la bibliografía se conocen ejemplos similares (véanse, por ejemplo,

15

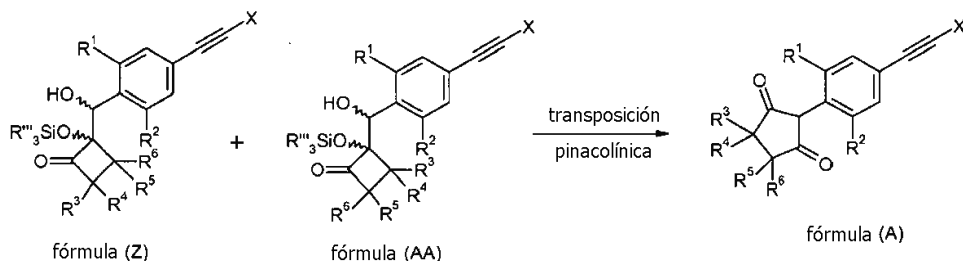
- 5 J. F. Hartwig, *Chemical Society Reviews* (2011), 40(4), 1992-2002 y T. Ishiyama, N. Miyaoura, *Pure and Applied Chemistry* (2006), 78(7), 1369-1375). Las condiciones preferidas incluyen tratar un compuesto de fórmula (U) con 0,05-10% de dímero de 1,5-ciclooctadieno(metoxi)iridio(I) con respecto a un compuesto de fórmula (U)), 0,05-10% de 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridilo (con respecto a un compuesto de fórmula (U)), y 1-2 equivalentes de bis(pinacolato)diboro (con respecto a un compuesto de fórmula (U)) en metil *tert*-butil éter a una temperatura entre 50°C-150°C, opcionalmente con irradiación de microondas, como se describe por P. Harrisson, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, *Organic Letters* (2009), 11(16), 3586-3589.



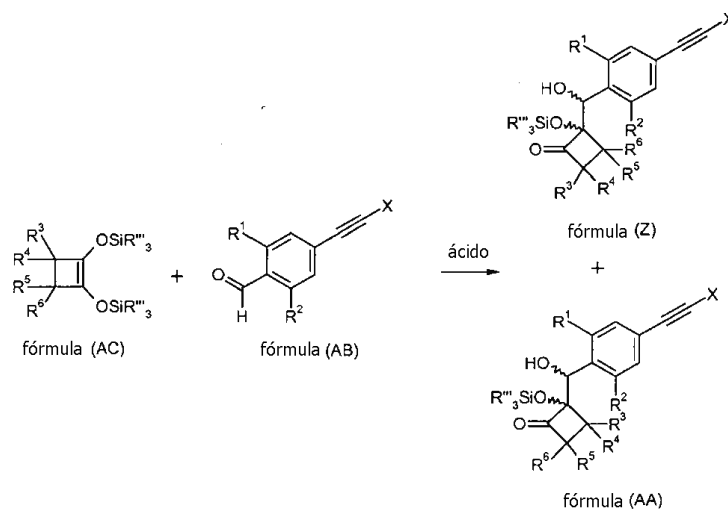
- 10 Los compuestos de fórmula (U) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (W) usando procedimientos similares descritos anteriormente, partiendo de compuestos de fórmula (Y) que son compuestos conocidos.



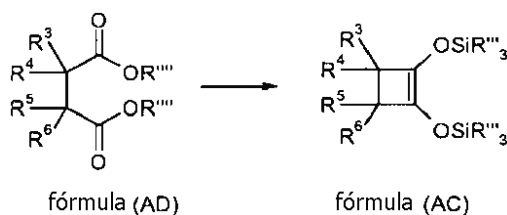
- 15 Adicionalmente, un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, se puede preparar mediante la transposición pinacolínica de un compuesto de fórmula (Z) o un compuesto de fórmula (AA), en la que X es metilo y R^m es alquilo de C₁-C₄ (preferiblemente metilo), en condiciones prácticas o ácidas de Lewis (véanse, por ejemplo, Eberhardt, U. et al., *Chem. Ber.* (1983), 116(1), 119-35, y Wheeler, T. N. documento US4283348). Las condiciones preferidas incluyen hacer reaccionar un compuesto de fórmula (Z) o (AA) con ácido trifluoroacético a temperatura ambiente.



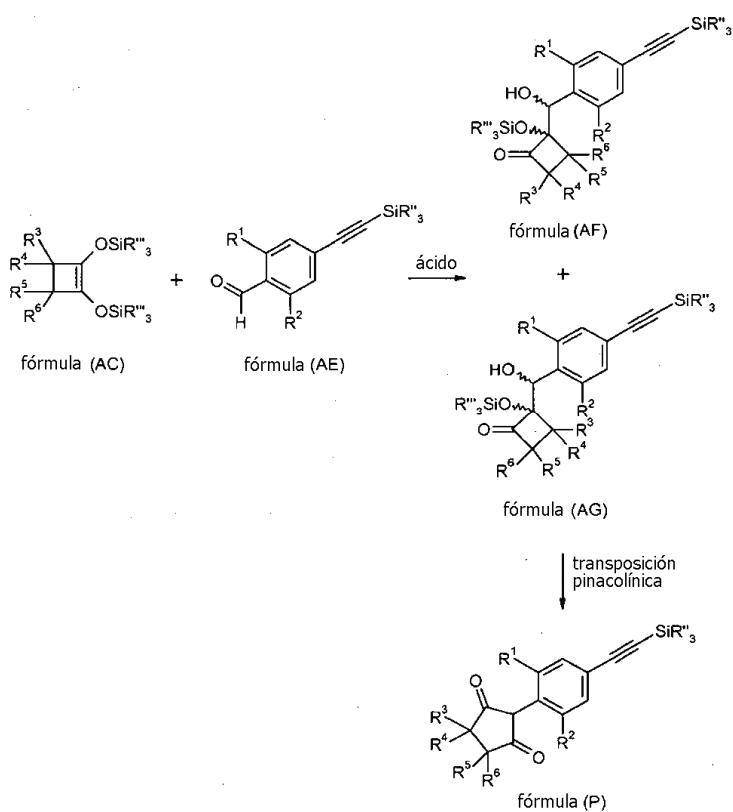
- 20 Un compuesto de fórmula (Z) y un compuesto de fórmula (AA), en la que X es metilo y R^m es alquilo de C₁-C₄ (preferiblemente metilo), se puede preparar tratando un compuesto de fórmula (AC) con un compuesto de fórmula (AB) en presencia de un ácido (tal como trifluoruro de boro, cloruro de titanio 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). Un compuesto de fórmula (AB), en la que X es metilo, es conocido o se puede preparar a partir de reactivos conocidos
- 25 usando métodos conocidos.



- 5 Los compuestos de fórmula (AC), en la que R''' es alquilo de C₁-C₄ (preferiblemente metilo), se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (AD), en la que R'''' es un grupo alquilo (preferiblemente metilo), en presencia de cloro tri-alquil C₁-C₄ sililo y un metal (preferiblemente sodio) en un disolvente adecuado (tal como tolueno o éter dietílico) a una temperatura entre 20°C y 150°C (véanse, 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).

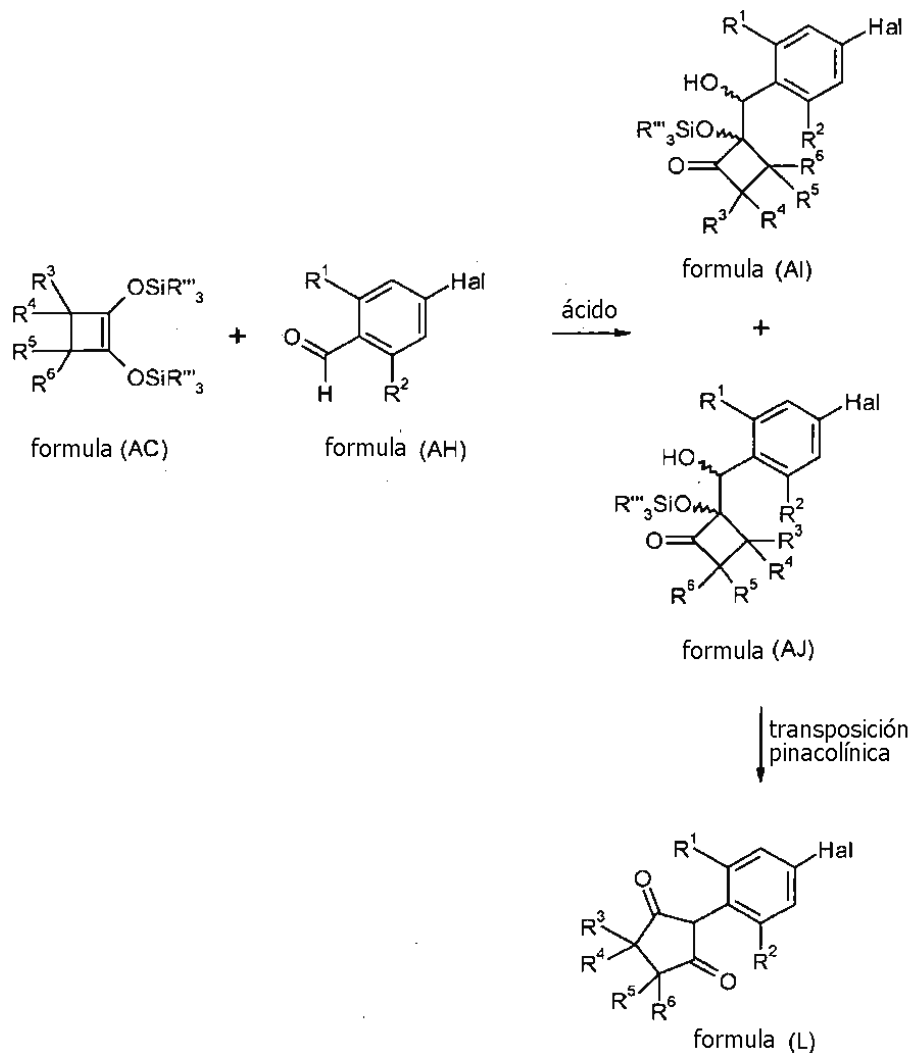


- 10 Los compuestos de fórmula (AD) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.
- De forma similar, los compuestos de fórmula (P) también se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (AC), en la que R''' es alquilo de C₁-C₄ (preferiblemente metilo), y compuestos de fórmula (AE), en la que R'' es alquilo de C₁-C₄ (preferiblemente metilo), usando procedimientos y condiciones similares descritos previamente. Los compuestos de fórmula (AE) son conocidos o se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.



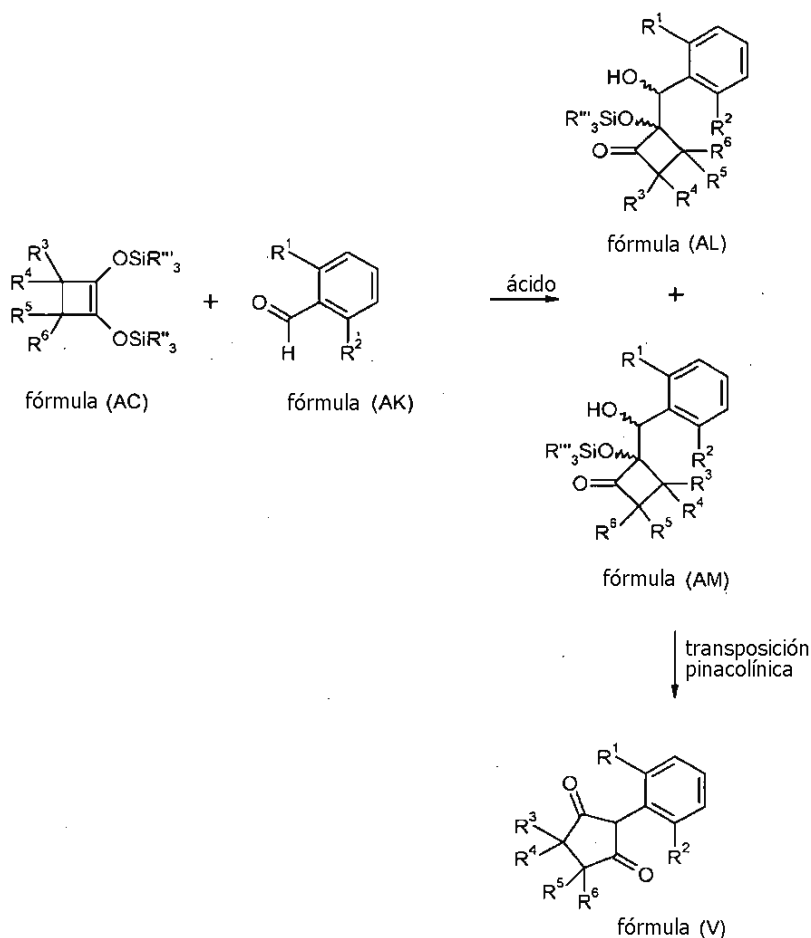
De forma similar, los compuestos de fórmula (L) también se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (AC), en la que R^{'''} es alquilo de C₁-C₄ (preferiblemente metilo), y compuestos halogenados de fórmula (AH), usando procedimientos y condiciones similares descritos previamente. Los compuestos de fórmula (AH) son conocidos o se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

5

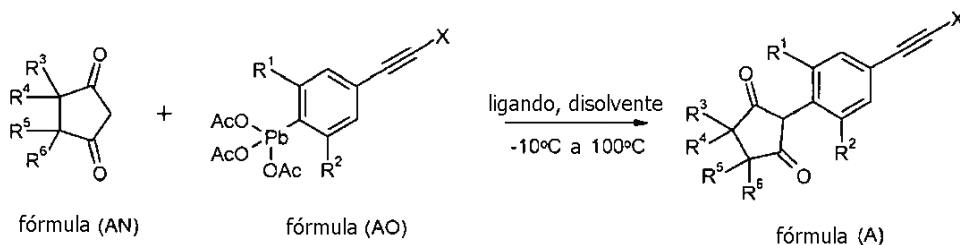


Adicionalmente, los compuestos de fórmula (V) también se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (AC), en la que R''' es alquilo de C_1 - C_4 (preferiblemente metilo), y compuestos de fórmula (AK), usando procedimientos y condiciones similares descritos previamente. Los compuestos de fórmula (V) son conocidos o se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

5

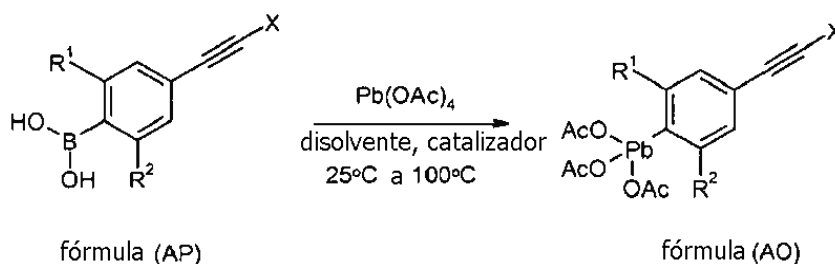


En un enfoque adicional, un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AN) con un tricarboxilato de arilplomo, en presencia de un ligando adecuado y en un disolvente adecuado. En la bibliografía se describen reacciones similares (véanse, por ejemplo, M. Muehlebach et al., documento WO08/071405; J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1990), 3, 715-20). Preferiblemente, el tricarboxilato de arilplomo es un triacetato de arilplomo de fórmula (AO). Preferiblemente, el ligando es un heterociclo que contiene nitrógeno tal como *N,N*-dimetilaminopiridina, 1,10-fenantrolina, piridina, bipyridina, o imidazol, y preferiblemente se usa uno a diez equivalentes de ligando con respecto a un compuesto de fórmula (AN). Lo más preferible, el ligando es *N,N*-dimetilaminopiridina. El disolvente es preferiblemente cloroformo, diclorometano o tolueno, lo más preferible cloroformo, o una mezcla de cloroformo y tolueno. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de -10°C a 100°C, lo más preferible a 40-90°C.

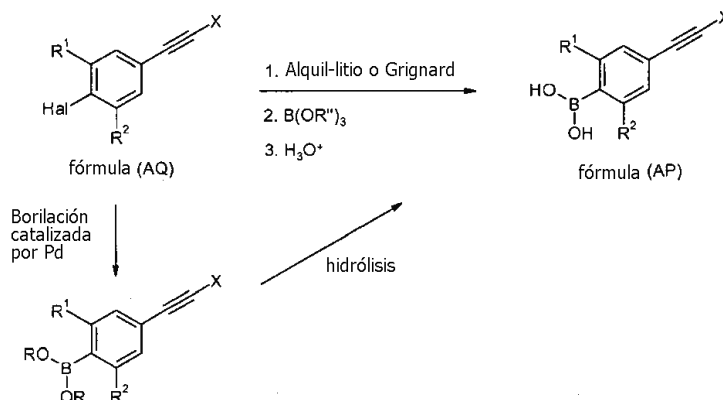


Los compuestos de fórmula (AN) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

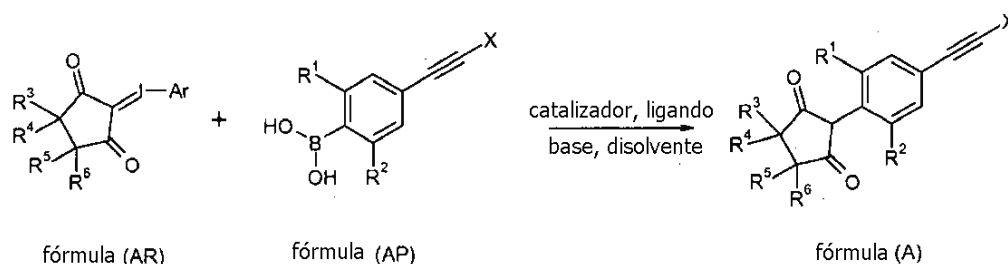
Un compuesto de fórmula (AO), en la que X es metilo, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (AP) mediante tratamiento con tetraacetato de plomo en un disolvente adecuado (por ejemplo cloroformo) a 25°C hasta 100°C (preferiblemente 25-50°C), y opcionalmente en presencia de un catalizador tal como diacetato de mercurio, según procedimientos descritos en la bibliografía (véanse, por ejemplo, K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet y J-P. Galy, Letters in Organic Chemistry, (2005), 2, 407-409; J. Morgan y J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; (1990), 3, 715-720).



Un ácido arilborónico de fórmula (AP), en la que X es metilo, se puede preparar a partir de un haluro de ácido de fórmula (AQ), en la que X es metilo y Hal es bromo o yodo, mediante métodos conocidos por ejemplo, W. Thompson y J. Gaudino, J. Org. Chem., (1984), 49, 5237-5243 y R. Hawkins et al., J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053-3059). De este modo, un haluro de arilo de fórmula (AQ) se puede tratar con un alquil litio o haluro de alquil magnesio a temperatura baja, y el reactivo de aril litio obtenido se deja reaccionar con un borato de trialquilo, B(ORⁿ)₃, preferiblemente borato de trimetilo, para dar un dialquilboronato de arilo que se puede hidrolizar hasta el ácido borónico deseado de fórmula (AP) en condiciones ácidas. Como alternativa, se puede lograr la misma transformación global de compuesto (AQ) al compuesto (AP) a través de una reacción de borilación catalizada por paladio en condiciones conocidas usando reactivos conocidos (véanse, por ejemplo, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, J. Org. Chem. (1995), 60, 7508-7501; y K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2007), 46, 5359-5363), seguido de la hidrólisis del éster de boronato intermedio.

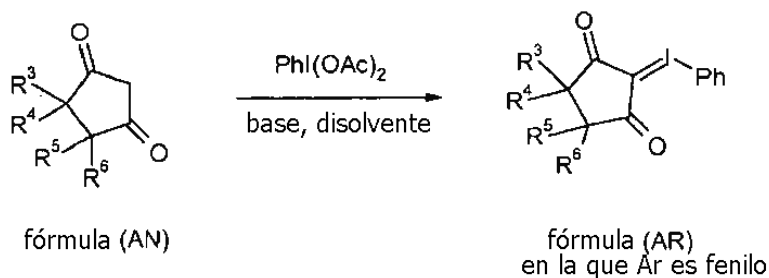


En un enfoque alternativo, un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (AR), en la que Ar es un resto arílico (preferiblemente fenilo), con un ácido arilborónico de fórmula (AP) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base adecuada, y opcionalmente en presencia de un ligando o aditivo adecuado, y en un disolvente adecuado.

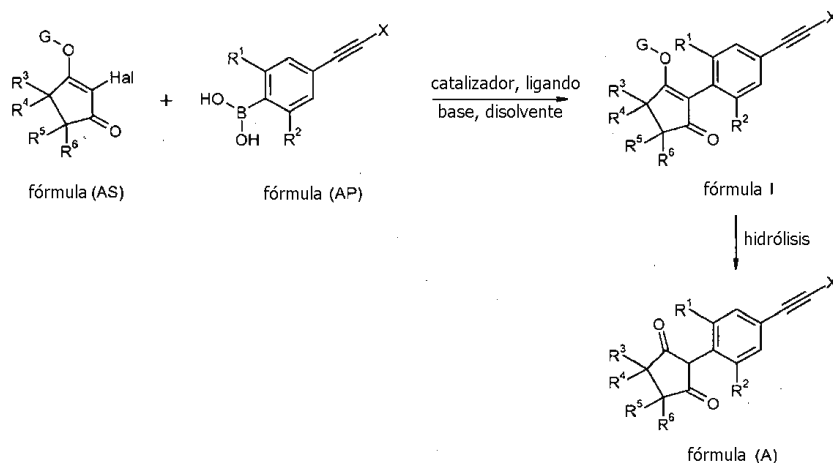


Los catalizadores de paladio adecuados incluyen, por ejemplo, dihaluros de paladio(II), acetato de paladio(II) y sulfato de paladio(II), y es preferiblemente acetato de paladio(II). Los ligandos adecuados incluyen trifenilfosfina, triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclohexilfosfina-2',6'-dimetoxibifenilo, 2-diciclohexilfosfina-2',4',6'-trisisopropil-bifenilo, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno y 1,2-bis(difenilfosfino)etano. La reacción también se puede llevar a cabo en presencia de otros aditivos, tales como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo bromuro de tetrabutilamonio. Las bases adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos, especialmente hidróxido de litio. Un disolvente adecuado es 1,2-dimetoxietano acuoso.

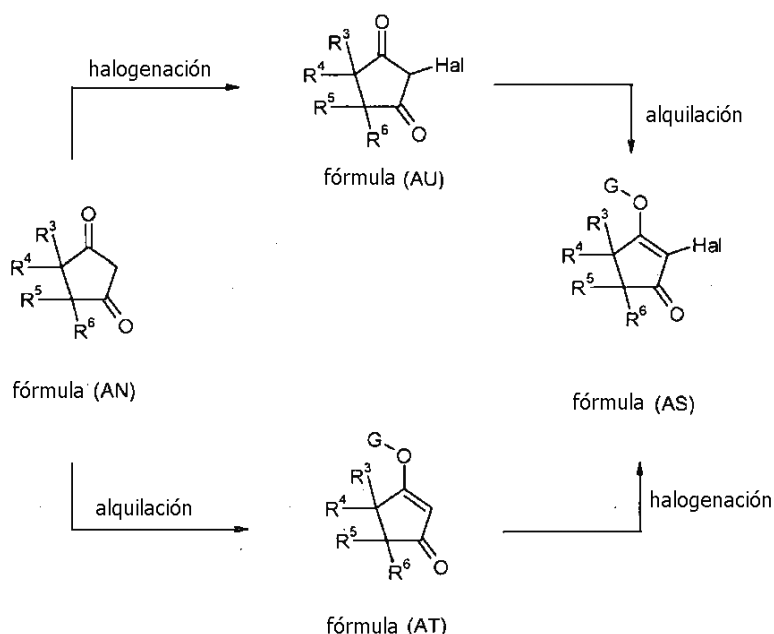
Un compuesto de fórmula (AR), en la que Ar es fenilo, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (AN) mediante tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente, tal como un (diacetoxi)yodobenceno o yodosilbenceno, y una base tal como carbonato de sodio acuoso, hidróxido de litio o hidróxido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



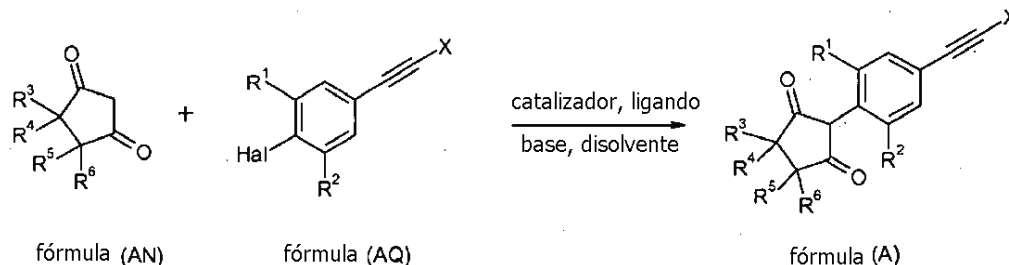
En un enfoque adicional, un compuesto de fórmula I (en la que X es metilo y G es preferiblemente metilo o etilo) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AS) (en la que G es preferiblemente alquilo de C₁₋₄, y Hal es un halógeno, preferiblemente bromo o yodo) con un ácido arilborónico de fórmula (AP) en presencia de un catalizador de paladio adecuado (por ejemplo 0,001-50% de acetato de paladio(II) con respecto al compuesto (AS)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (AS)) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo 0,001-50% de (2-diciclohexilfosfino)-2',6'-dimetoxibifenilo con respecto al compuesto (AS)), y en un disolvente adecuado (por ejemplo tolueno), preferiblemente entre 25°C y 200°C. En la bibliografía se conocen acoplamientos similares (véase, por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990). Un compuesto de fórmula I se puede convertir en un compuesto de fórmula (A) mediante hidrólisis en condiciones conocidas.



Un compuesto de fórmula (AS) se puede preparar halogenando un compuesto de fórmula (AN), seguido de la reacción del haluro resultante de fórmula (AU) con un haluro de alquilo de C₁₋₄ u ortoformiato de tri-alquilo de C₁₋₄ en condiciones conocidas, por ejemplo mediante los procedimientos de R. Shepherd y A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153-2155) e Y.-L. Lin et al. (Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690). Como alternativa, un compuesto de fórmula (AS) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AN) con un haluro de alquilo de C₁₋₄ o un ortoformiato de tri-alquilo de C₁₋₄, y halogenando el éter enólico resultante de fórmula (AT) en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).

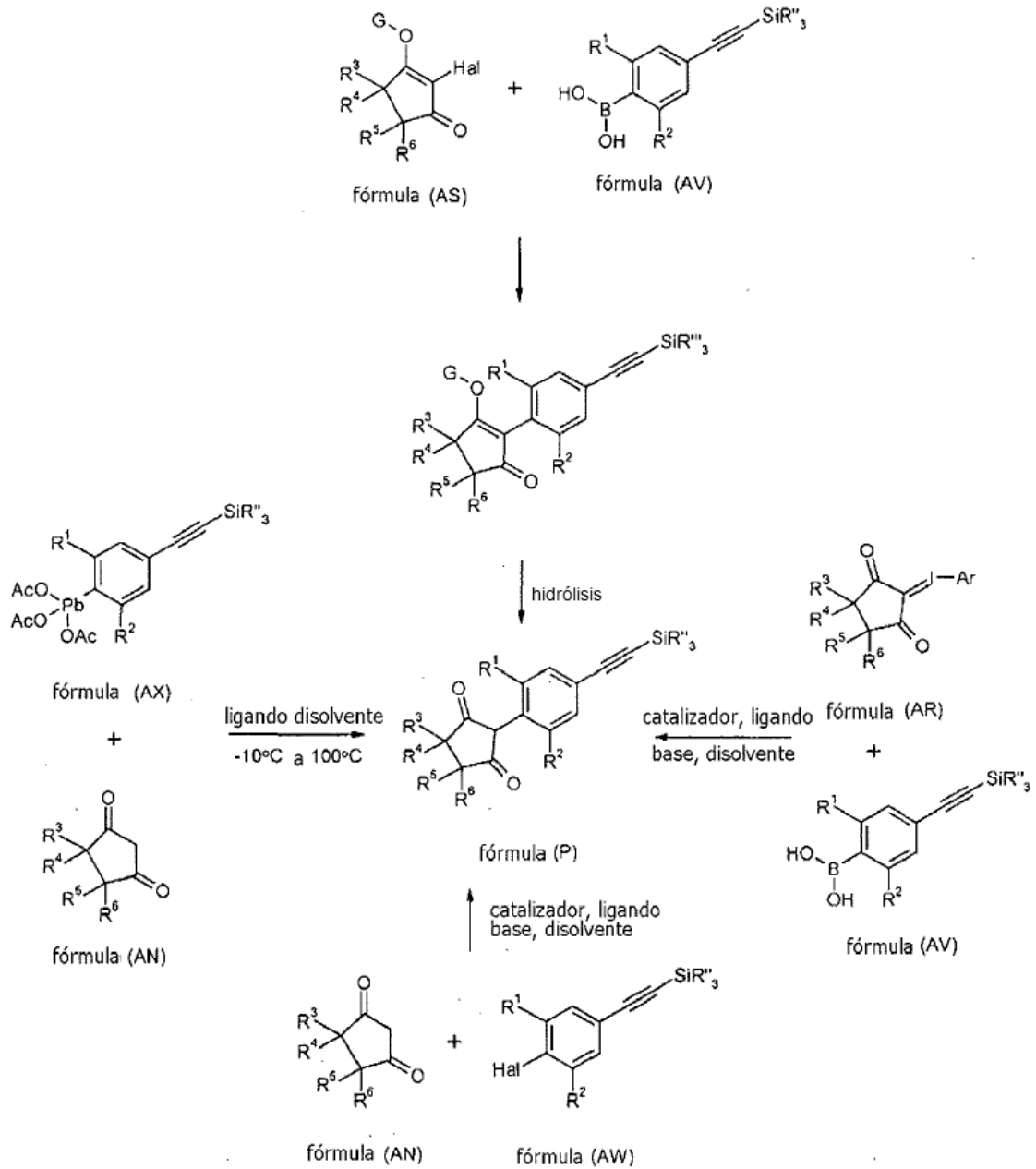


- 5 En un enfoque adicional, un compuesto de fórmula (AN), en la que X es metilo, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (Y) con un compuesto de fórmula (AQ) en presencia de un catalizador de paladio adecuado (por ejemplo 0,001-50% de acetato de paladio(II) con respecto al compuesto (AN)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (AN)) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo 0,001-50% de (2-diciclohexilfosfino)-2',4',6'-triisopropilbifenilo con respecto al compuesto (AN)), y en un disolvente adecuado (por ejemplo dioxano), preferiblemente entre 25°C y 200°C y opcionalmente con calentamiento por microondas.

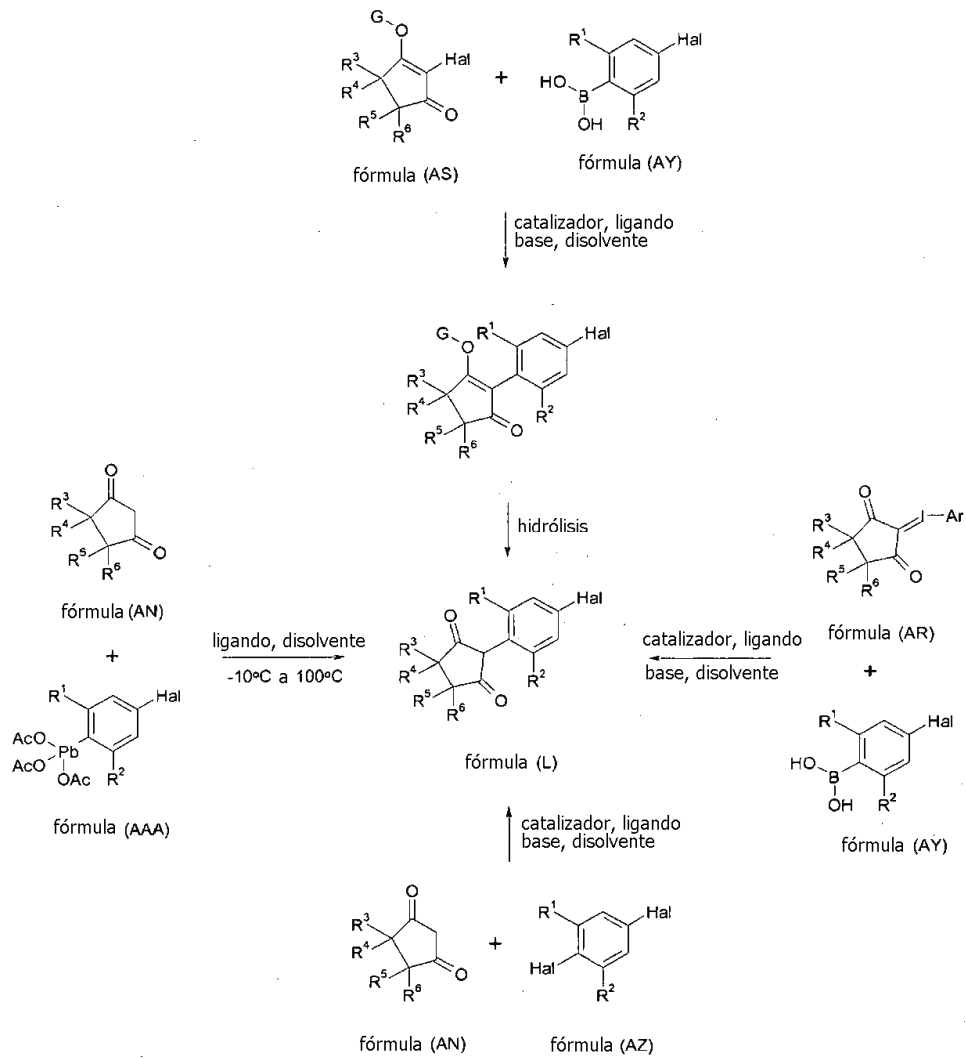


- 10 En la bibliografía se conocen acoplamientos similares (véanse, por ejemplo, S. Buchwald et al., J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong et al. documento WO 2005/000233). Como alternativa, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AN) con un compuesto de fórmula (AQ) 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 cesio con respecto al compuesto (AN)) y preferiblemente 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 dimetilsulfóxido), preferiblemente entre 25°C y 200°C.
- 15 En la bibliografía se conocen acoplamientos similares (véanse, por ejemplo, Y. Jiang et al., Synlett, (2005), 18, 2731-2734, y X. Xie et al., Organic Letters (2005), 7(21), 4693-4695).

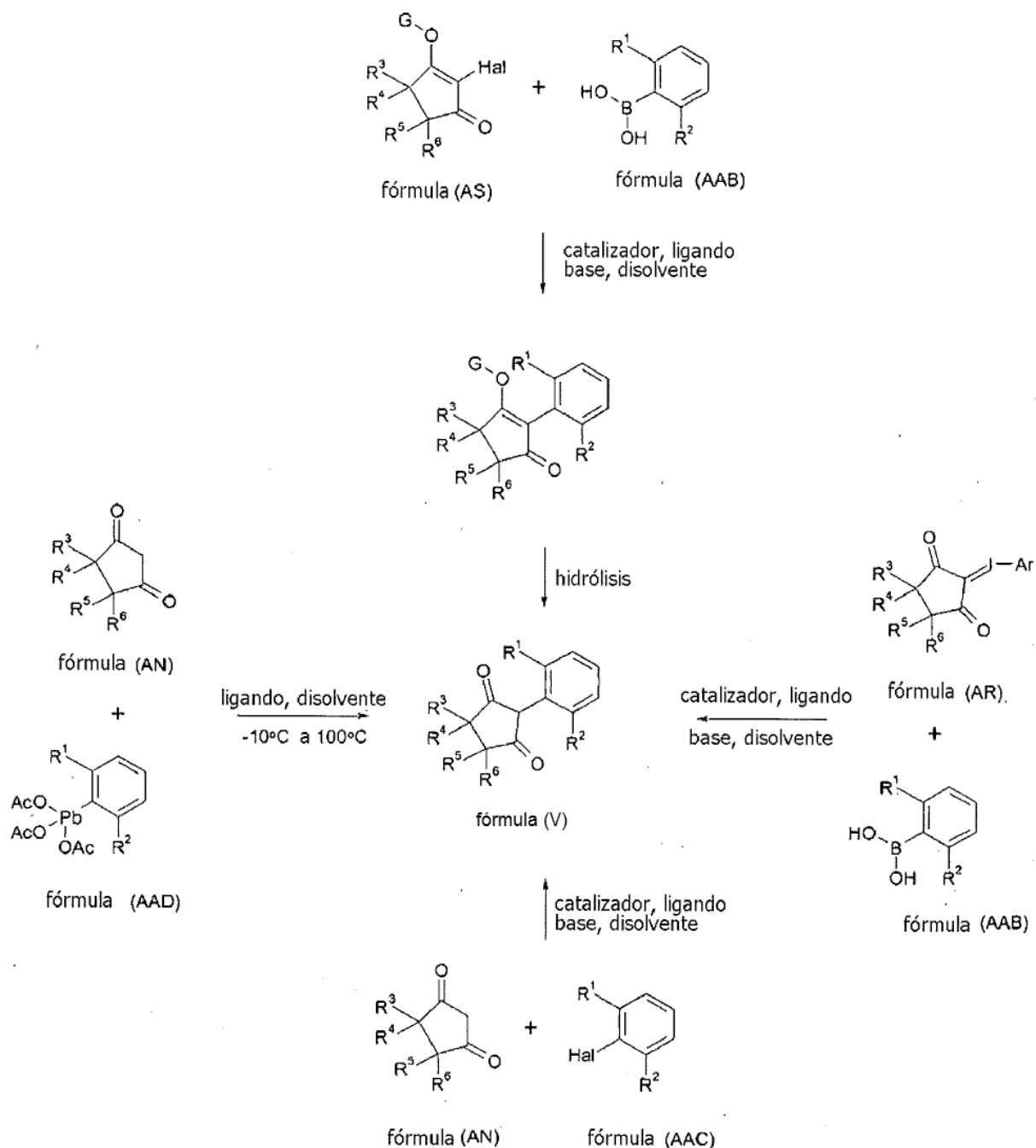
- 20 De forma similar, un compuesto de fórmula (P) también se puede preparar usando métodos similares descritos previamente, partiendo de los compuestos (AV), (AW) y (AX), que son conocidos o que se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.



De forma similar, un compuesto de fórmula (L) también se puede preparar usando métodos similares descritos previamente, partiendo de los compuestos (AY), (AZ) y (AAA), que son conocidos o que se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

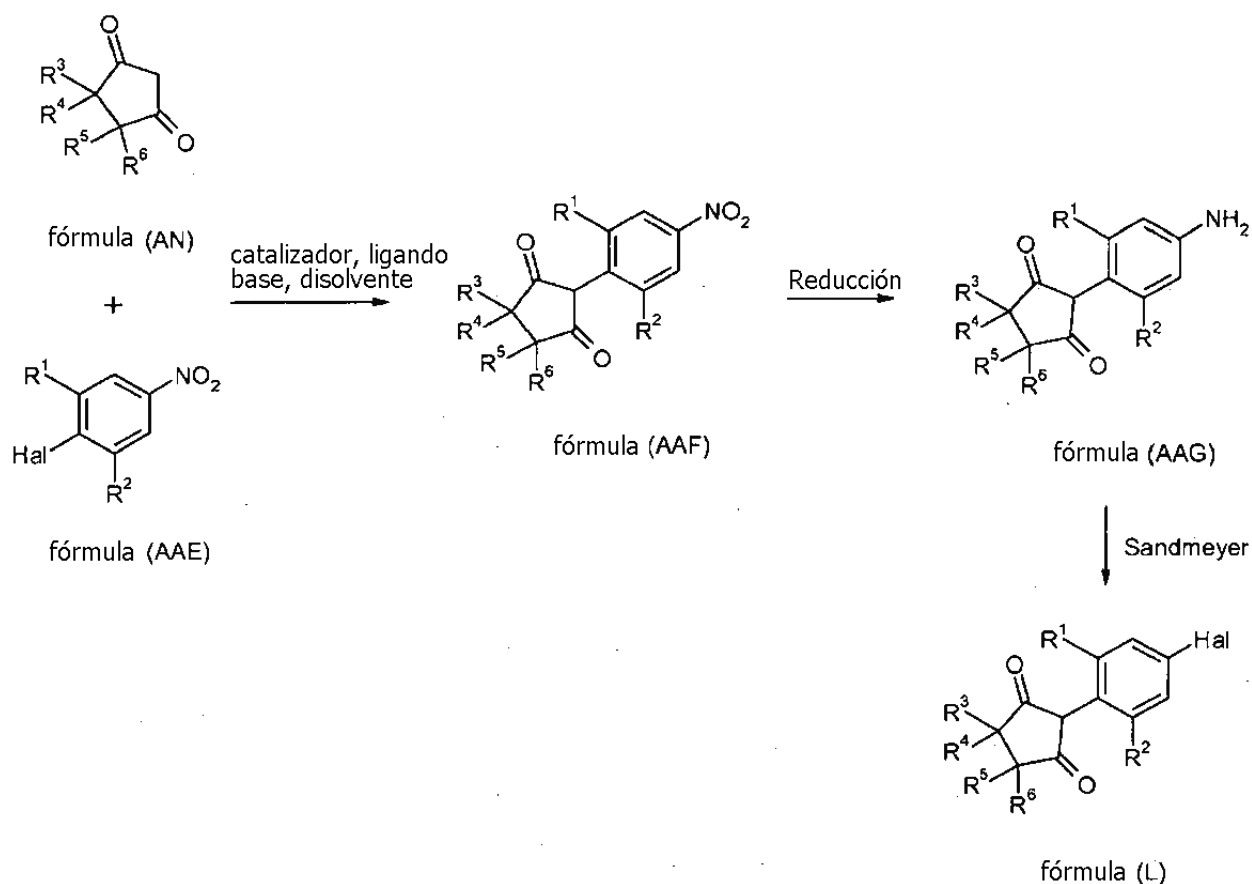


Adicionalmente, un compuesto de fórmula (V) también se puede preparar usando métodos similares descritos previamente, partiendo de los compuestos (AAB), (AAC) y (AAD), que son conocidos o que se pueden preparar a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

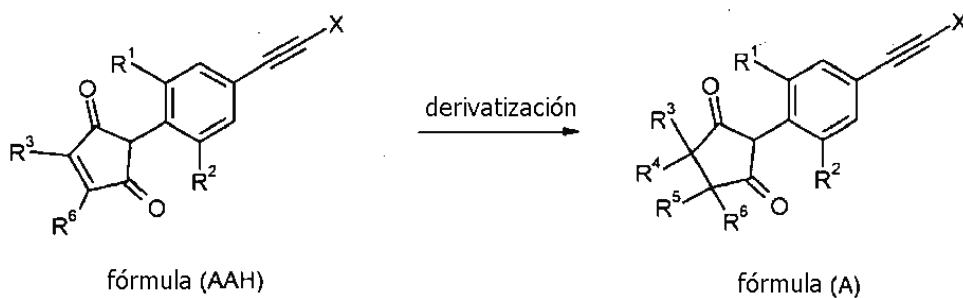


Además, un compuesto de fórmula (L) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AN) con un halonitrobenzeno de fórmula (AAE) (en condiciones similares a las descritas para acoplar un compuesto de fórmula (AN) y un compuesto de fórmula (AQ) para producir un compuesto de fórmula (AAF)), para producir un compuesto de fórmula (AJ) que entonces se reduce en condiciones estándar (para un ejemplo similar, véase T. N. Wheeler, documento CA1113959). La anilina (AAG) se convierte entonces en el haluro de arilo (L) en condiciones de Sandmeyer (para un ejemplo similar, véase T. N. Wheeler, documento CA1113959).

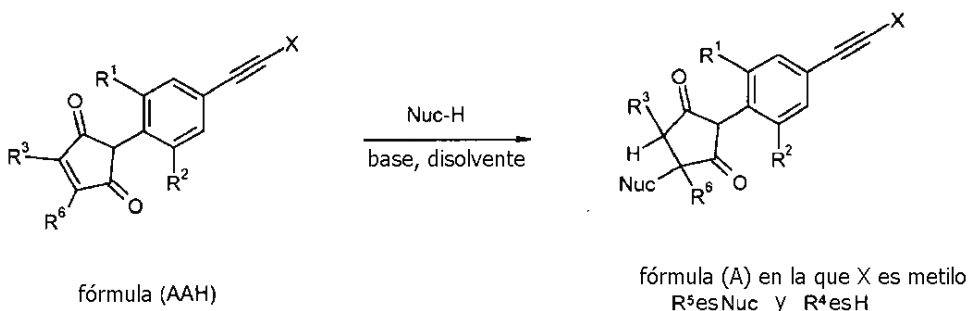
5



5 En un enfoque adicional, un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, se puede preparar mediante derivatización de un compuesto de fórmula (AAH), que es un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo, G es hidrógeno y R^4 y R^5 forman juntos un enlace. Los compuestos de fórmula (AAH) son dionas cíclicas α, β -insaturadas y sufren reacciones en presencia de reactivos conocidos por efectuar transformaciones de cetonas α, β -insaturadas para dar compuestos adicionales de fórmula (A).



10 Por ejemplo, un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, se puede hacer reaccionar con un nucleófilo adecuado, Nuc-H, opcionalmente en presencia de una base adecuada y un disolvente adecuado, para dar compuestos de fórmula (A), en la que X es metilo y R^5 es el grupo Nuc que resulta del ataque nucleofílico, y R^4 es hidrógeno.

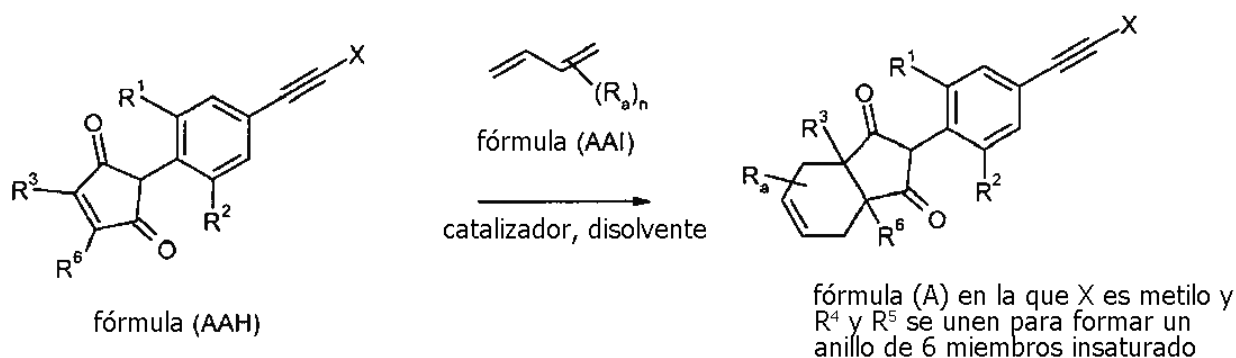


Los nucleófilos adecuados, Nuc-H, incluyen, pero no se limitan a, alquil C₁-C₆ tioles opcionalmente sustituidos, ariltioles opcionalmente sustituidos, heteroariltioles opcionalmente sustituidos, alquil C₁-C₆ alcoholes opcionalmente sustituidos, y alcoholes cíclicos de C₃-C₇ opcionalmente sustituidos (incluyendo alcoholes alicíclicos de C₃-C₆, alcoholes heterocíclicos de 4-6 miembros, fenoles y alcoholes heteroaromáticos).

- 5 Un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, también participará en reacciones de cicloadición en condiciones adecuadas para dar compuestos adicionales de fórmula (A).

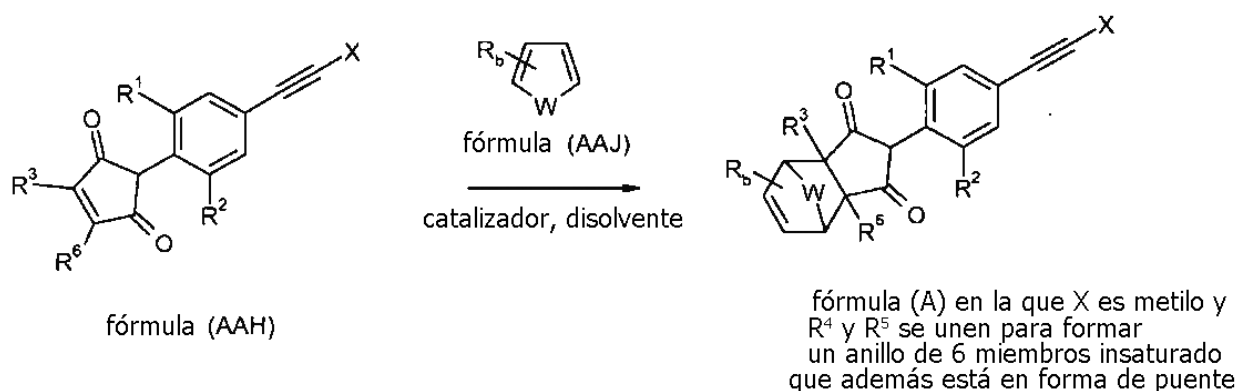
Por ejemplo, un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, se puede hacer reaccionar con un 1,3-dieno adecuado de fórmula (AAI), en la que R_a representa un sustituyente adecuado (tal como alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄ o trialkil C₁-C₄-sililoxi), y n es 0, 1 o 2, en condiciones adecuadas para dar un compuesto de fórmula (A) en la que R⁴ y R⁵, junto con los átomos a los que están unidos, forman un anillo de seis miembros insaturado.

10



Los 1,3-dienos adecuados incluyen 1,3-butadieno (o un equivalente, por ejemplo 1,1-dióxido de 2,5-dihidrotiofeno), y 1,3-butadienos sustituidos. De forma similar, un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, también se puede hacer reaccionar con dienos cíclicos de fórmula (AAJ) tales como ciclopentadieno (W es -CH₂- y R_b es hidrógeno), ciclopentadienos sustituidos, ciclohexa-1,3-dieno (W es -CH₂-CH₂- y R_b es hidrógeno), ciclopentadienos sustituidos, furano (W es oxígeno y R_b es hidrógeno), y furanos sustituidos.

15



Los expertos en la técnica apreciarán que los dienos cíclicos de fórmula (AAJ) que poseen una amplia variedad de sustituyentes R_b sufrirán reacciones de cicloadición con un compuesto de fórmula (AAH) para dar nuevos compuestos de fórmula (A), en condiciones apropiadas (por ejemplo, en presencia o ausencia de catalizadores de ácido de Lewis, tales como cloruro de aluminio, cloruro de bismuto(III), trifluorometanosulfonato de bismuto(III), trifluoruro de boro, cloruro de cerio(III), trifluorometanosulfonato de cobre(I), cloruro de dietilaluminio, cloruro de hafnio(IV), cloruro de hierro(III), perclorato de litio, trifluorometanosulfonato de litio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio, trifluorometanosulfonato de escandio(III), cloruro de estaño(IV), cloruro de titanio(IV), isopropóxido de titanio(IV), trimetilaluminio, N-trimetilsilil-bis(trifluorometanosulfonyl)imida, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de iterbio(III), yoduro de cinc y cloruro de circonio(IV), y en presencia o ausencia de disolventes tales como cloroformo, diclorometano, éter dietílico, etanol, metanol, alcanos perfluorados tales como perfluorohexano, tolueno, agua, y líquidos iónicos tales como tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, y a presión atmosférica normal o en condiciones de alta presión), como se describe, por ejemplo, por G. Silvero et al., *Tetrahedron* (2005), 61, 7105-7111; I. Hemeon et al., *Synlett*, (2002), 11, 1815-1818; S. Otto y J. Engberts, *Pure Appl. Chem.* (2000), 72 (7), 1365-1372; R. Breslow, *Acc. Chem. Res.*, (1991), 24 (6), 159-164; K. Hara et al., *Org. Lett.*, (2005), 7 (25), 5621-5623; J. Augé et al., *Synlett*, (2000), 6, 877-879; B. Garrigues y A. Oussaid, *J. Organometallic Chem.*, (1989), 585, 253-255; B. Mathieu y L. Ghosez,

20

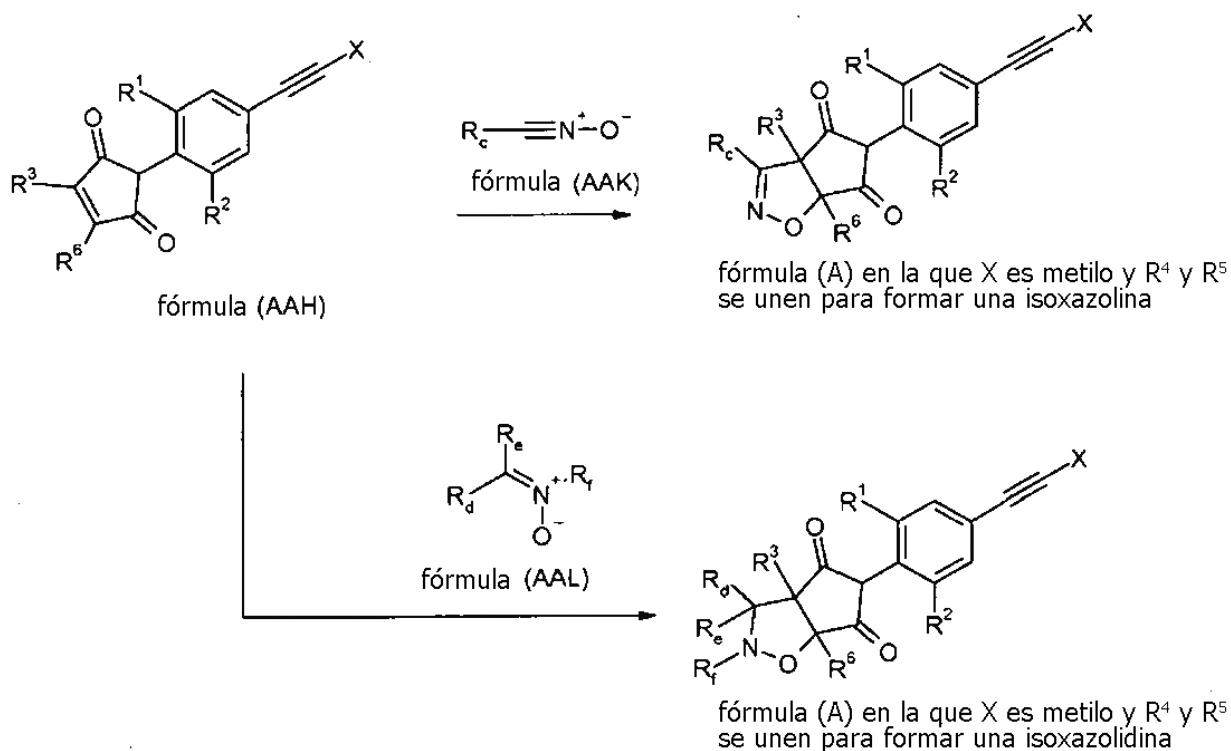
25

30

5 Tetrahedron Lett., (1997), 38 (31), 5497-5500; M. Ordoñez et al., Tetrahedron Asymmetry, (1996), 7 (9), 2675-2686; S. Kobayashi et al., Tetrahedron Lett., (1993), 34 (23), 3755-3758; C. Cativiela et al., U. Pindur et al., Chem. Rev., (1993), 93, 741-761; Tetrahedron, (1992), 48 (31), 6467-6476; J. Aube et al., J. Am. Chem. Soc., (1992), 114, 5466-5467; S. Danishefsky y M. Bednarski, Tetrahedron Lett., (1985), 26 (21), 2507-2508 y referencias allí; Q. Chu, W. Zhang y D. Curran, Tetrahedron Lett., (2006), 47, 9287-9290; K. Ishihara and K. Nakano, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127 (30), 10504-10505; and A. Northrup y D. MacMillan, (2002), J. Am. Chem. Soc., 124 (11), 2458-2460).

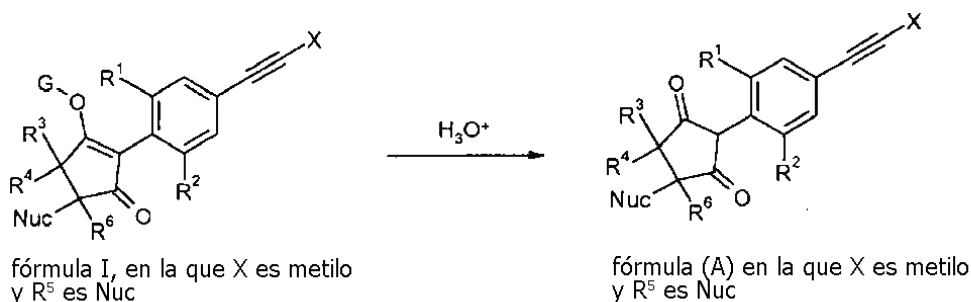
10 La reacción de los compuestos de fórmula (AAH) con compuestos de fórmula (AAI) o con compuestos de fórmula (AAJ) proporciona compuestos de fórmula (A) en la que R^4 y R^5 se unen para formar un anillo insaturado. Tales compuestos son alquenos, que pueden sufrir reacciones típicas de alquenos (por ejemplo reducción, halogenación o acoplamiento cruzado) para producir compuestos adicionales de fórmula (A).

15 Un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, también puede actuar como un dipolarófilo, y por lo tanto sufrirá un intervalo de reacciones de cicloadición 3+2 con reactivos dipolares adecuados en condiciones adecuadas. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (AAH) puede reaccionar con un óxido de nitrilo de fórmula (AAK), en la que R_c es un sustituyente adecuado (por ejemplo alquilo de C_1 - C_4 o arilo), o con una nitrona de fórmula (AAL), en la que R_e , R_f y R_g son sustituyentes adecuados (por ejemplo hidrógeno o alquilo de C_1 - C_4), en condiciones apropiadas para dar compuestos adicionales de fórmula (A), en la que R^4 y R^5 , junto con los átomos a los que están unidos, forman respectivamente un anillo de isoxazolina o isoxazolidina.

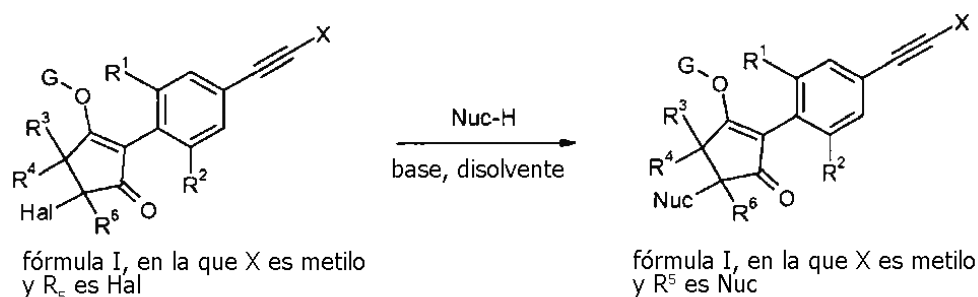


20 Las condiciones adecuadas para efectuar cicloadiciones 3+2 se describen, por ejemplo, por L. Deng e Y. Hu, Synth. Commun. (2007), 37, 157-163; E. Kantorowski et al., J. Org. Chem., (1998), 63, 5272-5274; y por V. Jäger e I. Müller, Tetrahedron (1985), 41 (17), 3519-3528.

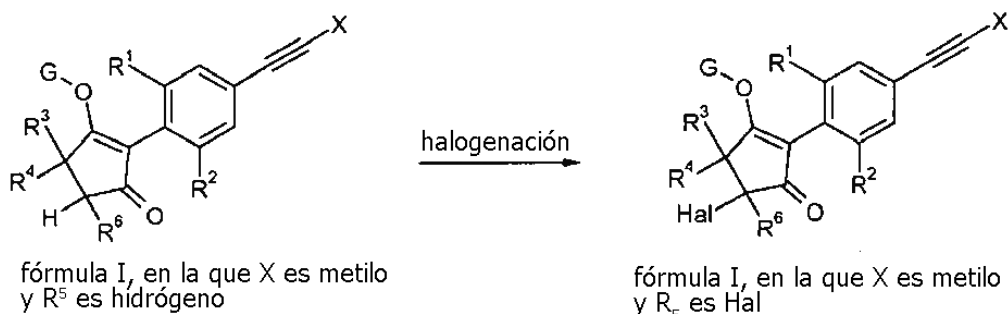
En un enfoque adicional, un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo y R^5 es Nuc (y Nuc es como se define previamente), se puede preparar mediante la hidrólisis de un compuesto de fórmula I, en la que G es alquilo de C_1 - C_4 , en condiciones ácidas.



5 Un compuesto de fórmula I (en la que X es metilo, G es alquilo de C₁-C₄ y R⁵ es Nuc) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula I (en la que X es metilo, R⁵ es Hal, y Hal es cloro, bromo o yodo), mediante tratamiento con un nucleófilo, Nuc-H, opcionalmente en presencia de una base adecuada y en un disolvente adecuado. Las condiciones adecuadas para efectuar las reacciones de sustitución nucleófila se describen, por ejemplo, por J. March, *Advanced Organic Chemistry Tercera Edición*, ed J. Wiley and Sons, 1985.

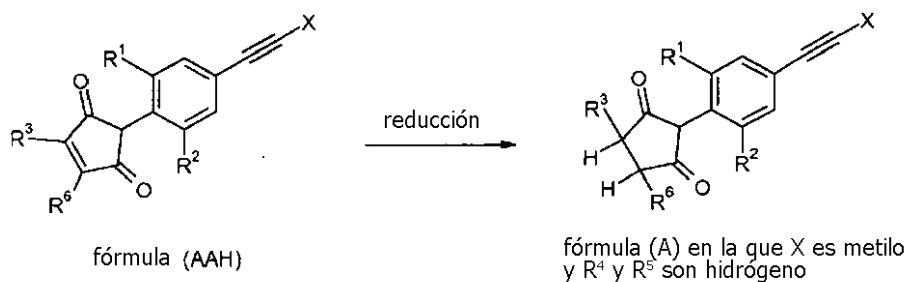


Un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y R⁵ es Hal, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y R⁵ es hidrógeno, mediante halogenación.

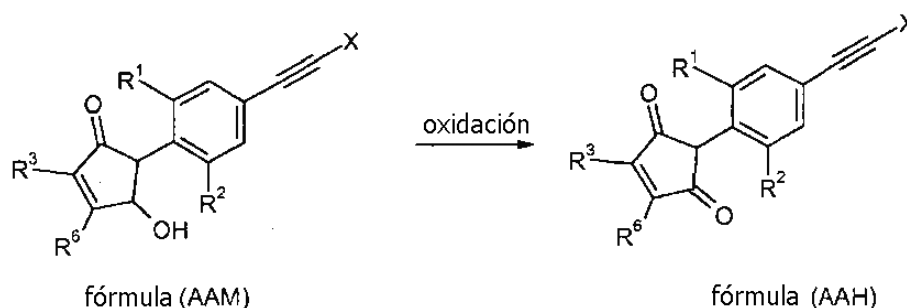


10 Por ejemplo, un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo, Hal es cloro y G es alquilo de C₁-C₄, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y R⁵ es hidrógeno, con cloruro de cobre (II) y cloruro de litio según el procedimiento de E. Kosower et al., *J. Org. Chem.*, (1963), 28, 630. Como alternativa, un compuesto de fórmula (AM), en la que X es metilo, Hal es bromo y G es alquilo de C₁-C₄, se puede preparar tratando un compuesto de fórmula I, en la que R⁵ es hidrógeno, con trifluorometanosulfonato de dibutilborilo y *N*-bromosuccinimida, mediante métodos similares a los descritos por P. Page et al., *Tetrahedron* (1995), 51 (4), 1285-1294).

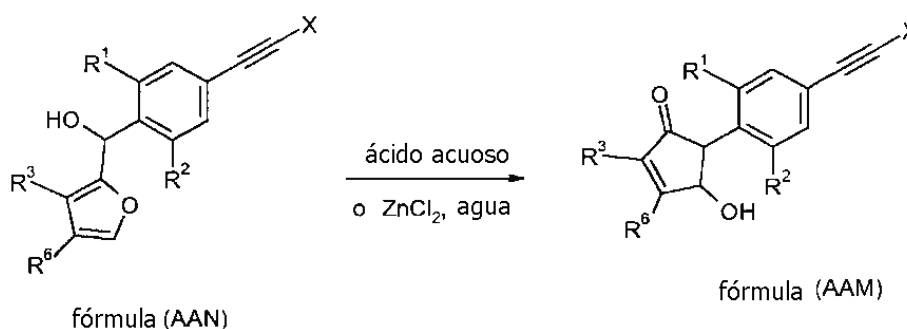
15 Como alternativa, un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo y R⁴ y R⁵ son hidrógeno, se puede preparar mediante reducción de un compuesto de fórmula (AAH) en condiciones que son compatibles con el sustrato, por ejemplo en presencia de borohidruro de sodio y cloruro cuproso, como se describe por M. Narisada, I. Horibe, F. Watanabe y K. Takeda, *Journal of Organic Chemistry* (1989), 54(22), 5308-13.



Un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, se puede preparar oxidando un compuesto de fórmula (AAM) en un disolvente adecuado tal como tolueno, acetona, cloroformo, diclorometano o 1,4-dioxano. Para efectuar esta transformación, es adecuado un amplio intervalo de oxidantes, incluyendo oxidantes inorgánicos tales como trióxido de cromo, dicromato de piridinio, dióxido de manganeso y alcóxidos de aluminio tales como isopropóxido de aluminio, así como oxidantes orgánicos tales como 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona, y oxidantes de yodo hipervalente tales como 1,1,1,-tris(acetiloxi)-1,1-dihidro-1,2-benzodioxol-3-(1H)-ona (peryodinato de Dess-Martin). Los procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, por K. Saito y H. Yamachika, documento US4371711 y por G. Piancatelli et al., *Tetrahedron* (1978), 34, 2775. Se prefiere el uso de trióxido de cromo en una mezcla de ácido sulfúrico y acetona (reactivo de Jones).

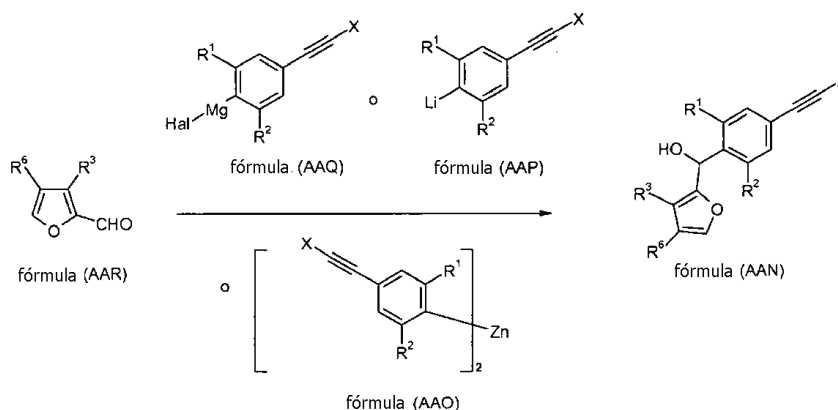


Un compuesto de fórmula (AAM), en la que X es metilo, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (AAN) mediante tratamiento con un catalizador ácido adecuado en presencia de agua y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado.



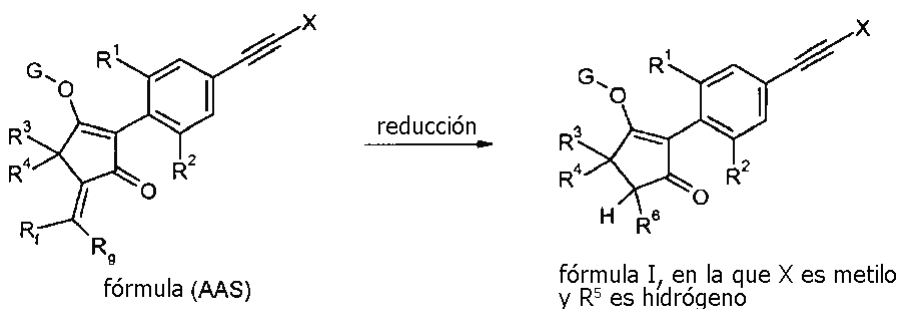
Por ejemplo, un compuesto de fórmula (AAN), en la que X es metilo, se puede convertir en un compuesto de fórmula (AAM) en presencia de una disolución acuosa de un ácido tal como ácido fosfórico o ácido polifosfórico en condiciones como se describen, por ejemplo, por K. Saito y H. Yamachika, documento US4371711. Como alternativa, un compuesto de fórmula (AAM), en la que X es metilo, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (AAN) mediante transposición en presencia de un catalizador de ácido de Lewis tal como cloruro de cinc según el procedimiento de G. Piancatelli et al., *Tetrahedron*, (1978), 34, 2775.

Un compuesto de fórmula (AAN), en la que X es metilo, se puede preparar mediante la adición de un reactivo organometálico adecuado tal como un haluro de arilmagnesio de fórmula (AAQ), en la que X es metilo y Hal es un haluro tal como cloruro, bromuro o yoduro, o un reactivo de aril-litio de fórmula (AAP) o un reactivo de diarilcinc de fórmula (AAO) a un furan-2-carboxaldehído de fórmula (AAR) según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, G. Panda et al., *Tetrahedron Lett.*, (2005), 46, 3097).

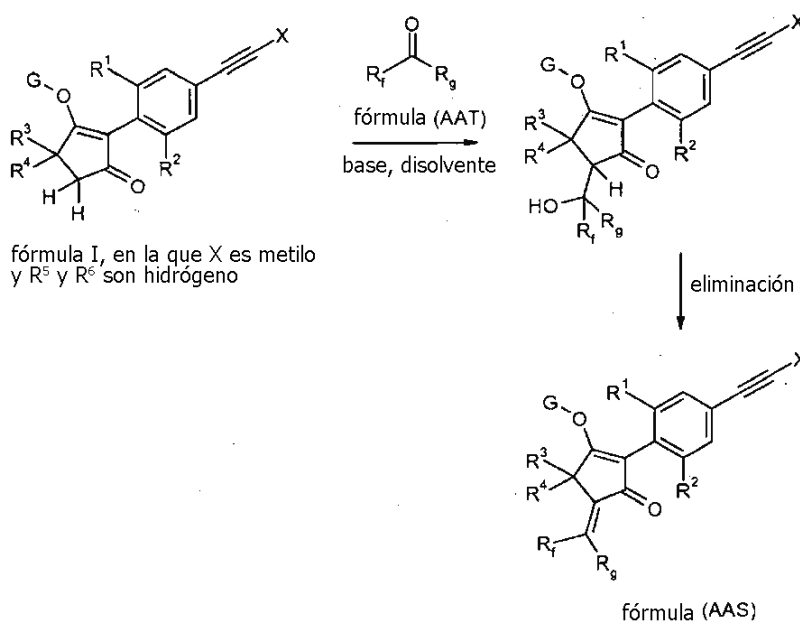


Los reactivos organometálicos de fórmula (AAQ), fórmula (AAP) y fórmula (AAO), en las que X es metilo, se pueden obtener mediante métodos conocidos a partir de un compuesto de fórmula (AQ).

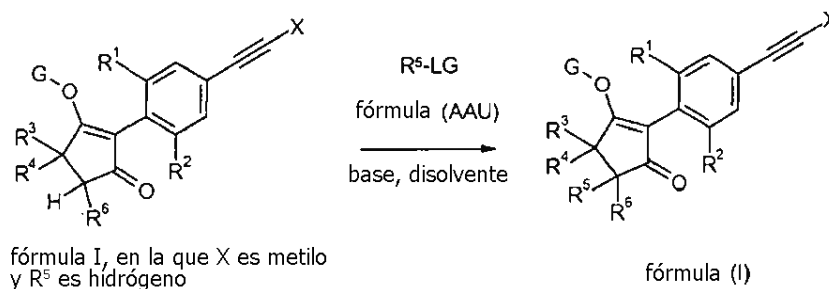
- 5 Adicionalmente, un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y R⁵ es hidrógeno, se puede preparar mediante la reducción de un compuesto de fórmula (AAS), en la que R_f y R_g son sustituyentes adecuados, en condiciones similares a las descritas para convertir un compuesto de fórmula (AAH) en un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo y R⁴ y R⁵ son hidrógeno.



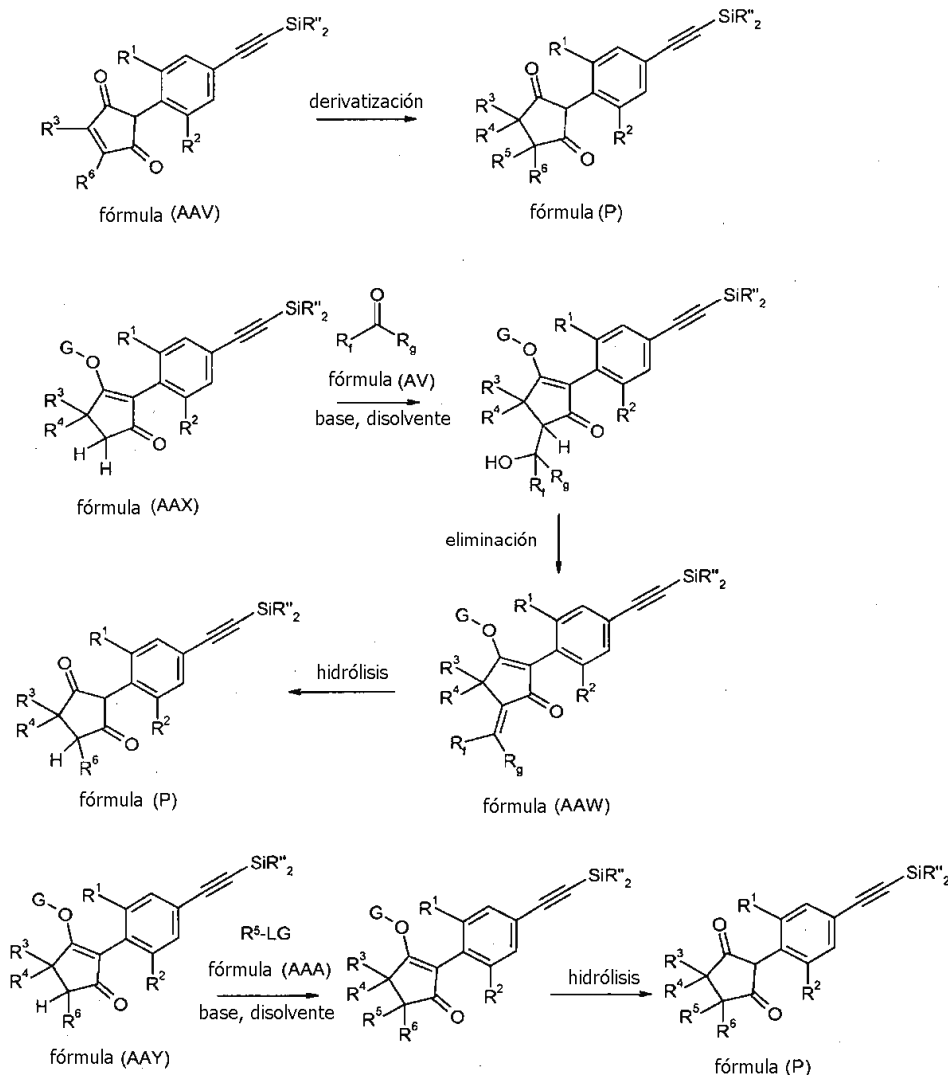
- 10 Un compuesto de fórmula (AAS), en la que X es metilo, se puede preparar, por ejemplo, a partir de un compuesto de fórmula I (en la que X es metilo, R⁵ y R⁶ son hidrógeno y G es preferiblemente metilo) y un compuesto de fórmula (AAT), en condiciones básicas, seguido de eliminación. Las bases adecuadas incluyen diisopropilamido de litio, hexametildisilazida de sodio, *tert*-butóxido de potasio, y la reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano) a una temperatura entre -80°C y 30°C (véanse, por ejemplo, Drege, E. et al. Tetrahedron Letters (2005), 46(42), 7263-7266 y Drege, E. et al., Eur. J. Org. Chem. (2006), (21), 4825-4840). Los compuestos de fórmula (AAT) son compuestos conocidos, o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos usando métodos conocidos.



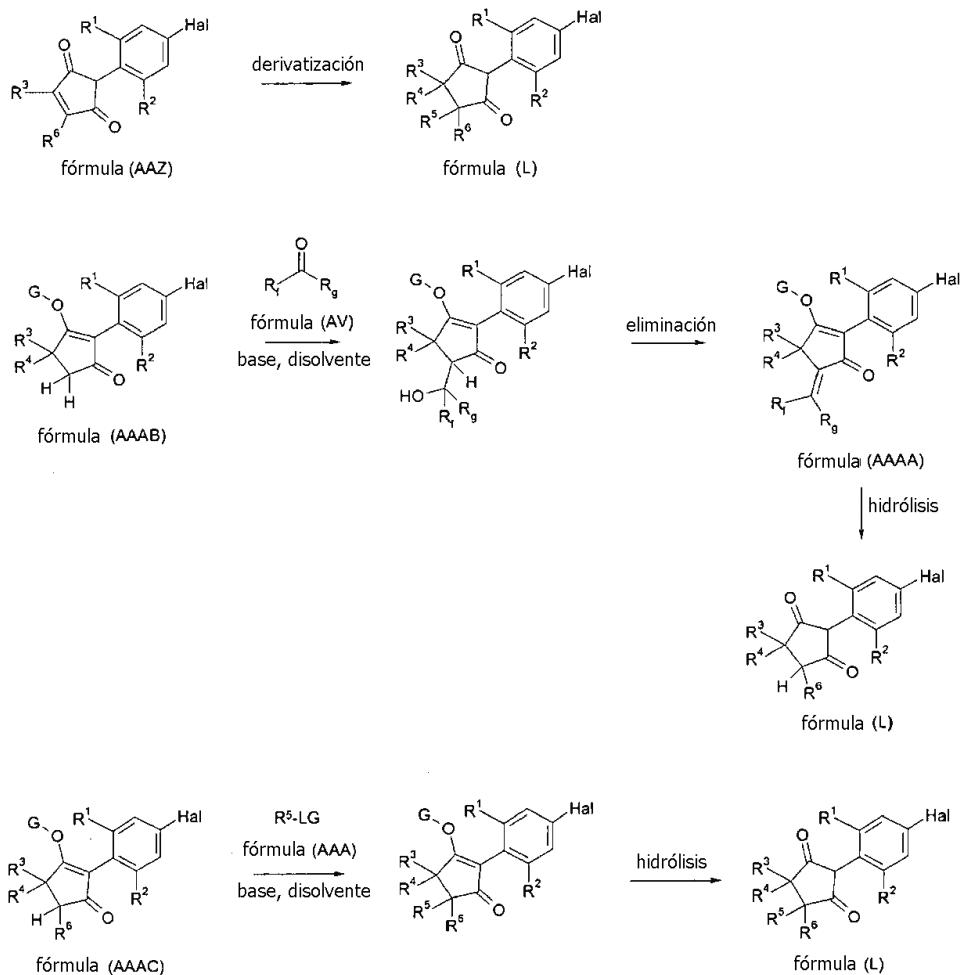
Además, un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo, se puede obtener haciendo reaccionar compuestos de fórmula I (en la que X es metilo, R⁵ es hidrógeno y G es preferiblemente metilo) con compuestos de fórmula (AAU), en la que LG es un grupo saliente tal como halógeno (preferiblemente yoduro o bromuro) o un alcohol activado (preferiblemente mesilato, tosilato o triflato) en condiciones básicas. Las bases adecuadas incluyen diisopropilamido de litio, hexametildisilazida de sodio, *tert*-butóxido de potasio, y la reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano) a una temperatura entre -80°C y 30°C. Se describen reacciones similares por Gulias, M. et al. Org. Lett. (2003), 5(11), 1975-1977. Los compuestos de fórmula (AAU) son compuestos conocidos, o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos usando reactivos conocidos.



Usando química similar, un compuesto de fórmula (P) se puede preparar mediante la derivatización de un compuesto de fórmula (AAV), un compuesto de fórmula (AAX) o un compuesto de fórmula (AAY). Los compuestos de fórmula (AAV), (AAX) y (AAY) se pueden preparar mediante rutas análogas a las descritas previamente.

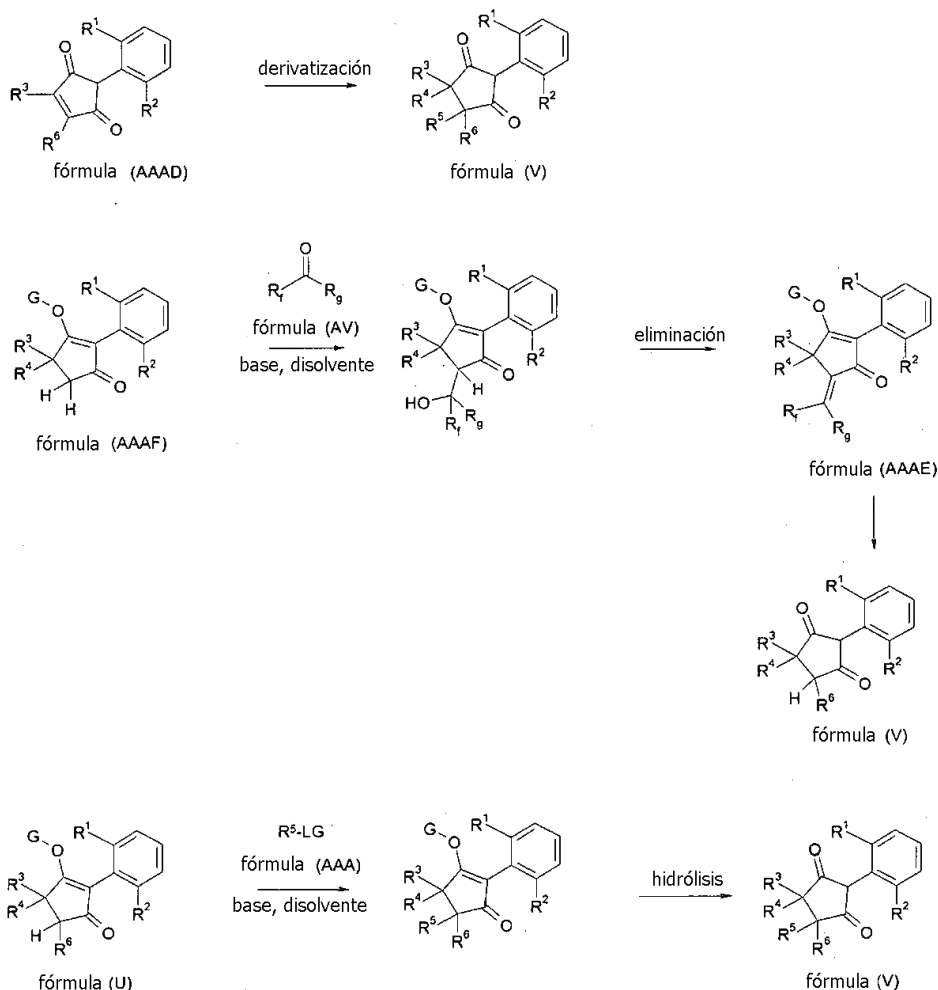


De forma similar, usando química similar, un compuesto de fórmula (L) se puede preparar mediante la derivatización de un compuesto de fórmula (AAZ), un compuesto de fórmula (AAAB) o un compuesto de fórmula (AAAC), usando química similar a la descrita anteriormente. Los compuestos de fórmula (AAZ), (AAAB) y (AAAC) se pueden preparar mediante rutas análogas a las descritas previamente.



5

Finalmente, usando química similar, un compuesto de fórmula (V) se puede preparar mediante la derivatización de un compuesto de fórmula (AAD), un compuesto de fórmula (AAAF) o un compuesto de fórmula (U). Los compuestos de fórmula (AAAD), (AAAF) y (U) se pueden preparar mediante rutas análogas a las descritas previamente.



Composiciones herbicidas

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo para uso en un método para controlar malas hierbas (por ejemplo, monocotiledóneas tales como malas hierbas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, composición la cual comprende un compuesto de fórmula (I) como se define aquí (por ejemplo una cantidad herbicidamente eficaz del mismo), y una sustancia agroquímicamente aceptable sustancialmente inerte (por ejemplo un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, un compuesto auxiliar agroquímicamente aceptable, un emulsionante/tensioactivo/sustancia surfactante agroquímicamente aceptable, y/u otro aditivo agroquímicamente aceptable).

10 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo para uso en un método para controlar malas hierbas (por ejemplo monocotiledóneas tales como malas hierbas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende un compuesto de fórmula (I) como se define aquí (por ejemplo una cantidad herbicidamente eficaz del mismo) y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

15 En todos los aspectos de la invención, el compuesto de fórmula (I) está presente opcionalmente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

20 Los compuestos de fórmula (I) según la invención se pueden usar como agentes de protección de cultivos en forma no modificada, como se obtienen mediante síntesis, pero, para uso como herbicidas, generalmente se formulan en composiciones herbicidas (formulaciones), por ejemplo en una variedad de formas, que contienen una o más sustancias agroquímicamente aceptables sustancialmente inertes (por ejemplo un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, una sustancia auxiliar agroquímicamente aceptable, un emulsionante/tensioactivo/sustancia surfactante agroquímicamente aceptable, y/u otro aditivo agroquímicamente aceptable).

25 Las formulaciones (composiciones herbicidas) pueden estar en diversas formas físicas, por ejemplo en forma de polvos finos, geles, polvos humectables, gránulos revestidos o impregnados para distribución manual o mecánica en los sitios diana, gránulos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, gránulos emulsionables, comprimidos dispersables en agua, comprimidos prensados efervescentes, cintas solubles en agua, concentrados emulsionables,

5 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 de agua/aceite/agua, sustancias oleosas capaces de fluir, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspensiones-emulsiones, suspensiones en cápsulas, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible con el agua como portador),
 10 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 ingrediente activo se puede incorporar en microfibras o micro-varillas formadas de polímeros o monómeros polimerizables y que tienen un diámetro de alrededor de 0,1 a alrededor de 50 micrómetros y una relación de aspecto de entre alrededor de 10 y alrededor de 1000.

10 Dichas formulaciones se pueden usar tanto directamente como diluidas antes del uso. Entonces se pueden aplicar a través de equipo adecuado de aspersión de aplicación en tierra o aérea u otro equipo de aplicación en tierra tal como sistemas de irrigación de pivote central o medios de irrigación de goteo/chorrito.

Las formulaciones diluidas se pueden preparar, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceites o disolventes.

15 Las formulaciones se pueden preparar, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con los compuestos auxiliares de la formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, disoluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también pueden estar contenidos en microcápsulas finas que consisten en un núcleo y una cubierta de polímero. Las microcápsulas tienen habitualmente un diámetro de 0,1 a 500 micrómetros. Contienen ingredientes activos en una cantidad de alrededor de 25 a 95% en peso del peso de la
 20 cápsula. Los ingredientes activos pueden estar presentes material técnico líquido, en forma de una disolución adecuada, en forma de partículas finas en una dispersión sólida o líquida, o como un sólido monolítico. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno u otro material formador de membrana adecuado similar, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano, resinas aminoplast, o almidón modificado químicamente, u otros polímeros que
 25 son conocidos por la persona experta en la técnica a este respecto.

Alternativamente, es posible formar las denominadas "microcápsulas" finas en las que el ingrediente activo está presente en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de sustancia base, pero en ese caso la microcápsula no está encapsulada con una membrana limitante de la difusión como se describe en el párrafo anterior.

30 Los ingredientes activos se pueden adsorber sobre un portador poroso. Esto puede permitir que los ingredientes activos se liberen en su entorno circundante en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Otras formas de formulaciones de liberación controlada son gránulos o polvos en los cuales el ingrediente activo se dispersa o disuelve en una matriz sólida que consiste en un polímero, una cera o una sustancia sólida adecuada de bajo peso molecular. Los polímeros adecuados son poliacetato de vinilo, poliestirenos, poliolefinas, polialcoholes vinílicos, polivinil-pirrolidonas, polivinil-pirrolidonas alquiladas, copolímeros de polivinil-pirrolidonas y anhídrido maleico, y
 35 ésteres y semiésteres de los mismos, ésteres de celulosa químicamente modificados tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, ejemplos de ceras adecuadas son cera de polietileno, cera de polietileno oxidado, ceras de éster tal como ceras de montana, ceras de origen natural tales como cera de carnauba, cera de candelilla, cera de abejas, etc.

40 Otros materiales de matriz adecuados para formulaciones de liberación lentas son almidón, estearina, lignina.

Los compuestos auxiliares de la formulación adecuados para la preparación de las composiciones según la invención son conocidos *per se*.

45 Como los portadores líquidos se pueden usar: agua, disolventes aromáticos tal como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno y mezclas de los mismos, cumeno, mezclas de hidrocarburos aromáticos con intervalos de punto de ebullición entre 140 y 320°C conocidos bajo varias marcas comerciales tales como Solvesso®, Shellsol A®, Caromax®, Hydrosol®, portadores parafínicos e isoparafínicos tales como aceites de parafina, aceites minerales, disolventes de hidrocarburos desaromatizados con intervalos de puntos de ebullición entre 50 y 320°C que se conocen por ejemplo bajo la marca comercial Exxsol®, disolventes de hidrocarburos no desaromatizados con intervalos de puntos de ebullición entre 100 y 320°C conocidos con el nombre comercial Varsol®, disolventes isoparafínicos con intervalos
 50 de puntos de ebullición entre 100 y 320°C conocidos bajo los nombres comerciales como Isopar® o Shellsol T®, hidrocarburos tales como ciclohexano, tetrahidronaftaleno (tetralina), decahidronaftaleno, alfa-pineno, d-limoneno, hexadecano, isooctano, disolventes de éster tales como acetato de etilo, acetato de *n*/*i*-butilo, acetato de amilo, acetato de *i*-bornilo, acetato de 2-etilhexilo, ésteres de alquilo de C₆-C₁₈ de ácido acético conocidos bajo el nombre comercial Exxate®, éster etílico de ácido láctico, éster propílico de ácido láctico, éster butílico de ácido láctico,
 55 benzoato de bencilo, lactato de bencilo, dibenzoato de dipropilenglicol, ésteres dialquílicos de ácido succínico, maleico y fumárico, y disolventes polares tales como *N*-metilpirrolidona, *N*-etilpirrolidona, alquil C₃-C₁₈-pirrolidonas, gamma-butirolactona, dimetilsulfóxido, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetil-lactamida, dimetilamidas de ácidos grasos de C₄-C₁₈, dimetilamida de ácido benzoico, acetonitrilo, acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, cetona isoamílica, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metil-isobutenil-cetona (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, mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos de C₈-C₁₀, ésteres metílico y etílico de aceite de colza, ésteres metílico y etílico 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 trisalquilo de C₃-C₁₈, fosfato de alquilarilo, fosfonatos de bis-octil-octilo.

El agua es generalmente el portador de elección para diluir los concentrados.

Portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla de pirofilita, sílice (sílice pirolizada o precipitada y opcionalmente funcionalizada o tratada, por ejemplo silanada), arcilla de atapulgita, kieselguhr, piedra caliza, carbonato cálcico, bentonita, montmorillonita cálcica, vainas de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras molidas de nueces, lignina y sustancias parecidas, como se describe, por ejemplo, en el documento EPA CFR 180.1001. (c) & (d). También se pueden usar como portadores sólidos los fertilizantes en polvo o granulados.

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

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

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

Las composiciones según la invención pueden incluir adicionalmente un aditivo (como un compuesto auxiliar), que comprende un aceite mineral, un aceite de origen vegetal o animal, ésteres alquílicos de dichos aceites, o mezclas de dichos aceites y derivados de aceites. La cantidad de aditivo oleoso usada en la composición según la invención es generalmente de 0,01 a 10%, basada en la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir al tanque de pulverización en la concentración deseada después de que se haya preparado la mezcla de pulverización. Aditivos oleosos preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de semilla de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionable, tal como AMIGO® (Loveland Products Inc.), ésteres de alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados metílicos, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de buey. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos, esencialmente 80% en peso de ésteres alquílicos de aceites de pescado y 15% en peso de aceite de colza metilado, y también 5% en peso de emulsionantes y agentes modificadores de pH usuales. Aditivos oleosos especialmente preferidos comprenden los ésteres alquílicos de ácidos grasos de C₈-C₂₂, especialmente los derivados metílicos de ácidos grasos de C₁₂-C₁₈, siendo importantes por ejemplo los ésteres metílicos del ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Esos ésteres son conocidos como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado de éster metílico de ácido graso preferido es AGNIQUE ME 18 RD-F® (Cognis). Esos y otros derivados oleosos son también conocidos del Compendium of Herbicide Adjuvants, 5ª edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos oleosos se puede mejorar adicionalmente combinándolos con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. En el documento WO 97/34485, páginas 7 y 8, se dan ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros adecuados. Las sustancias tensioactivas preferidas son los tensioactivos aniónicos del tipo dodecibencenosulfonato, especialmente las sales de calcio de los mismos, y también los tensioactivos no iónicos del tipo etoxilato de alcohol graso. Se da preferencia especial a los alcoholes grasos de C₁₂-C₂₂ etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensioactivos comercialmente disponibles son los tipos Genapol (Clariant). También se prefieren los tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados con poli(óxidos de alquilo), que están comercialmente disponibles como, por ejemplo, SILWET L-77®, y también tensioactivos perfluorados. La concentración de las sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total es en general de 1 a 50% en peso. Ejemplos de aditivos oleosos 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).

También es posible usar solas en las formulaciones las sustancias tensioactivas mencionadas, es decir, sin aditivos oleosos. Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso/tensioactivo puede contribuir a una potenciación adicional de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes SOLVESSO® y AROMATIC® (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede ser de 10 a 80% en peso del peso total. Por ejemplo, en el documento US 4.834.908 se describen tales aditivos oleosos que pueden estar presentes mezclados con disolventes. Un aditivo oleoso comercialmente disponible descrito en ese documento se conoce con el nombre MERGE® (BASF). Aditivos oleosos adicionales que se prefieren según la invención son SCORE® y ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG).

Además de los aditivos oleosos listados 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 se pueden usar formulaciones de látex sintéticos, tales como, por ejemplo, compuestos de poli(acrilamida), compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo BOND®, COURIER® o EMERALD®).

Tales aceites auxiliares como se describen en los párrafos anteriores se pueden emplear como el líquido portador en el que un compuesto activo se disuelve, se emulsiona o se dispersa según sea apropiado para la forma física del compuesto activo.

Las formulaciones plaguicidas generalmente contienen de 0,1 a 99% en peso, especialmente de 0,1 a 95% en peso, de compuestos de fórmula I, y de 1 a 99,9% en peso de un compuesto auxiliar de la formulación, que incluye preferiblemente de 0 a 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Mientras que los productos comerciales se formularán preferiblemente como concentrados, el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas.

La tasa de aplicación de los compuestos de fórmula I puede variar dentro de límites amplios, y depende de la naturaleza del suelo, del método de aplicación (pre- o post-emergencia; tratamiento de semillas; aplicación en el surco de siembra; no aplicación de cultivo, etc.), de la planta de cultivo, de la hierba o malas hierbas a controlar, de las condiciones climáticas prevalentes, y de otros factores gobernados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación, y el cultivo diana. Los compuestos de fórmula I según la invención se aplican generalmente a una tasa de 1-2000 g/ha, preferiblemente 1-1000 g/ha, y muy preferiblemente a 1-500 g/ha.

Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones representativas:

(% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsionables:

Ingrediente activo: 1 a 95%, preferiblemente 60 a 90%

Agentes tensioactivos: 1 a 30%, preferiblemente 5 a 20%

Disolventes como portador líquido: 1 a 80%, preferiblemente 1 a 35%

Polvos:

Ingrediente activo: 0,1 a 10%, preferiblemente 0,1 a 5%

Portadores sólidos: 99,9 a 90%, preferiblemente 99,9 a 99%

Concentrados en suspensión:

Ingrediente activo: 5 a 75%, preferiblemente 10 a 50%

Agua: 94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%

ES 2 599 807 T3

Agentes tensioactivos:	1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%
Polvos humectables:	
<hr/>	
Ingrediente activo:	0,5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%
Agentes tensioactivos:	0,5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%
Portadores sólidos:	5 a 95%, preferiblemente 15 a 90%
Gránulos:	
<hr/>	
Ingrediente activo:	0,1 a 30%, preferiblemente 0,1 a 15%
Portadores sólidos:	99,5 a 70%, preferiblemente 97 a 85%
Gránulos dispersables en agua:	
<hr/>	
Ingrediente activo:	1 a 90%, preferiblemente 10 a 80%
Agentes tensioactivos:	0,5 a 80%, preferiblemente 5 a 30%
Portadores sólidos:	90 a 10%, preferiblemente 70 a 30%

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

F1. Concentrados emulsionables	a)	b)	c)	d)
<hr/> Ingrediente activo	5%	10%	25%	50%
Dodecibencenosulfonato de calcio	6%	8%	6%	8%
Éter poliglicólico de aceite de ricino (36 moles de óxido de etileno)	4%	-	4%	4%
Éter poliglicólico de octilfenol (7-8 moles de óxido de etileno)	-	4%	-	2%
NMP (<i>N</i> -metil-2-pirrolidona)	-	10%	-	20%
Mezcla de hidrocarburos aromáticos de C ₉ -C ₁₂	85%	68%	65%	16%

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

F2. Disoluciones	a)	b)	c)	d)
<hr/> Ingrediente activo	5%	10%	50%	90%
1-Metoxi-3-(3-metoxi-propoxi)-propano	40%	50%	-	-
Polietilenglicol MW 400	20%	10%	-	-
NMP (<i>N</i> -metil-2-pirrolidona)		-	50%	10%
Mezcla de hidrocarburos aromáticos de C ₉ -C ₁₂	35%	30%	-	-

5 Las disoluciones son adecuadas para aplicación no diluida o tras la dilución con agua.

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

ES 2 599 807 T3

Ácido silícico muy dispersado	1%	3%	5%	10%
Caolín	88%	62%	35%	-

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

F4. Gránulos revestidos	a)	b)	c)
Ingrediente activo	0,1%	5%	15%
silíce muy dispersada	0,9%	2%	2%
Portador inorgánico (diámetro 0,1-1 mm) por ejemplo CaCO ₃ o SiO ₂	99,0%	93%	83%

5 El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, la disolución se pulveriza sobre el portador, y entonces el disolvente se separa por evaporación *a vacío*.

F5. Gránulos revestidos	a)	b)	c)
Ingrediente activo	0,1%	5%	15%
Poliethylenglicol MW 200	1,0%	2%	3%
Silíce muy dispersada	0,9%	1%	2%
Portador inorgánico (diámetro 0,1-1 mm) por ejemplo CaCO ₃ o SiO ₂	98,0%	92%	80%

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

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

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

F7. Gránulos dispersables en agua	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	5%	10%	40%	90%
Lignosulfonato de sodio	20%	20%	15%	7%
Naftalenosulfonato 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%	-

10 El ingrediente activo se mezcla y se muele con los compuestos auxiliares, y la mezcla se humedece con agua. La mezcla resultante se extruye y después se seca en una corriente de aire.

F8. Polvos:	a)	b)	c)
Ingrediente activo	0,1%	1%	5%
Talco	39,9%	49%	35%

Caolín 60,0% 50% 60%

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

F9. Concentrados en suspensión:	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	3%	10%	25%	50%
Propilenglicol	5%	5%	5%	5%
Éter poliglicólico 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 ingrediente activo finamente triturado se mezcla íntimamente con los compuestos auxiliares, dando un concentrado en suspensión del que se puede preparar suspensiones de cualquier concentración deseada por dilución con agua.

Usos herbicidas – cultivos de plantas útiles, malas hierbas, tasas de aplicación, y otros.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para controlar malas hierbas (por ejemplo monocotiledóneas tales como malas hierbas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar un compuesto de la fórmula (I), o una composición herbicida que comprende tal compuesto, a las malas hierbas y/o a las plantas y/o al locus de las mismas.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, en particular para uso en un método para controlar malas hierbas (por ejemplo monocotiledóneas tales como malas hierbas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende un compuesto de fórmula (I) como se define aquí (por ejemplo una cantidad herbicidamente eficaz del mismo), y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

En todos los aspectos de la invención, el compuesto de la fórmula (I) está opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

En una realización, la composición herbicida también comprende uno o más herbicidas adicionales, por ejemplo como una pareja o parejas de mezcla para el compuesto de fórmula (I), y/o un protector de herbicida. Para más detalles de ejemplos de estos, véase la sección de combinaciones y mezclas aquí.

En todos los aspectos de la invención (por ejemplo, los métodos de uso de la invención), los cultivos de plantas útiles, por ejemplo en los que se pueden usar los compuestos o composiciones según la invención, comprenden (por ejemplo, son), en particular, cereales (por ejemplo, cereales no de avena, en particular trigo, cebada, centeno y/o triticale), arroz, maíz (maíz), caña de azúcar, soja, algodón, colza (por ejemplo, colza o cáñola), girasol, remolacha, cacahuete y/o cultivos de plantación.

Preferiblemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo en los que se pueden usar los compuestos o composiciones según la invención, comprenden (por ejemplo, son) cereales (por ejemplo, cereales no de avena, en particular trigo, cebada, centeno y/o triticale), arroz, maíz (maíz), caña de azúcar, soja, algodón, colza (por ejemplo, colza o cáñola), girasol y/o remolacha; más preferiblemente, cereales (por ejemplo, cereales no de avena, en particular trigo, cebada, centeno y/o triticale), arroz, maíz (maíz) y/o soja.

El término “cultivos” debe entenderse que incluye también cultivos que se han hecho tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, y HPPD) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha hecho tolerante por ejemplo a imidazolinonas, tales como imazamox, por métodos convencionales de reproducción es colza de verano (cáñola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han hecho 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 RoundupReady® y LibertyLink®.

También se entiende que los cultivos son aquellos que se han hecho resistentes a insectos dañinos por métodos de ingeniería genética, por ejemplo maíz Bt (resistente al taladrador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al

gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt-176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma de manera natural por las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y plantas transgénicas que son capaces de sintetizar tales toxinas se describen en los documentos EP-A-451878, EP-A-374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427529. Ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas y su material de semilla pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, también resistentes a la alimentación de los insectos (acontecimientos transgénicos “apilados”). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína insecticidamente activa Cry3 mientras que al mismo tiempo son tolerantes al glifosato. Se entiende que el término “cultivos” incluye también cultivos obtenidos como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y que contienen los así llamados rasgos de producción total (por ejemplo, mejor sabor, estabilidad durante el almacenamiento, contenido nutricional).

En todos los aspectos de la invención, las malas hierbas, por ejemplo a controlar y/o para inhibir su crecimiento, pueden ser monocotiledóneas (por ejemplo gramíneas) y/o malas hierbas dicotiledóneas. Preferiblemente, las malas hierbas, por ejemplo a controlar y/o a inhibir su crecimiento, comprenden o son malas hierbas monocotiledóneas, más preferiblemente malas hierbas monocotiledóneas gramíneas.

En todos los aspectos de la invención, típicamente, las malas hierbas monocotiledóneas (preferiblemente gramíneas), por ejemplo a controlar y/o a inhibir su crecimiento, comprenden (por ejemplo, son) malas hierbas del género *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cyperus* (un género de juncias), *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Fimbristylis* (un género de juncias), *Juncus* (un género de juncos), *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus* (un género de juncias), *Setaria* y/o *Sorghum*; en particular: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY, nombre en inglés “cola de zorro”), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, nombre en inglés “avena loca”), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (nombre en inglés “avenas” (planta salvaje)), *Brachiaria plantaginina*, *Bromus tectorum*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (nombre en inglés “pasto dentado”, ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona o colonum*, *Eriochloa villosa* (nombre en inglés “paspalo veloso”), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, nombre en inglés “ballico perenne”), *Lolium multiflorum* (LOLMU, nombre en inglés “ballico italiano”), *Lolium persicum* (nombre en inglés “cizaña persa”), *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum* (nombre en inglés “mijo común”), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, nombre en inglés “poa anual”), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncooides*, *Setaria viridis* (SETVI, nombre en inglés “cola de zorro verde”), *Setaria faberi* (SETFA, nombre en inglés “cola de zorro gigante”), *Setaria lutescens* (nombre en inglés “cola de zorro amarilla”) y/o *Sorghum halapense* (nombre en inglés “hierba de Johnson”).

En una realización preferida de todos los aspectos de la invención, las malas hierbas monocotiledóneas, por ejemplo a controlar y/o a inhibir su crecimiento, son malas hierbas gramíneas; en cuyo caso comprenden (por ejemplo, son) típicamente malas hierbas del género *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* y/o *Sorghum*.

En una realización particular de todos los aspectos de la invención, las malas hierbas monocotiledóneas gramíneas, por ejemplo a controlar y/o a inhibir su crecimiento, son malas hierbas gramíneas de “estación cálida”, en cuyo caso comprenden (por ejemplo, son) típicamente malas hierbas del género *Brachiaria*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Panicum*, *Setaria* y/o *Sorghum*.

En otra realización particular de todos los aspectos de la invención, las malas hierbas monocotiledóneas gramíneas, por ejemplo a controlar y/o a inhibir su crecimiento, son malas hierbas gramíneas de “estación fría”, en cuyo caso comprenden (por ejemplo, son) típicamente malas hierbas del género *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Bromus*, *Lolium* y/o *Poa*.

En cultivos de cereales no de avena, tales como trigo y/o cebada, se prefiere el control y/o la inhibición del crecimiento de malas hierbas del género *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, especialmente *Avena fatua*, *Bromus*, *Lolium*, *Phalaris*, y/o *Setaria*; en particular *Alopecurus*, *Avena* (especialmente *Avena fatua*), *Lolium* y/o *Setaria* (especialmente *Setaria viridis*, *Setaria lutescens* y/o *Setaria faberi*).

En todos los aspectos de la invención, en una realización particular, las malas hierbas, por ejemplo a controlar y/o a inhibir el crecimiento por ejemplo aplicando un compuesto de fórmula (I), pueden ser malas hierbas monocotiledóneas gramíneas (por ejemplo, malas hierbas de *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Setaria* y/o *Sorghum*),

- que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ACCasa (ACCasa = acetil-coenzima A carboxilasa) seleccionados del grupo que consiste en pinoxadeno, clodinafop-propargilo, fenoxaprop-P-etilo, diclofop-metilo, fluazifop-P-butilo, haloxifop-P-metilo, quizalofop-P-etilo, propaquizafop, cihalofop-butilo, cletodim, setoxidim, cicloxidim, tralcoxidim y butroxidim;
- y/o que son resistentes a glifosato;

- y/o que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ALS (ALS = acetolactato sintasa), tales como uno o más herbicidas de sulfonilurea (por ejemplo yodosulfurón-metilo, mesosulfurón-metilo, tribenurón-metilo, triasulfurón, prosulfurón, sulfosulfurón, pirazosulfurón-etilo, bensulfurón-metilo, nicosulfurón, o cualquier otro herbicida de sulfonilurea descrito en The Pesticide Manual, 15ª edición, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council) y/o uno o más herbicidas de triazolopirimidina (por ejemplo florasulam, piroxsulam o penoxsulam) y/o uno o más herbicidas de (tio u oxi)-benzoato de pirimidinilo (por ejemplo bispiribac-sodio o piriftalida) y/o uno o más herbicidas de sulfonilamino-carbonil-triazolinona (por ejemplo tiencarbazona-metilo, propoxicarbazona-sodio o flucarbazona-sodio). Tales malas hierbas gramíneas resistentes (en particular resistentes a inhibidores de ACCasa, resistentes a glifosato, y/o resistentes a inhibidores de ALS) pueden comprender más particularmente *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sterilis*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa colona*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium perenne*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi* y/o *Sorghum halapense*.

En una realización incluso más particular de la invención, el compuesto de fórmula (I) se puede aplicar a malas hierbas monocotiledóneas gramíneas (por ejemplo seleccionadas de una de la lista o listas mencionadas anteriormente de malas hierbas gramíneas):

(a1) que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ACCasa (por ejemplo, seleccionados de la lista mencionada anteriormente de herbicidas inhibidores de ACCasa) al menos parcialmente por medio de mutación (por ejemplo sustitución) de uno o más aminoácidos en el sitio diana de ACCasa en la mala hierba (por ejemplo, véase S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, p. 317-347; por ejemplo, véanse las páginas 325-327 allí, en particular la Tabla 3, para ejemplos de tales malas hierbas resistentes y/o sustituciones de aminoácidos); y/o

(a2) que son resistentes a glifosato al menos parcialmente por medio de mutación (por ejemplo sustitución) de uno o más aminoácidos en el sitio diana de EPSPS en la mala hierba seleccionada como diana por el glifosato (por ejemplo, véase el artículo de S.B. Powles y Qin Yu mencionado anteriormente, p. 327-329); y/o

(a3) que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ALS (por ejemplo, seleccionados de la lista mencionada anteriormente de herbicidas inhibidores de ALS) al menos parcialmente por mutación (por ejemplo sustitución) de uno o más aminoácidos en el sitio diana de ALS en la mala hierba (véase, por ejemplo, S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, p. 317-347; por ejemplo, véanse las páginas 322-324 allí; en particular la Tabla 2, para ejemplos de tales malas hierbas resistentes y/o sustituciones de aminoácidos); y/o

(b) que son resistentes a: uno o más herbicidas inhibidores de ACCasa (por ejemplo, seleccionados de la lista mencionada anteriormente), y/o glifosato, y/o uno o más herbicidas inhibidores de ALS (por ejemplo, seleccionados de la lista mencionada anteriormente); al menos parcialmente por resistencia herbicida de tipo metabólico, por ejemplo al menos parcialmente por metabolismo del herbicida mediado por citocromo P450 (por ejemplo, véase S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, p. 317-347; por ejemplo, véase la Tabla 4 en la página 328 allí para ejemplos de tales malas hierbas resistentes).

Típicamente, las malas hierbas dicotiledóneas, por ejemplo a controlar, comprenden (por ejemplo, son) *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Nasturtium*, *Polygonum*, *Sida*, *Sinapsis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Viola*, *Veronica* y/o *Xanthium*.

Se entiende que las áreas en cultivo, y/o el locus (por ejemplo de malas hierbas y/o de los cultivos de plantas útiles), incluyen tierra sobre la que las plantas de cultivo ya están creciendo, así como la tierra destinada al cultivo de esas plantas de cultivo.

En todos los aspectos de la invención, la tasa de aplicación del compuesto de fórmula (I) (que opcionalmente puede ser una sal agroquímicamente aceptable del mismo) es generalmente de 1 a 2000 g del compuesto de fórmula (I) por hectárea (ha) (medido como el compuesto libre de sal), en particular de 5 a 1000 o de 10 a 500 g/ha, preferiblemente de 20 a 300 g/ha, del compuesto de fórmula (I) (medido como el compuesto libre de sal).

En todos los aspectos de la invención, el compuesto de fórmula (I) o sal del mismo se puede aplicar pre- y/o post-emergencia, pero preferiblemente se aplica post-emergencia.

Combinaciones y mezclas

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo para uso en un método para controlar malas hierbas (por ejemplo monocotiledóneas tales como malas hierbas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende un compuesto de fórmula (I) como se define aquí (por ejemplo una cantidad herbicidamente eficaz del mismo), y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, y también que comprende uno o más herbicidas adicionales, y/o un protector de herbicida.

En todos los aspectos de la invención, el compuesto de la fórmula (I) está presente opcionalmente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

Siguen ahora ejemplos de estas mezclas/composiciones, que comprenden uno o más herbicidas adicionales y/o un protector de herbicida.

5 Los compuestos de fórmula I según la invención se pueden usar en combinación con uno o más herbicidas adicionales, por ejemplo como pareja o parejas de mezcla para el compuesto de fórmula (I). Preferiblemente, en estas mezclas, el compuesto de la fórmula I es uno de aquellos compuestos enumerados en las Tablas 1 a 22 o Tabla 23 y/o los compuestos ejemplificados (por ejemplo uno de los Compuestos A-1 a A-19, o A-20 a A-34) como se describen aquí, por ejemplo aquí más abajo.

10 Particularmente se describen las siguientes mezclas del compuesto de fórmula I con uno o más herbicidas adicionales:

compuesto de fórmula I + acetoclor, compuesto de fórmula I + acifluorfen, compuesto de fórmula I + acifluorfen-sodio, compuesto de fórmula I + aclonifen, compuesto de fórmula I + acroleína, compuesto de fórmula I + alaclor, compuesto de fórmula I + aloxidim, compuesto de fórmula I + alcohol alílico, compuesto de
 15 fórmula I + ametrina, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminopirralida, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + sulfamato de amonio, compuesto de fórmula I + anilofós, compuesto de fórmula I + asulam, compuesto de fórmula I + atratón, compuesto de fórmula I + atrazina, compuesto de fórmula I + azimsulfurón, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I + beflubutamida, compuesto de fórmula I + benazolina, compuesto de
 20 fórmula I + benfluralina, compuesto de fórmula I + benfuresato, compuesto de fórmula I + bensulfurón, compuesto de fórmula I + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + bensulida, compuesto de fórmula I + bentazona, compuesto de fórmula I + benzfendizona, compuesto de fórmula I + benzobiciclón, compuesto de fórmula I + benzofenap, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bilanafós, compuesto de fórmula I + bispiribac, compuesto de fórmula I + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula I + bórax, compuesto de
 25 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 + butamifós, compuesto de fórmula I + butralina, compuesto de fórmula I + butroxidim, compuesto de 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
 30 fórmula I + cloridazón, compuesto de fórmula I + clorimurón, compuesto de fórmula I + clorimurón-etilo, compuesto de fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de fórmula I + clorotolurón, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfurón, compuesto de fórmula I + clortal, compuesto de fórmula I + clortal-dimetilo, compuesto de fórmula I + cinidón-etilo, compuesto de fórmula I + cinmetilina, compuesto de fórmula I + cinosulfurón, 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 + clomeprop, compuesto de fórmula I + clopiralida, compuesto de fórmula I + cloransulam, compuesto de fórmula I + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula I + CMA, compuesto de
 40 fórmula I + 4-CPB, compuesto de fórmula I + CPMF, compuesto de fórmula I + 4-CPP, compuesto de fórmula I + CPPC, compuesto de fórmula I + cresol, compuesto de fórmula I + cumilurón, compuesto de fórmula I + cianamida, compuesto de fórmula I + cianazina, compuesto de fórmula I + cicloato, compuesto de fórmula I + ciclosulfamurón, compuesto de fórmula I + cicloxidim, 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
 45 fórmula I + daimurón, compuesto de fórmula I + dalapón, 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 + para-diclorobenceno, 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
 50 fórmula I + metilsulfato de difenzoquat, compuesto de fórmula I + diflufenicán, compuesto de fórmula I + diflufenzopir, compuesto de fórmula I + dimefurón, compuesto de fórmula I + dimepiperato, compuesto de fórmula I + dimetaclor, compuesto de fórmula I + dimetametrin, compuesto de fórmula I + dimetenamid, 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 + diurón, 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 fórmula I + EPTC, compuesto de fórmula I + esprocarb,
 60 compuesto de fórmula I + etalfuralin, compuesto de fórmula I + etametsulfurón, compuesto de fórmula I + etametsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + etofumesato, compuesto de fórmula I + etoxifeno, compuesto de fórmula I + etoxisulfurón, compuesto de fórmula I + etobenzanida, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + fenoxasulfona (nº de

registro CAS 639826-16-7), compuesto de fórmula I + fentrazamida, compuesto de fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula I + flazasulfurón, 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 + flucetosulfurón, 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 + flumiclorac, compuesto de fórmula I + flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula I + flumioxazina, compuesto de fórmula I + fluometurón, compuesto de fórmula I + fluoroglicofeno, compuesto de fórmula I + fluoroglicofen-etilo, compuesto de fórmula I + flupropanato, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón-metilo-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 + fluroxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluroxipir-butometilo, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + flutiacet, compuesto de fórmula I + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula I + fomesafeno, compuesto de fórmula I + foramsulfurón, compuesto de fórmula I + fosamina, compuesto de fórmula I + glufosinato, compuesto de fórmula I + glufosinato-amónico, compuesto de fórmula I + glufosinato-P, compuesto de fórmula I + glifosato, compuesto de fórmula I + halosulfurón, compuesto de fórmula I + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + haloxifop, compuesto de fórmula I + 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 + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + indanofan, compuesto de fórmula I + yodometano, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + yoxinilo, compuesto de fórmula I + ipfentarbazona (nº de registro CAS 212201-70-2), compuesto de fórmula I + isoproturón, compuesto de fórmula I + isourón, 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 + linurón, 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 + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitrón, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metazosulfurón (NC-620, nº de registro CAS 868680-84-6), compuesto de fórmula I + metabenztiazarón, compuesto de fórmula I + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula I + metildimrón, compuesto de fórmula I + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula I + metobenzurón, compuesto de fórmula I + metolaclor, compuesto de fórmula I + S-metolaclor, compuesto de fórmula I + metosulam, compuesto de fórmula I + metoxurón, compuesto de fórmula I + metribuzina, compuesto de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + MK-616, compuesto de fórmula I + molinato, compuesto de fórmula I + monolinurón, compuesto de fórmula I + MSMA, compuesto de fórmula I + naproanilida, compuesto de fórmula I + napropamida, compuesto de fórmula I + naptalam, compuesto de fórmula I + neburón, compuesto de fórmula I + nicosulfurón, compuesto de fórmula I + ácido nonanoico, compuesto de fórmula I + norflurazón, compuesto de fórmula I + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula I + orbencarb, compuesto de fórmula I + ortosulfamurón, compuesto de fórmula I + orizalina, compuesto de fórmula I + oxadiargilo, compuesto de fórmula I + oxadiazona, compuesto de fórmula I + oxasulfurón, 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 + fenmedifam, compuesto de fórmula I + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula I + picloram, compuesto de fórmula I + picolinafeno, compuesto de fórmula I + pinoxadeno, compuesto de fórmula I + piperofós, compuesto de fórmula I + arsenito potásico, compuesto de fórmula I + azida potásica, compuesto de fórmula I + pretilaclor, compuesto de fórmula I + primisulfurón, compuesto de fórmula I + primisulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + profluzol, compuesto de fórmula I + profoxidim, compuesto de fórmula I + prometón, compuesto de fórmula I + prometrina, compuesto de fórmula I + propaclor, compuesto de fórmula I + propanilo, compuesto de fórmula I + propaquizafop, 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 + propirisulfurón (TH-547 nº de registro CAS 570415-88-2), compuesto de fórmula I + propizamida, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfurón, 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 + pirazosulfurón, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón-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 + pirifitalida, 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 + quincloamina, compuesto de fórmula I + quizalofop, compuesto de fórmula I + quizalofop-P, compuesto de fórmula I + rimsulfurón, compuesto de fórmula I + setoxidim, compuesto de fórmula I + sidurón, compuesto de fórmula I + simazina, compuesto de fórmula I + simetrina, compuesto de fórmula I + SMA, compuesto de fórmula I + arsenito de sodio, compuesto de fórmula I + azida sódica, compuesto de fórmula I + clorato de sodio, compuesto de fórmula I + sulcotriona, compuesto de fórmula I + sulfentrazona, compuesto de fórmula I + sulfometurón, compuesto de fórmula I + sulfometurón-metilo, compuesto de fórmula I + sulfosato, compuesto de fórmula I + sulfosulfurón, 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 + tebutiurón, compuesto de fórmula I + tepraloxidim, compuesto de fórmula I + terbacilo, compuesto de fórmula I + terbumetón, compuesto de fórmula I + terbutilazina, compuesto de fórmula I + terbutrina, compuesto de fórmula I + tenilclor, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + tiobencarb, compuesto de fórmula I + tiocarbazilo, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralkoxidim, compuesto de fórmula I + tri-alato, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de fórmula I + triaziflam, compuesto de fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula I + tricamba, compuesto de fórmula I + triclopir, compuesto de fórmula I + trietazina, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + triflusulfurón, compuesto de fórmula I + triflusulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula I + tritosulfurón, 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 (n° de Registro CAS 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-metiltiofen-3-carboxílico (BAY636), compuesto de fórmula I + BAY747 (n° de Registro CAS 335104-84-2), compuesto de fórmula I + topramezona (n° de Registro CAS 210631-68-8), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (que es biciclopirona, n° de Registro CAS 352010-68-5), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-1 a A-168 o D-1 a D-43 descritos en las páginas 87-109 y 227-233 respectivamente del documento WO 2008/071405 A1 o un compuesto cubierto por la reivindicación 14 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), en particular compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-4, A-45, A-64, A-65, A-66, A-167, D-7, D-16, D-23 o D-26 descritos en el documento WO 2008/071405 A1, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10 o A-11 (por ejemplo compuesto A-5 o A-6) descritos en las páginas 7-8 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-12, A-13, A-14, A-15 o A-16 (en particular compuesto A-13) descritos en las páginas 10-11 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexilo como protector de herbicida), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059680 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector de herbicida), y compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más un protector de herbicida), compuesto de fórmula I + halauxifeno (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxílico, n° de Registro CAS 943832-60-8), compuesto de fórmula I + halauxifeno-metilo (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxilato de metilo, n° de Registro CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor (que es ácido 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidin-4-carboxílico, n° de Registro CAS 858956-08-8), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclormetilo (que es 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidin-4-carboxilato de metilo, n° de Registro CAS 858954-83-3), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor-potasio (que es 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidin-4-carboxilato de potasio, n° de Registro CAS 858956-35-1), compuesto de fórmula I + saflufenacilo (que es *N'*-{2-cloro-4-fluoro-5-[1,2,3,6-tetrahidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)pirimidin-1-il]benzoil}-*N*-isopropil-*N*-metilsulfamida, n° de Registro CAS 372137-35-4), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, n° de Registro CAS 1144097-22-2), compuesto de fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamimidato de sodio, n° de Registro CAS 1144097-30-2), compuesto de fórmula I + clacifós (que es [(1*RS*)-1-(2,4-diclorofenoxiacetoxi)etil]fosfonato de dimetilo, también denominado lvxiancaolín o luxiancaolín, n° de Registro CAS 215655-76-8), compuesto de fórmula I + ciclopirimorato (que es morfolin-4-carboxilato de 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)piridazin-4-ilo, n° de Registro CAS 499231-24-2), o compuesto de fórmula I + triafamona (que es *N*-[[2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-*N*-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, n° de Registro CAS 874195-61-6).

Las parejas de mezclamiento para el compuesto de fórmula (I) también pueden estar opcionalmente en forma de un éster o una sal (en particular una sal agroquímicamente aceptable) del mismo (por ejemplo cuando sea químicamente posible). Las parejas de mezclamiento mencionadas anteriormente para el compuesto de fórmula (I)

se mencionan generalmente en, por ejemplo, The Pesticide Manual, 15ª Edición, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council.

Para aplicaciones en cereales, se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de fórmula I + aclonifeno, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminopirialida, compuesto de fórmula I + beflubutamida, compuesto de fórmula I + benfluralina, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bromoxinilo, compuesto de fórmula I + butafenacilo, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + clorotolurón, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfurón, compuesto de fórmula I + cinidón-etilo, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula I + clopiralida, compuesto de fórmula I + 2,4-D, compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + diclobenilo, compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclofop, compuesto de fórmula I + diclofop-metilo, compuesto de fórmula I + difenzoquat, compuesto de fórmula I + metilsulfato de difenzoquat, compuesto de fórmula I + diflufenicán, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula I + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + flurocloridona, compuesto de fórmula I + fluroxipir, compuesto de fórmula I + fluroxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluroxipir-butometilo, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + yoxinilo, compuesto de fórmula I + isoproturón, compuesto de fórmula I + linurón, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop-P, compuesto de fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metribuzina, compuesto de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + pendimetalina, compuesto de fórmula I + picolinafeno, compuesto de fórmula I + pinoxadeno, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + propanilo, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + pirasulfotol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de fórmula I + piroxsulam, compuesto de fórmula I + sulfosulfurón, compuesto de fórmula I + tembotriona, compuesto de fórmula I + terbutrina, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tiencarbazona, compuesto de fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralkoxidim, compuesto de fórmula I + trialato, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + trinexapac-etilo y compuesto de fórmula I + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (que es biciclopirona, nº de Registro CAS 352010-68-5), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexilo como protector de herbicida), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059680 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector de herbicida), compuesto de fórmula I + halauxifeno (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxílico, nº de Registro CAS 943832-60-8), compuesto de fórmula I + halauxifeno-metilo (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxilato de metilo, nº de Registro CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, nº de Registro CAS 1144097-22-2), o compuesto de fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamimidato de sodio, nº de Registro CAS 1144097-30-2);

en las que las parejas de mezclamiento para el compuesto de fórmula (I) también pueden estar en forma de un éster o una sal (en particular una sal agroquímicamente aceptable) del mismo.

Para aplicaciones en cereales, se prefiere particularmente una mezcla que comprende: un compuesto de fórmula (I) + amidosulfurón, compuesto de fórmula (I) + aminopirialida, compuesto de fórmula (I) + beflubutamida, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + clorotolurón, compuesto de fórmula (I) + clorsulfurón, compuesto de fórmula (I) + clodinafop, compuesto de fórmula (I) + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula (I) + clopiralida, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + difenzoquat, compuesto de fórmula (I) + metilsulfato de difenzoquat, compuesto de fórmula (I) + diflufenicán, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + fluroxipir, compuesto de fórmula (I) + fluroxipir-meptilo, compuesto de fórmula (I) + fluroxipir-butometilo, compuesto de fórmula (I) + flurtamona, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + picolinafeno, compuesto

- de fórmula (I) + pinoxadeno, compuesto de fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto de fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de fórmula (I) + piroxsulam, compuesto de fórmula (I) + sulfosulfurón, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + topramezona, compuesto de fórmula (I) + tralkoxidim, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + trifluralina, compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + tritosulfurón, compuesto de fórmula (I) + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (que es biclopirona, nº de Registro CAS 352010-68-5), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexilo como protector de herbicida), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059680 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector de herbicida), compuesto de fórmula (I) + halauxifeno (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxílico, nº de Registro CAS 943832-60-8), compuesto de fórmula (I) + halauxifeno-metilo (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxilato de metilo, nº de Registro CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, nº de Registro CAS 1144097-22-2), o compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón-sodio (que es *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato de sodio, nº de Registro CAS 1144097-30-2);
- en las que las parejas de mezclamiento para el compuesto de fórmula (I) también pueden estar en forma de un éster o una sal (en particular una sal agroquímicamente aceptable) del mismo.

Para aplicaciones en arroz, se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + benzobencilón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + butaclor, compuesto de fórmula (I) + cafenstrol, compuesto de fórmula (I) + cinosulfurón, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + ciclosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + daimurón, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + diquat, compuesto de fórmula (I) + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxasulfona (nº de Registro CAS 639826-16-7), compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + ipfencarbazona (nº de Registro CAS 212201-70-2), compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metamifop, compuesto de fórmula (I) + metazosulfurón (NC-620, nº de Registro CAS 868680-84-6), compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + glifosato de n-metilo, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + orizalina, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazona, compuesto de fórmula (I) + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + profoxidim, compuesto de fórmula (I) + propanilo, compuesto de fórmula (I) + propirisulfurón (TH-547, nº de Registro CAS 570415-88-2), compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifeno, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piriftalida, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfán, compuesto de fórmula (I) + quincloraco, compuesto de fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón y compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-1 a A-168 o D-1 a D-43 descritos en las páginas 87-109 y 227-233 respectivamente del documento WO 2008/071405 A1 o un compuesto cubierto por la reivindicación 14 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), en particular compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-4, A-45, A-64, A-65, A-66, A-167, D-7, D-16, D-23 o D-26 descritos en el documento WO 2008/071405 A1, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10 o A-11 (por ejemplo compuesto A-5 o A-6) descritos en las páginas 7-8 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-12, A-13, A-14, A-15 o A-16 (en particular compuesto A-13) descritos en las páginas 10-11 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más un protector de herbicida), compuesto de fórmula (I) + halauxifeno (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxílico, nº de Registro CAS 943832-60-8), compuesto de fórmula (I) + halauxifeno-metilo (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxilato de metilo, nº de Registro CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, nº de Registro CAS 1144097-22-2), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón-sodio (que es *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato de sodio, nº de Registro CAS 1144097-30-2), o compuesto de fórmula

I + triafamona (que es *N*-[2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-*N*-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, nº de Registro CAS 874195-61-6);

en las que las parejas de mezclamiento para el compuesto de fórmula (I) también pueden estar en forma de un éster o una sal (en particular una sal agroquímicamente aceptable) del mismo; son particularmente preferidos.

- 5 Para aplicaciones en arroz, se prefiere particularmente una mezcla que comprende: un compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + benzobiciclón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxasulfona (nº de Registro CAS 639826-16-7), compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + ipfencarbazona (nº de Registro CAS 212201-70-2), compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mfenacet, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metazosulfurón (NC-620, nº de Registro CAS 868680-84-6), compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazona, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + propirisulfurón (TH-547, nº de Registro CAS 570415-88-2), compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifeno, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + pirifalida, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfán, compuesto de fórmula (I) + quincloraco, compuesto de fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-1 a A-168 o D-1 a D-43 descritos en las páginas 87-109 y 227-233 respectivamente del documento WO 2008/071405 A1 o un compuesto cubierto por la reivindicación 14 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), en particular compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-4, A-45, A-64, A-65, A-66, A-167, D-7, D-16, D-23 o D-26 descritos en el documento WO 2008/071405 A1, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10 o A-11 (por ejemplo compuesto A-5 o A-6) descritos en las páginas 7-8 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos A-12, A-13, A-14, A-15 o A-16 (en particular compuesto A-13) descritos en las páginas 10-11 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos descritos en el documento WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más un protector de herbicida), compuesto de fórmula (I) + halauxifeno (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxílico, nº de Registro CAS 943832-60-8), compuesto de fórmula (I) + halauxifeno-metilo (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxilato de metilo, nº de Registro CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, nº de Registro CAS 1144097-22-2), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón-sodio (que es *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamimidato de sodio, nº de Registro CAS 1144097-30-2), o compuesto de fórmula (I) + triafamona (que es *N*-[2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-*N*-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, nº de Registro CAS 874195-61-6); en la que las parejas de mezclamiento para el compuesto de fórmula (I) también pueden estar en forma de un éster o una sal (en particular una sal agroquímicamente aceptable) del mismo.

En las composiciones o mezclas mencionadas anteriormente que comprenden un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo, un compuesto de las Tablas 1 a 23 y/o uno de los Compuestos A-1 a A-34 aquí) y uno o más herbicidas adicionales, la relación en peso del compuesto de fórmula (I) a cada herbicida adicional puede variar a lo largo de un amplio intervalo, y es, típicamente, de 500:1 a 1:200, especialmente de 200:1 a 1:100, más especialmente de 100:1 a 1:50, incluso más especialmente de 40:1 a 1:20. Típicamente, estas relaciones en peso se miden como el compuesto o compuestos libres, es decir, excluyendo el peso de cualquier contraión o contraiones salinos asociados.

Como alternativa o adicionalmente, en las composiciones herbicidas, los compuestos de fórmula (I) según la invención se pueden usar en combinación con un protector de herbicida. Preferiblemente, en estas composiciones o mezclas herbicidas, el compuesto de la fórmula (I) es uno de los compuestos listados en las Tablas 1 a 22 o Tabla 23 y/o los compuestos ejemplificados (por ejemplo uno de los Compuestos A-1 a A-19, o A-20 a A-34) más abajo. Especialmente, se toman en consideración en la presente invención las siguientes mezclas con protectores de herbicida:

- 60 compuesto de fórmula (I) + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula (I) + cloquintocet ácido o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, compuesto de fórmula (I) + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenclorazol ácido o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, compuesto de fórmula (I) + mefenpiridietilo, compuesto de fórmula (I) + mefenpir diácido, compuesto de fórmula (I) + isoxadifen-etilo, compuesto de

fórmula I + isoxadifen ácido, compuesto de fórmula I + furilazol, compuesto de fórmula I + isómero R de furilazol, compuesto de fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de fórmula I + benoxacor, compuesto de fórmula I + diclormida, 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 + cipsulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304,415, compuesto de fórmula I + diciclonón, compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA-24, compuesto de fórmula I + R-29148 o compuesto de fórmula I + PPG-1292.

Los protectores y herbicidas mencionados anteriormente se describen, por ejemplo, en el Pesticide Manual, Décimosegunda Edición, British Crop Protection Council, 2000; o The Pesticide Manual, 15ª edición, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council. R-29148 se describe, por ejemplo, por P.B. Goldsbrough y otros, Plant Physiology, (2002), Vol. 130 p. 1497-1505 y referencias allí; PPG-1292 es conocido a partir del documento WO09211761, y la N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida es conocida a partir del documento EP365484.

Especialmente de forma preferible, en una composición o mezcla que comprende un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo, un compuesto de las Tablas 1 a 23 o uno de los Compuestos A-1 a A-19, o A-20 a A-34) y un protector de herbicida, el protector de herbicida comprende (por ejemplo, es) benoxacor, cloquintocet-mexilo, cloquintocet ácido o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, cipsulfamida, mfenpir-dietilo, y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Incluso más preferiblemente, el protector de herbicida comprende (por ejemplo, es) cloquintocet-mexilo, cloquintocet ácido o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, y/o mfenpir-dietilo; en particular para uso en cereales no de avena tales como trigo, cebada, centeno y/o triticale. Cloquintocet-mexilo es particularmente valioso y es el protector de herbicida más preferido, especialmente para uso en cereales no de avena tales como trigo, cebada, centeno y/o triticale.

En las composiciones o mezclas mencionadas anteriormente que comprenden un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo, un compuesto de las Tablas 1 a 23 y/o uno de los Compuestos A-1 a A-34 aquí) con un protector de herbicida, la relación en peso del compuesto de fórmula (I) al protector de herbicida puede variar a lo largo de un amplio intervalo, y es, típicamente, de 200:1 a 1:200, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente de 20:1 a 1:20, incluso más especialmente de 20:1 a 1:10. Preferiblemente, el protector de herbicida comprende (por ejemplo, es) cloquintocet-mexilo, cloquintocet ácido o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, y/o mfenpir-dietilo, y la relación en peso del compuesto de fórmula (I) al protector de herbicida es de 20:1 a 1:10, más preferiblemente de 15:1 a 1:2. Típicamente, estas relaciones en peso se miden como el compuesto o compuestos libres, es decir, excluyendo el peso de cualquier contraión o contraiones salinos asociados.

Tasas de aplicación de herbicida y/o protector de herbicida: La tasa de aplicación del protector con respecto al herbicida (por ejemplo compuesto de fórmula (I)) depende enormemente del modo de aplicación. En el caso del tratamiento del campo, generalmente se aplica de 0,001 a 5,0 kg (por ejemplo, de 1 a 1000 g) de protector por ha, preferiblemente de 0,001 a 0,5 kg (en particular de 2 a 200 g o de 5 a 200 g) de protector por ha, y/o generalmente de 0,001 a 2 kg de herbicida (por ejemplo, compuesto de fórmula (I)) por ha, pero preferiblemente de 0,005 a 1 kg (más preferiblemente de 10 a 300 g o de 20 a 200 g) de herbicida (por ejemplo compuesto de fórmula (I)) por ha. ha = hectárea. Típicamente, estas tasas de aplicación se miden como el compuesto libre, es decir, excluyendo el peso de cualquier contraión o contraiones de la sal asociados. En el tratamiento del campo, la aplicación del herbicida (por ejemplo compuesto de fórmula (I)) es preferiblemente post-emergencia.

Las composiciones herbicidas según la invención son adecuadas para todos los métodos de aplicación habituales en agricultura, tales como, por ejemplo, aplicación pre-emergencia, aplicación post-emergencia, y tratamiento de las semillas. Dependiendo del uso pretendido, los protectores se pueden usar para tratar previamente el material de semilla de una planta de cultivo (tratando la semilla o plántulas), o se pueden introducir en el suelo antes o después de la siembra, seguido de la aplicación del compuesto de la fórmula (I) (sin proteger), opcionalmente en combinación con un co-herbicida. Sin embargo, también se pueden aplicar solos o junto con el herbicida, antes o después de la emergencia de las plantas. El tratamiento de las plantas o del material de semilla con el protector puede tener lugar por lo tanto en principio independientemente del momento de aplicación del herbicida. Generalmente se prefiere el tratamiento de la planta mediante aplicación simultánea de herbicida y protector (por ejemplo, en forma de una mezcla de tanque). La tasa de aplicación del protector con respecto al herbicida depende enormemente del modo de aplicación. En el caso del tratamiento del campo, generalmente se aplica de 0,001 a 5,0 kg de protector/ha, preferiblemente de 0,001 a 0,5 kg de protector/ha. ha = hectárea. En el caso de tratamiento de semillas, generalmente se aplica de 0,001 a 10 g de protector/kg de semilla, preferiblemente de 0,05 a 2 g de protector/kg de semilla. Cuando el protector se aplica en forma líquida, con empapamiento de las semillas, poco tiempo antes de la siembra, es ventajoso usar disoluciones de protector que contengan el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10000 ppm, preferiblemente de 100 a 1000 ppm.

Se prefiere aplicar el otro herbicida junto con uno de los protectores mencionados anteriormente.

EJEMPLOS

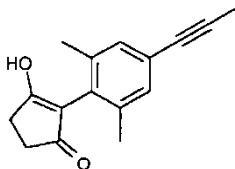
Los siguientes Ejemplos ilustran la invención adicionalmente, pero no limitan la invención.

EJEMPLOS DE PREPARACIÓN:

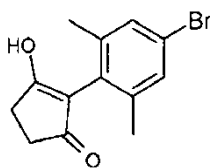
Los expertos en la técnica apreciarán que ciertos compuestos descritos más abajo son β -cetoenoles, y, como tales, pueden existir como un tautómero individual o como una mezcla de tautómeros ceto-enólicos y dicetónicos, como se describe, por ejemplo, por J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons. Los compuestos mostrados más abajo, y en la Tabla T1, se dibujan como un tautómero enólico individual arbitrario, pero se debería inferir que esta descripción cubre tanto la forma dicetónica como cualesquiera posibles enoles que pudiesen surgir por tautomería. Cuando se observa más de un tautómero en RMN protónica, los datos mostrados son para la mezcla de tautómeros. Además, algunos de los compuestos mostrados más abajo se dibujan como enantiómeros individuales con fines de simplicidad, pero excepto que se especifiquen como enantiómeros individuales, estas estructuras se deberían interpretar como una mezcla de enantiómeros. Adicionalmente, algunos de los compuestos pueden existir como diastereoisómeros, y se debería inferir que estos pueden estar presentes como una mezcla de diastereoisómeros o como cualquier diastereoisómero individual posible. Dentro de la sección experimental detallada, el tautómero dicetónico se escoge con fines de nomenclatura, incluso si el tautómero predominante es la forma enólica.

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1: Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-ynilfenil)ciclopentano-1,3-diona (Compuesto A-1)

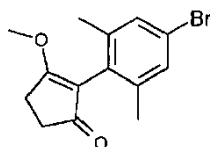


Etapas 1: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopentano-1,3-diona



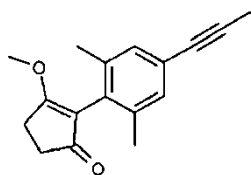
A una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopentano-1,3-diona (descrita en el documento WO 2010/089210) (50 g, 0,18 moles) en ácido acético (2000 ml) a 25-30°C se añade polvo de cinc (82,3 g, 1,26 moles). La suspensión resultante se calienta hasta 90°C durante 2 horas, seguido de enfriamiento hasta la temperatura ambiente, y después de filtración a través de un lecho de tierra de diatomeas. El residuo se lava con metanol (100 ml x 2), y la disolución se concentra *a vacío*. Se añade agua destilada, y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (500 ml x 3). Las fracciones orgánicas se combinan, después se lavan con agua destilada, con salmuera, después se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra *a vacío* para producir 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopentano-1,3-diona. Este material se usa directamente en la etapa siguiente sin purificación adicional.

Etapas 2: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona



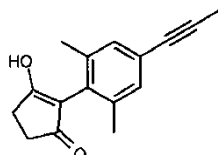
A una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopentano-1,3-diona (40 g, 0,143 moles) en acetona (2000 ml) se añade carbonato de potasio anhidro (98,5 g, 0,714 moles) y yodometano (45 ml, 0,72 moles). La mezcla resultante se agita a 25-30°C durante 16 horas, después los disolventes volátiles se eliminan *a vacío*, y el residuo se diluye con agua destilada (200 ml) y se extrae con acetato de etilo (3 x 500 ml). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con agua destilada, con salmuera, después se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra *a vacío*. El producto bruto se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida para producir 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona.

Etapas 3: Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-ynilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona



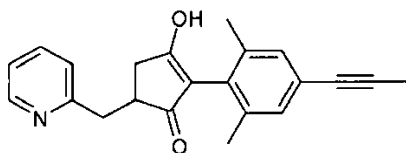
5 A una disolución de bromuro de cinc anhidro (1,41 g, 6,3 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (8,0 ml) en nitrógeno a 0°C, se añade gota a gota bromuro de propinilmagnesio (15,7 ml, 6,3 mmoles, disolución 0,4 M en tetrahidrofurano). La mezcla de reacción se deja calentar entonces hasta la temperatura ambiente y agitar durante 10 minutos, después se enfría de nuevo hasta 0°C. A esta mezcla se añade entonces [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II) (0,102 g, 0,13 mmoles), seguido de una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona (0,370 g, 1,25 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (4,0 ml). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 4,5 horas, después se deja enfriar hasta la temperatura ambiente seguido de paralización con cloruro de amonio acuoso saturado (10 ml). Se añade acetato de etilo, y la mezcla se filtra a través de un lecho de tierra de diatomeas, y las fases se separan. La fase acuosa se extrae de nuevo con acetato de etilo (x3), y los orgánicos combinados se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran, y el filtrado se concentra *a vacío*. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida (acetato de etilo e isohexano como eluyentes) para producir 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona.

Etapa 4: Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)ciclopentano-1,3-diona

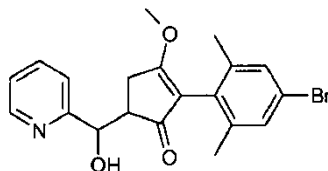


15 A una disolución de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona (0,193 g, 0,76 mmoles) en acetona (2,0 ml) se añade ácido clorhídrico 2M (2,0 ml). La mezcla se calienta a 60°C bajo irradiación de microondas durante 20 minutos, después se añaden agua destilada y acetato de etilo, y las fases se separan. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo (x3), y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran, y el filtrado se concentra *a vacío*. El producto bruto se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida (acetato de etilo e isohexano como eluyentes) para producir 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)ciclopentano-1,3-diona.

Ejemplo 2: Preparación de rac-2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-4-(piridin-2-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona

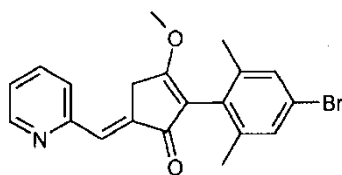


25 Etapa 1: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-(hidroxipiridin-2-ilmetil)-3-metoxiciclopent-2-enona



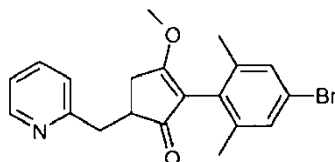
30 A una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona (5 g, 17 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (50 ml) en una atmósfera de nitrógeno se añade, gota a gota a -75°C, bis(trimetilsilil)amiduro de litio (22,4 ml, 20 mmoles, disolución 0,9M en tetrahidrofurano). La disolución resultante se agita a esta temperatura durante 40 minutos, y después se añade durante 20 minutos una segunda disolución de piridin-2-carboxaldehído (2,18 g, 20 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (50 ml). La disolución resultante se agita a -75°C durante 2 horas, después se deja calentar hasta la temperatura ambiente y agitar durante otras 2 horas. La mezcla de reacción se paraliza con agua enfriada con hielo (30 ml), se extrae con acetato de etilo (3 x 100 ml), después se seca sobre sulfato de sodio, se filtra, y el filtrado se concentra *a vacío* para producir 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-(hidroxipiridin-2-ilmetil)-3-metoxiciclopent-2-enona. Este material se usa directamente en la etapa siguiente sin purificación adicional.

Etapa 2: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-[1-piridin-2-ilmetilideno]ciclopent-2-enona



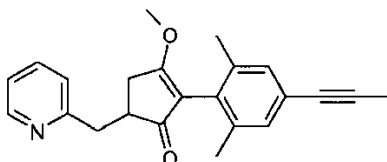
5 A una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-(hidroxipiridin-2-ilmetil)-3-metoxiciclopent-2-enona (7,2 g, 17,9 mmoles) en diclorometano (200 ml) a 0°C se añade trietilamina (7,0 ml, 53,8 mmoles) gota a gota y después cloruro de metanosulfonilo (6 ml, 53,8 mmoles). La mezcla de reacción se deja calentar hasta la temperatura ambiente, después se agita toda la noche, y se paraliza con agua enfriada con hielo. La fase orgánica se separa, y la fase acuosa se extrae con acetato de etilo (100 ml x 3). Las fracciones orgánicas combinadas se concentran a vacío, y el residuo se redissuelve en metanol (250 ml) y se agita durante 10 minutos. A esta suspensión se añade entonces carbonato de potasio (8,1 g, 58,7 mmoles), y la mezcla de reacción se agita durante 4-5 horas a 25-30°C. Los disolventes volátiles se eliminan a vacío, y el producto bruto se diluye con agua destilada y se extrae con acetato de etilo (150 ml x 3). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua destilada, con salmuera, después se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra a vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida para producir 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-[1-piridin-2-ilmetiliden]ciclopent-2-enona.

Etapa 3: Preparación de *rac*-2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona



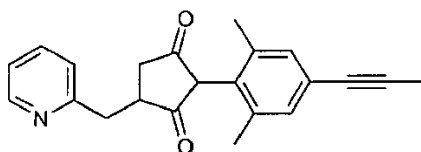
15 A una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-[1-piridin-2-ilmetiliden]ciclopent-2-enona (2,8 g, 7,3 mmoles) en ácido acético (30 ml) se añade polvo de cinc (2,3 g, 36,5 mmoles) a 25-30°C. La suspensión resultante se agita a 25-30°C durante 6-7 horas, después se filtra a través de un lecho de tierra de diatomeas y se lava con metanol (20 ml x 2). El filtrado se concentra a vacío, se añade agua, y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (50 ml x 3). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua destilada, con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra a vacío. El bruto se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida para producir *rac*-2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona.

Etapa 4: Preparación de *rac*-2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona



25 A una disolución desgasificada de *rac*-2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona (1,0 g, 2,5 mmoles) en tolueno (10 ml) se añade tributil(1-propinil)estaño (1,55 ml, 5,18 mmoles) y tetraquitrifenilfosfina paladio(0) (0,5 g, 0,5 mmoles) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a 130°C durante 40 minutos bajo irradiación de microondas, después se diluye con agua destilada (20 ml) y se extrae con acetato de etilo (50 ml x 2). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua destilada, con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra a vacío para producir *rac*-2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona. Este material se usa directamente en la etapa siguiente sin purificación adicional.

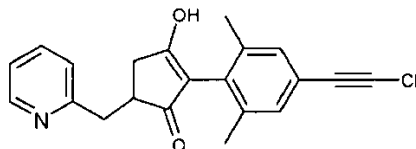
Etapa 5: Preparación de *rac*-2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-4-piridin-2-ilmetilciclopentano-1,3-diona



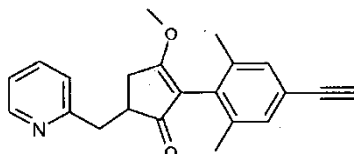
35 Una disolución de *rac*-2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona (0,5 g, 1,45 mmoles) en acetona (10 ml) y ácido clorhídrico 2N (5 ml) se calienta a 80°C bajo irradiación de microondas durante 40 minutos. Los disolventes volátiles se eliminan a vacío, y el residuo se diluye con agua destilada (50 ml) y se extrae con acetato de etilo (3 x 50 ml). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan de nuevo con agua destilada, con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra a vacío. El producto bruto se

purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida para producir *rac*-2-(2,6-Dimetil-4-prop-1-inilfenil)-4-piridin-2-ilmetilciclopentano-1,3-diona.

Ejemplo 3: Preparación de *rac*-2-(4-cloroetil-2,6-dimetilfenil)-4-(piridin-2-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona

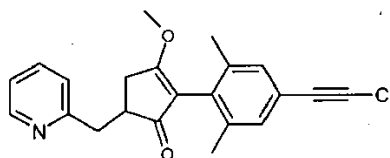


5 Etapa 1: Preparación de *rac*-2-(4-etinil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona



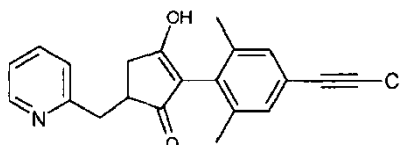
10 A una mezcla de *rac*-2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona (0,50 g, 1,29 mmoles), fluoruro de cesio (0,39 g, 2,59 mmoles) y yoduro de cobre(I) (0,025 g, 0,129 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida (5,0 ml) se añade [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaldio(II) (0,053 g, 0,065 mmoles) y etiniltributilestannano (1,22 g, 3,88 mmoles). La mezcla de reacción se calienta a 110°C bajo irradiación de microondas durante 60 min., después se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y se paraliza con agua destilada (20 ml) y se extrae con acetato de etilo. Las fracciones orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran, y el filtrado se evapora *a vacío*. El producto bruto se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida (0-8% de metanol en diclorometano como eluyente) para producir *rac*-2-(4-etinil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona.

15 Etapa 2: Preparación de *rac*-2-(4-cloroetil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona



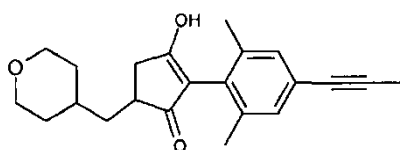
20 A una mezcla de *rac*-2-(4-etinil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona (0,20 g, 0,60 mmoles) y acetato de plata (I) (0,01 g, 0,06 mmoles) en acetona (2,0 ml) se añade *N*-clorosuccimida (0,10 g, 0,72 mmoles), y la disolución se calienta a reflujo toda la noche. La mezcla de reacción se filtra, el filtrado se evapora *a vacío*, y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida (0-8% de metanol en diclorometano como eluyente) para producir *rac*-2-(4-cloroetil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona.

Etapa 3: Preparación de *rac*-2-(4-cloroetil-2,6-dimetilfenil)-4-piridin-2-ilmetilciclopentano-1,3-diona

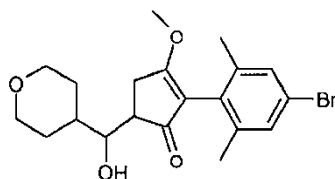


25 Se añade ácido clorhídrico acuoso 2M (1,20 ml) a una disolución de *rac*-2-(4-cloroetil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-piridin-2-ilmetilciclopent-2-enona (0,120 g, 0,33 mmoles) en acetona (1,20 ml), y la mezcla de reacción se calienta a 60°C durante 2 horas. La disolución se concentra entonces *a vacío*, y el producto bruto se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativa para producir *rac*-2-(4-cloroetil-2,6-dimetilfenil)-4-piridin-2-ilmetilciclopentano-1,3-diona.

Ejemplo 4: Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona

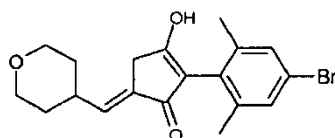


30 Etapa 1: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-[hidroxi(tetrahidropiran-4-il)metil]-3-metoxiciclopent-2-enona



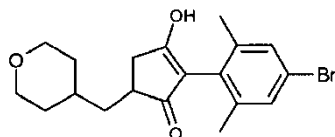
5 A una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona (7,5 g, 26,0 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (70 ml) en una atmósfera de nitrógeno se añade bis(trimetilsilil)amiduro de litio (44,6 ml, 31,0 mmoles, 0,7M en tetrahidrofurano) gota a gota a -75°C . Tras agitar durante 40 minutos a esta temperatura, se añade durante 20 minutos una segunda disolución de tetrahidropirani-4-carboxaldehído (5,90 g, 52,0 mmoles) en tetrahidrofurano (70 ml), y la disolución resultante se agita a -75°C durante 2 horas. Tras calentar hasta la temperatura ambiente, la mezcla se agita durante otras 2 horas, después se paraliza con agua enfriada con hielo (100 ml) y se extrae con acetato de etilo (3 x 150 ml). Los orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra *a vacío* para producir 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-[hidroxi(tetrahidropiran-4-il)metil]-3-metoxiciclopent-2-enona. Este material se usa directamente en la etapa siguiente sin purificación adicional.

Etapa 2: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-[1-(tetrahidropiran-4-il)metiliden]ciclopentano-1,3-diona



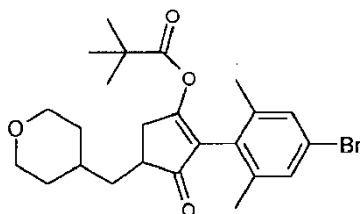
15 Una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-[hidroxi(tetrahidropiran-4-il)metil]-3-metoxiciclopent-2-enona (16,0 g, 39,0 mmoles) en una mezcla de acetona (320 ml) y ácido clorhídrico 2N (160 ml) se calienta a 130°C bajo irradiación de microondas durante 40 minutos. Los disolventes volátiles se eliminan *a vacío*, seguido de adición de agua destilada (250 ml) y extracción con acetato de etilo (3 x 150 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavan con agua, con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio, después se filtran, y el filtrado se concentra *a vacío*. El residuo se purifica finalmente mediante cromatografía en columna ultrarrápida para producir 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-[1-(tetrahidropiran-4-il)metiliden]ciclopentano-1,3-diona.

20 Etapa 3: Preparación de *rac*-2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona



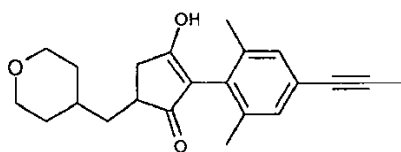
25 Una disolución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-[1-(tetrahidropiran-4-il)metiliden]ciclopentano-1,3-diona (0,10 g, 0,26 mmoles) en metanol (100 ml) se pasa a través un cartucho de platino al 10%-carbono en una atmósfera de hidrógeno de 20 bares. La mezcla de reacción se concentra entonces *a vacío*, y el producto bruto se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida (hexano/acetato de etilo como eluyente) para producir *rac*-2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona.

Etapa 4: Preparación de éster 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-oxo-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopent-1-enílico del ácido *rac*-2,2-dimetilpropiónico



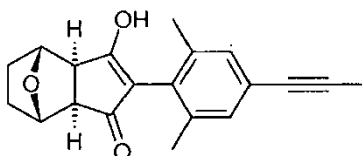
30 A una disolución de *rac*-2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona (1,0 g, 2,6 mmoles) en diclorometano (20 ml) se añade trietilamina (1,09 ml, 7,8 mmoles), después cloruro de pivaloilo (1,10 ml, 7,8 mmoles), y la disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La mezcla de reacción se diluye con diclorometano (100 ml), se lava con agua destilada (50 ml x 3), y las fracciones orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra *a vacío* para producir éster 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-oxo-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopent-1-enílico del ácido *rac*-2,2-dimetilpropiónico. Este material se usa directamente en la etapa siguiente sin purificación adicional.

Etapa 5: Preparación de *rac*-2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona

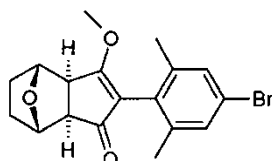


- 5 A una disolución desgasificada de éster 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-oxo-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopent-1-enílico del ácido *rac*-2,2-dimetilpropiónico (0,20 g, 0,43 mmoles) en tolueno (4 ml) en una atmósfera de nitrógeno se añade tributil(1-propinil)estaño (0,39 ml, 1,29 mmoles) y tetraquitrifenilfosfina paladio(0) (0,10 g, 0,086 mmoles). La mezcla de reacción se calienta entonces a 130°C bajo irradiación de microondas durante 45 minutos, seguido de paralización con agua destilada (20 ml) y extracción con acetato de etilo (50 ml x 2). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua, con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra a vacío. El residuo se disuelve entonces en metanol (1,0 ml), y se añade disolución 2N de hidróxido de sodio (0,5 ml) seguido de agitación a 25°C durante 3 horas. El disolvente se evapora a vacío, y el producto bruto se diluye con agua destilada, se acidifica con ácido clorhídrico 2N, y después se extrae con acetato de etilo (50 ml x 3). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua, con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran, y el filtrado se concentra a vacío para producir *rac*-2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona.

- 15 **Ejemplo 5: Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona**

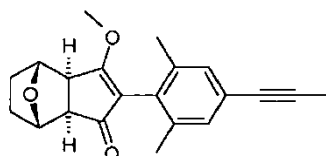


Etapa 1: Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-metoxi-10-oxa-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-en-3-ona



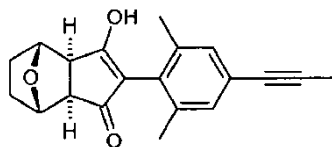
- 20 A una suspensión de 4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona (1,0 g, 2,86 mmoles) (dada a conocer en el documento WO 2009019005) en acetona (50 ml) se añade carbonato de potasio (0,59 g, 4,3 mmoles) seguido de yodometano (2,0 g, 0,89 ml, 14 mmoles). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas, después la acetona se elimina a vacío, y el residuo se reparte entre agua y acetato de etilo. El producto bruto se extrae con acetato de etilo, y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua destilada, después con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran, y se concentran a vacío para producir (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-metoxi-10-oxa-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-en-3-ona.

Etapa 2: Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona



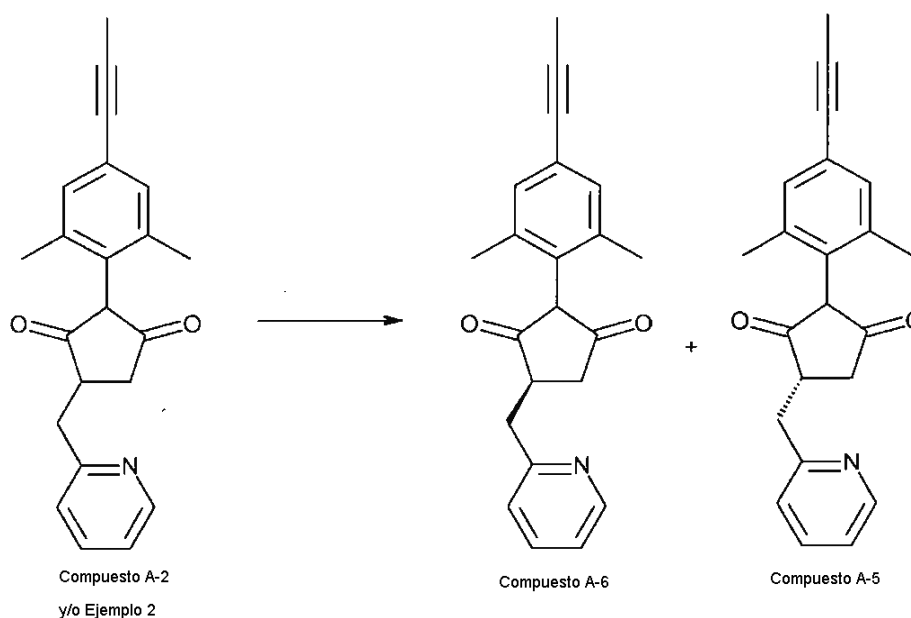
- 30 A (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-metoxi-10-oxa-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-en-3-ona (0,40 g, 1,10 mmoles), fluoruro de cesio (0,34 g, 2,20 mmoles), yoduro cuproso (0,04 g, 0,22 mmoles) y [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II) (0,12 g, 0,17 mmoles) en una atmósfera de nitrógeno se añade dimetilformamida anhidra (3,8 g, 4 ml, 51 mmoles) seguido de tributil(prop-1-inil)estannano (1,10 g, 1,0 ml, 3,3 mmoles). La mezcla se calienta a 120°C bajo irradiación de microondas durante 60 minutos, después se diluye con agua (50 ml) y con acetato de etilo (50 ml), y se filtra a través de un lecho de tierra de diatomeas. El residuo se lava con acetato de etilo, y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (50 ml x 2). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua destilada, después con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran, y se concentran a vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida para producir (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona.

Etapa 4 : Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona



5 Se disuelve (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona (0,17 g, 0,52 mmoles) en morfolina (2,0 g, 2,0 ml, 23 mmoles) y se calienta hasta 100°C con agitación durante 2,25 horas. La mezcla se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y se concentra a vacío. El residuo se disuelve en acetato de etilo (15 ml) y se lava con ácido clorhídrico 2M (15 ml x 3) seguido de salmuera (15 ml), después se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra a vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida para producir (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona.

Ejemplo 5A – Separación mediante HPLC quiral de Compuesto A-2 y/o Ejemplo 2 en los Compuestos A-6 y A-5 enantioméricos



15 El Compuesto A-2 y/o Ejemplo 2 (racémico) se separó en los compuestos A-6 y A-5 enantiómeros usando una columna de HPLC quiral mediante el siguiente método y en las siguientes condiciones.

La columna de HPLC quiral usada fue una columna de HPLC (s,s) WhelkO1 - 5 micrómetros - 21 mm x 250 mm, fabricada por Regis Technologies, Inc. En esta columna, la fase estacionaria quiral es (S,S) 1-(3-5-dinitrobenzamido)-1,2,3,4-tetrahidrofenantreno.

20 El sistema de disolvente usado como eluyente para la columna fue una mezcla 50:50 (en volumen) de Disolvente A y Disolvente B, en la que:

el Disolvente A es isohexano que contiene 0,1% v/v de ácido acético glacial, y

el Disolvente B es una mezcla de isopropanol (90% v/v) y acetonitrilo (10% v/v) que contiene 0,1% v/v de ácido acético glacial.

Las otras condiciones fueron como siguen:

25 Caudal a través de la columna: 21 ml/minuto. Tiempo del experimento: 20 minutos.

Carga (compuesto cargado en la columna): 25 mg/ml de compuesto en isopropanol/isohexano 50:50.

Volumen de la muestra (compuesto) inyectado por experimento = 1000 microlitros.

Número de inyecciones de compuesto = 17.

Cantidad de compuesto racémico A-2 usado: 420 mg

La HPLC quiral en un total de 420 mg de compuesto A-2 en las condiciones anteriores dio 163 mg de compuesto A-6 (100% de exceso enantiomérico (e.e.), tiempo de retención 13,98 minutos en las condiciones anteriores) y 158 mg de compuesto A-5 (98,6% de exceso enantiomérico (e.e.), tiempo de retención 16,03 minutos en las condiciones anteriores).

Abreviatura: HPLC = cromatografía de líquidos de altas prestaciones (o de alta presión).

Nota 1: La estructura absoluta y la configuración enantiomérica del Compuesto A-6 se ha confirmado que es la mostrada aquí (por ejemplo, la mostrada aquí anteriormente) debido a que se ha obtenido un cristal del Compuesto A-6 que se ha analizado para confirmar esta estructura y configuración enantiomérica, por ejemplo mediante un análisis de estructura cristalina por rayos X.

Nota 2: El procedimiento anterior que usa HPLC quiral se puede usar para separar los enantiómeros de otros compuestos de la invención. Las columnas quirales que pueden ser útiles para lograr esto son las siguientes:

Columna de HPLC (s,s) WhelkO1 - 5 micrómetros – 21 mm x 250 mm, fabricada por Regis Technologies, Inc [en esta columna, la fase estacionaria quiral es (S,S) 1-(3-5-dinitrobenzamido)-1,2,3,4-tetrahidrofenantreno];

Kromasil® AmyCoat™ [cuya fase estacionaria quiral es tris-(3,5-dimetilfenil)carbamoil amilosa];

Kromasil® CelluCoat™ [cuya fase estacionaria quiral es tris-(3,5-dimetilfenil)carbamoil celulosa];

Chiralpak® IA [cuya fase estacionaria quiral es un derivado de (3,5-dimetilfenil)carbamato de amilosa];

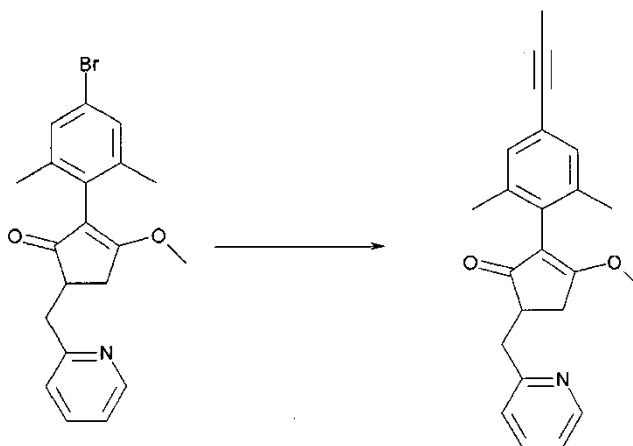
Chiralpak® IB [cuya fase estacionaria quiral es un derivado de tris-(3,5-dimetilfenil)carbamato de celulosa];

Chiralpak® IC, [cuya fase estacionaria quiral es tris(3,5-diclorofenil)carbamato de celulosa];

Lux® Amilose-2 [cuya fase estacionaria quiral es tris(5-cloro-2-metilfenilcarbamato de amilosa)]; o

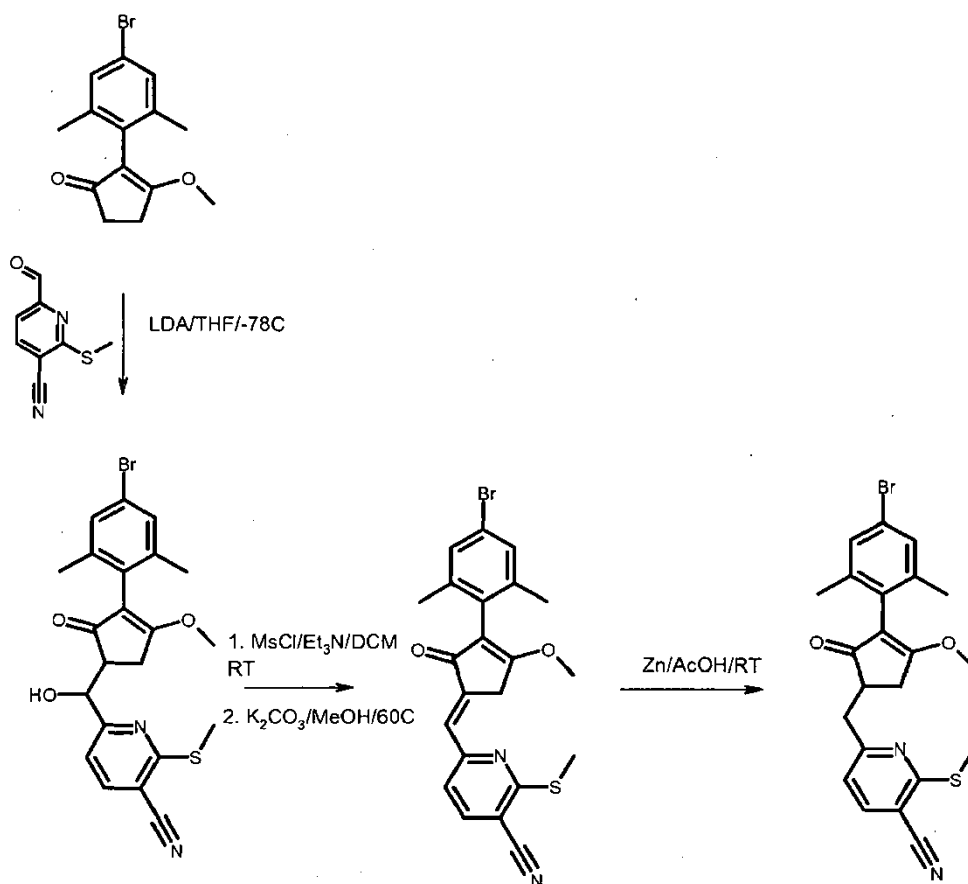
Lux® Cellulose-2 [cuya fase estacionaria quiral es tris(3-cloro-4-metilfenilcarbamato de celulosa)].

Ejemplo 6: Ejemplo de una preparación de compuesto de fórmula (I) en el que G = metilo mediante una reacción de acoplamiento descarboxilativo del derivado de 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona correspondiente con ácido but-2-inoico: Síntesis de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridilmetil)-ciclopent-2-en-1-ona



A un matraz cargado con 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridilmetil)ciclopent-2-en-1-ona (328 mg, 0,8491 mmoles) se añadió ácido but-2-inoico (0,9340 mmoles), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (0,04245 mmoles, 0,03010 g) y 1,4-bis-(difenilfosfino)butano (0,08491 mmoles, 0,03621 g), y la vasija se purgó con N₂. Se añadió DMSO (3 ml), seguido de fluoruro de tetrabutilamonio (1 mol/l) en tetrahidrofurano (1,698 ml, 1,698 mmoles), y la reacción se calentó hasta 110°C en N₂ durante 40 minutos. La reacción se diluyó con EtOAc (25 ml), se lavó con cloruro de amonio acuoso saturado (25 ml) y con salmuera (2 x 25 ml), y la capa orgánica se eliminó y se dejó reposar toda la noche. La capa orgánica se cargó seca sobre sílice y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre SiO₂ usando un gradiente de 50-100% de EtOAc en hexano para dar el compuesto deseado como un aceite incoloro (193 mg, 66%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8,49 - 8,56 (m, 1H), 7,60 (td, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,11 - 7,18 (m, 1H), 7,07 (d, 2H), 3,70 (s, 3H), 3,40 (dd, 1H), 3,07 - 3,18 (m, 1H), 2,96 - 3,05 (m, 1H), 2,84 - 2,90 (m, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,91 (s, 3H).

Intermedio 1: Síntesis de 6-[[3-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-metoxi-2-oxo-ciclopent-3-en-1-il]metil]-2-metilsulfanil-piridin-3-carbonitrilo



Abreviaturas:

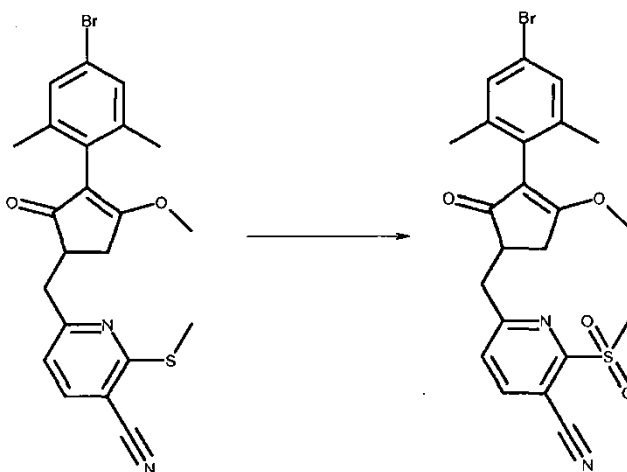
5 RT = temperatura ambiente.

LDA = diisopropilamido de litio.

THF = tetrahidrofurano.

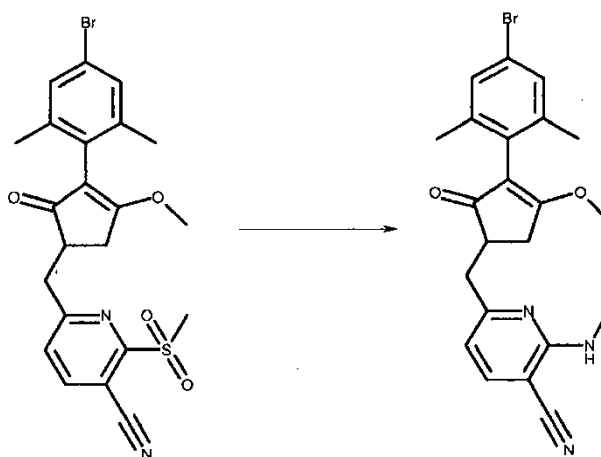
DCM = diclorometano.

10 Intermedio 2: Síntesis de 6-[[3-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-metoxi-2-oxo-ciclopent-3-en-1-il]metil]-2-metilsulfonil-piridin-3-carbonitrilo



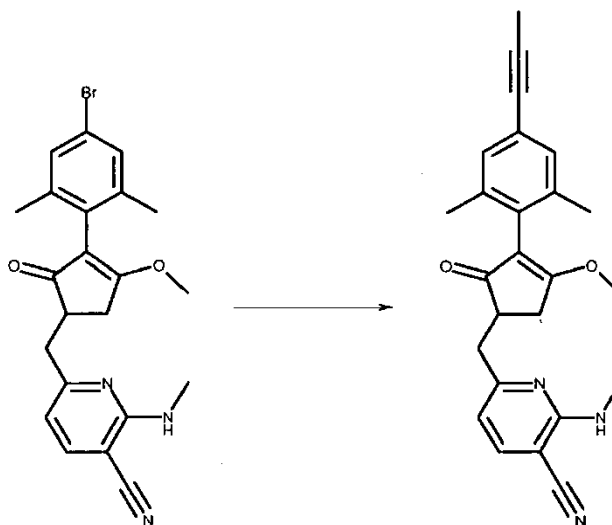
5 A una disolución de 6-[[3-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-metoxi-2-oxo-ciclopent-3-en-1-il]metil]-2-metilsulfanil-piridin-3-carbonitrilo (3,87 mmoles, 1,77 g) en CH₂Cl₂ (15 ml) a 0°C se añadió peróxido de hidrógeno y urea (9,67 mmoles, 0,938 g) seguido de adición lenta de una disolución de anhídrido trifluoroacético (9,67 mmoles, 2,03 g, 1,34 ml) en CH₂Cl₂ (3 ml). La reacción se agitó a 0°C durante 3,5 horas, y después se añadieron más peróxido de hidrógeno y urea (0,3 g) y anhídrido trifluoroacético (0,4 ml en 2 ml de CH₂Cl₂). La reacción se agitó a 0°C durante otros 30 minutos, y después se paralizó con metabisulfito de sodio acuoso al 10% (20 ml) y se extrajo en CH₂Cl₂ (3 x 20 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y se concentraron a presión reducida para dar una goma naranja. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre SiO₂ usando un gradiente de hexano:EtOAc para producir el compuesto deseado (1,00 g, 53%) como una espuma amarilla. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (picos de diagnóstico) δ ppm 8,19 (d, 1 H), 7,58 (1 H, d), 7,22 (s, 2H), 3,52 (s, 3 H), 3,39 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 2,05 (s, 3H).

Intermedio 3: Síntesis de 6-[[3-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-metoxi-2-oxo-ciclopent-3-en-1-il]metil]-2-(metilamino)piridin-3-carbonitrilo



15 A 6-[[3-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-metoxi-2-oxo-ciclopent-3-en-1-il]metil]-2-metilsulfonil-piridin-3-carbonitrilo (2,043 mmoles, 1 g) se añadió una disolución de metilamina (5,1 ml de una disolución 2M en tetrahidrofurano, 10,22 mmoles). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante tres horas y después se concentró a presión reducida para dar una goma marrón. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre SiO₂ usando un gradiente de hexano:EtOAc para producir el compuesto deseado (890 mg, 99%) como un sólido naranja. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) (picos de diagnóstico) δ ppm 7,55 (d, 1H), 7,18 (d, 2H), 6,45 (d, 1H), 3,55 (s, 3H), 3,05 (d, 3H), 2,15 (s, 3H), 2,00 (s, 3H).

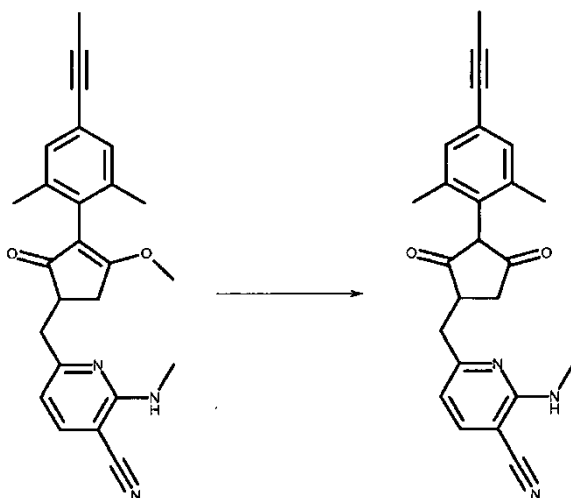
Ejemplo 7: Síntesis de 6-[[3-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-4-metoxi-2-oxo-ciclopent-3-en-1-il]metil]-2-(metilamino)piridin-3-carbonitrilo



25 Un vial de microondas se cargó con 6-[[3-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-metoxi-2-oxo-ciclopent-3-en-1-il]metil]-2-(metilamino)piridin-3-carbonitrilo (150 mg, 0,34 mmoles), fluoruro de cesio (CsF, 104 mg, 0,68 mmoles), yoduro de cobre(I) (CuI, 13 mg, 0,068 mmoles), aducto de dicloro[1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) diclorometano (37 mg, 0,05 mmoles), tributil(prop-1-inil)estannano (125 mg, 0,41 mmoles) y *N,N*-dimetilformamida (1,5 ml) se cerró

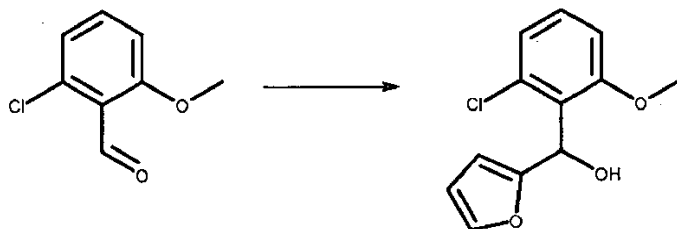
herméticamente, y se calentó a 120°C bajo irradiación de microondas durante 60 minutos. Se añadieron más fluoruro de cesio (52 mg, 0,34 mmoles), yoduro de cobre(I) (6,5 mg, 0,034 mmoles), aducto de dicloro[1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) diclorometano (18,5 mg, 0,025 mmoles) y tributil(prop-1-inil)estannano (63 mg, 0,21 mmoles), y la reacción se calentó a 120°C bajo irradiación de microondas durante otros 30 minutos. La reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, se diluyó con agua (10 ml) y con éter dietílico (10 ml) y se filtró a través de Celite. Las fases filtradas se separaron, y la fase acuosa se extrajo con más éter dietílico (2 x 10 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (10 ml), se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida. El producto bruto se disolvió en EtOAc, se absorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de EtOAc/isohehexano para dar el producto deseado (32 mg, 24%) como una goma amarilla. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) 7,45 (d, 1 H), 7,05 (2 x s, 2 x 1 H), 6,45 (d, 1 H), 5,20 (a, 1 H), 3,50 (s, 3H), 3,50-3,40 (m, 1 H), 3,20-3,15 (m, 1 H), 3,05 (d, 3H), 2,80-2,05 (m, 3H), 2,15 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 1,95 (s, 3H).

Ejemplo 8: Síntesis de 6-[[3-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-2,4-dioxo-ciclopentil]metil]-2-(metilamino)piridin-3-carbonitrilo (Compuesto A-23)



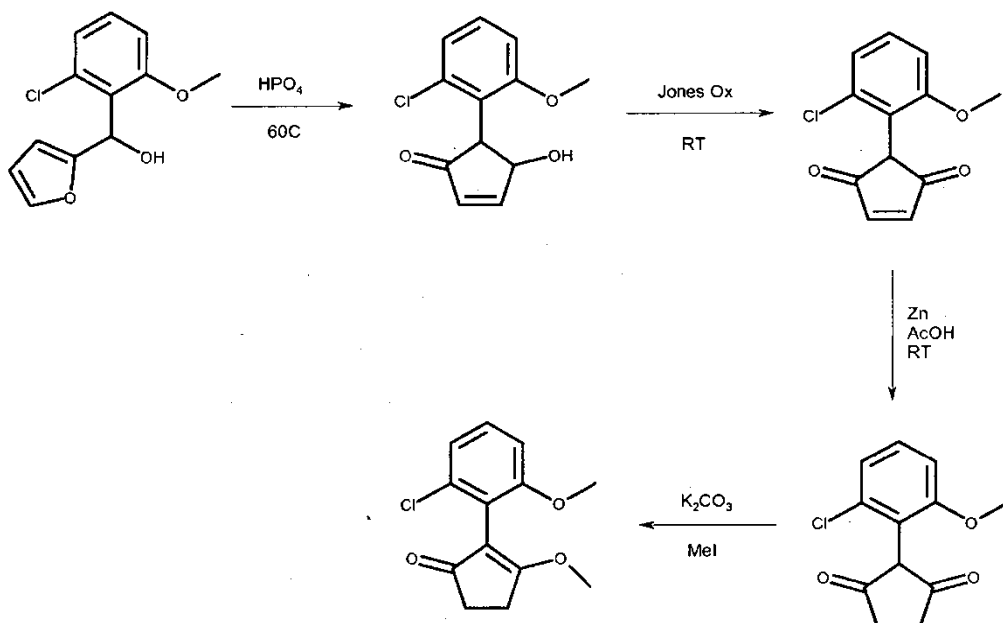
A una disolución agitada de 6-[[3-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-4-metoxi-2-oxo-ciclopent-3-en-1-il]metil]-2-(metilamino)piridin-3-carbonitrilo (34 mg, 0,085 mmoles) en acetona (1 ml) se añadió HCl acuoso 2M (1 ml). La reacción se calentó a 60°C durante 5 horas y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. La reacción se concentró a presión reducida, y después se añadió disolución acuosa 2M de K₂CO₃ (2 ml) al residuo. El pH se ajustó hasta alrededor de 5,5 con disolución saturada de NH₄Cl y después se extrajo con diclorometano (3 x 10 ml). Los orgánicos combinados se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida para dar el compuesto deseado (28 mg, 85%) como una goma marrón. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) 7,71 (d, 1 H), 7,09 (s, 2H), 6,63 (d, 1 H), 5,60 (a, 1 H), 2,96-3,36 (m, 7H), 2,37-2,45 (m, 1H), 2,13 (s, 6H), 2,02 (s, 3H).

Intermedio 4: Síntesis de (2-cloro-6-metoxi-fenil)-(2-furil)metanol



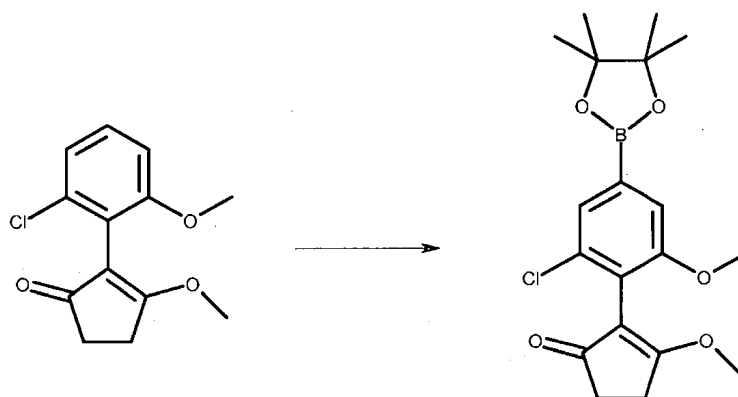
A una disolución de furano (10,7 ml, 147 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (100 ml) en una atmósfera de N₂ a -10°C se añadió n-butil litio (65 ml de una disolución 2,5M en hexanos, 162 mmoles) gota a gota durante 35 minutos (la temperatura interna se mantuvo por debajo de -7°C). La mezcla se agitó a esta temperatura durante 1 hora 35 minutos antes de añadir una disolución de 2-cloro-6-metoxi-benzaldehído (27,6 g, 162 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (100 ml) gota a gota durante 1 h 30 (temperatura interna aprox. -5°C). Al terminar la adición, la mezcla de reacción se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó a esta temperatura durante 18 horas. Se añadió agua (100 ml), y después la mezcla se diluyó con EtOAc (100 ml). Las fases se separaron, y la fase acuosa se extrajo en EtOAc (2 x 100 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (50 ml), se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron hasta un aceite amarillo. El producto bruto se adsorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de EtOAc/isohehexano para dar el producto deseado (33,9 g, 97%) como un sólido amarillo. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ ppm 7,37 (d, 1 H), 7,25 - 7,21 (m, 1 H), 7,05 (dd, 1 H), 6,89 (d, 1 H), 6,34 - 6,29 (m, 2H), 6,06 (dt, 1 H), 4,38 (d, 1 H), 3,87 (s, 3H).

Intermedio 5: Esquema para la síntesis de 2-(2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona



“Jones ox” = oxidación de Jones. RT = temperatura ambiente.

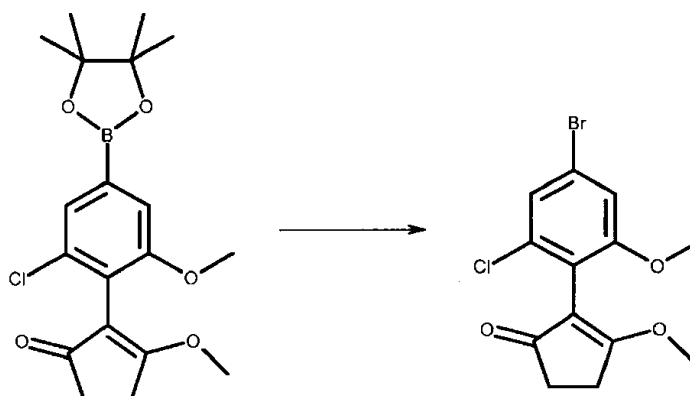
5 **Intermedio 6: Síntesis de 2-[2-cloro-6-metoxi-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona**



10 Se añadieron 2-(2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (2,87 g, 11,4 mmoles), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (3,46 g, 13,6 mmoles), di- μ -metoxobis(1,5-ciclooctadien)diiridio(I) (0,339 g, 0,511 mmoles) y 4-terc-butil-2-(4-terc-butil-2-piridil)piridina (0,280 g, 1,02 mmoles) a un matraz de dos bocas y evacuó/purgó con nitrógeno (x3). Se añadió metil terc-butil éter (12 ml) al matraz, y la disolución resultante se calentó hasta 80°C durante 5 horas, y después se dejó a temperatura ambiente toda la noche. La mezcla se concentró hasta un volumen pequeño y después se disolvió en diclorometano y se adsorbió sobre sílice. El material bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de EtOAc/isohexano para dar el compuesto deseado como una mezcla separable de atropisómeros con datos espectrales idénticos (3,60 g, 67%). RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) δ ppm 7,50 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 3,83 (s, 3H), 3,74 (s, 3H), 2,78-2,76 (m, 2H), 2,63-2,60 (m, 2H), 1,34 (s, 12H).

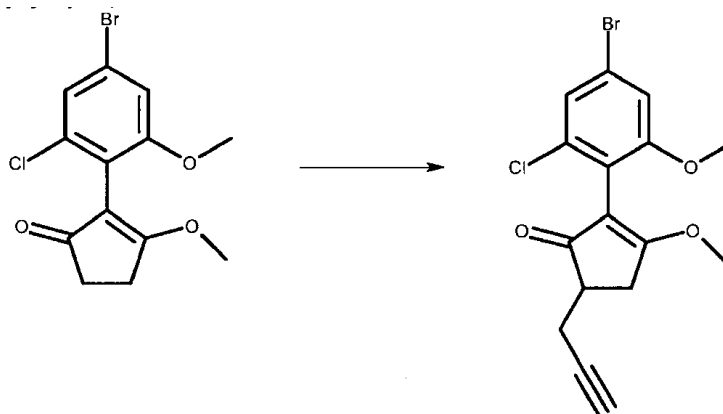
15

Intermedio 7: Síntesis de 2-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona



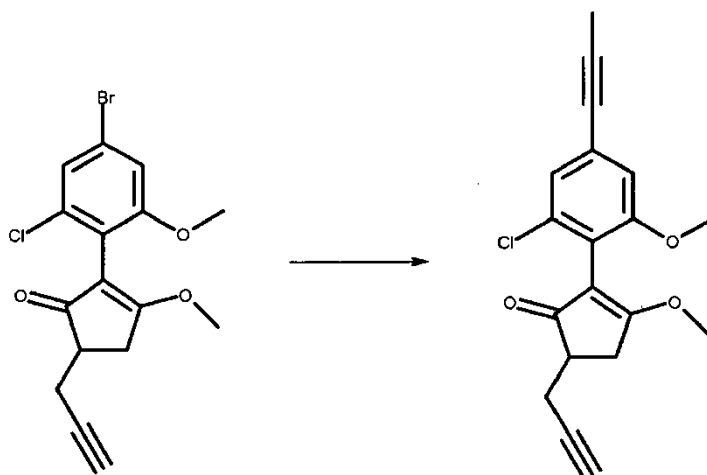
5 A una disolución agitada de 2-[2-cloro-6-metoxi-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (2,381 g, 6,288 mmoles) en metanol (60 ml), y se añadió una disolución de dibromuro de cobre (2,809 g, 12,58 mmoles) en agua (60 ml). La reacción se calentó a reflujo durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, y se añadió diclorometano (100 ml) seguido de agua (20 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas y después se dejó a temperatura ambiente toda la noche. La mezcla de reacción se extrajo con diclorometano (2 x 50 ml), y los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (30 ml), se secaron sobre $MgSO_4$ y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida. El residuo se disolvió en acetona (78,5 ml), se añadió K_2CO_3 (1,02 g, 7,42 mmoles) seguido de yodometano (1,54 ml, 24,7 mmoles). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas, y después se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas. La reacción se evaporó hasta sequedad a presión reducida, y el residuo se repartió entre agua (50 ml) y EtOAc (50 ml). Las fases se separaron, y la acuosa se extrajo con EtOAc (2 x 40 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (30 ml), se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida para dar una goma marrón. El producto bruto se disolvió en diclorometano y se absorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de MeOH/diclorometano para dar el producto deseado (1,27 g.) como un sólido marrón. RMN 1H (400MHz, $CDCl_3$) δ ppm 7,22 (s, 1 H), 6,95 (s, 1 H), 3,80 (s, 3H), 3,78 (s, 3H), 2,80-2,78 (m, 2H), 2,63-2,61 (m, 2H).

Intermedio 8: Síntesis de 2-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona



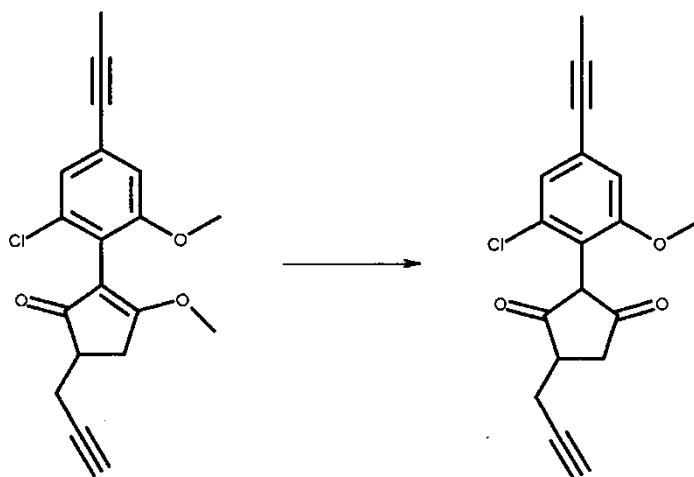
20 A una disolución agitada de 2-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (0,500 g, 1,51 mmoles) en tetrahydrofurano anhidro (10 ml), en una atmósfera de nitrógeno a $-78^\circ C$, se añadió gota a gota KHMDS (hexametildisilazida de potasio) (1,81 ml de una disolución 1,0M en tetrahydrofurano, 1,81 mmoles), y la reacción se dejó agitar a esta temperatura durante 55 minutos. Se diluyó bromuro de propargilo (80% en peso en tolueno, 0,202 ml, 1,81 mmoles) en tetrahydrofurano anhidro (2,5 ml) en una atmósfera de nitrógeno, y después se añadió gota a gota a la mezcla de reacción. La reacción se agitó a $-78^\circ C$ durante 30 minutos y después se dejó calentar hasta la temperatura ambiente durante 18 horas. La reacción se paralizó mediante adición de disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (10 ml) seguido de EtOAc (10 ml). Se añadió agua (1 ml), y después las fases se separaron, y la acuosa se extrajo con más EtOAc (2 x 10 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (10 ml), se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida para dar una goma naranja. El producto bruto se disolvió en diclorometano, se adsorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de diclorometano/MeOH para dar el producto deseado (254 mg, 46%) como una goma amarilla. RMN 1H (400MHz, $CDCl_3$) δ ppm 7,23 (s, 1 H), 6,95 (s, 1 H), 3,78 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 3,14-3,10 (m, 1 H), 2,79-2,51 (m, 4H), 2,00 (s, 1 H).

Ejemplo 9: Síntesis de 2-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona



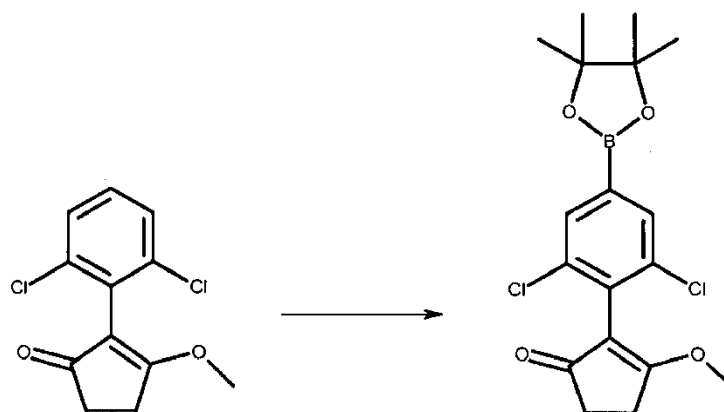
Un vial de microondas cargado con 2-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona (0,147 g, 0,398 mmoles), ácido but-2-inoico (0,0368 g, 0,437 mmoles), diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) (0,0141 g, 0,0199 mmoles) y 1,4-bis-(difenilfosfina)butano (0,0170 g, 0,0398 mmoles) se cerró herméticamente, y se añadió dimetilsulfóxido (2 ml) vía una jeringa, seguido de fluoruro de tetrabutilamonio (1 mol/l) en tetrahidrofurano (0,795 ml, 0,795 mmoles), y después la disolución se calentó bajo irradiación de microondas a 110°C durante 40 minutos. La reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, se vertió en agua (20 ml) y se diluyó con EtOAc (10 ml). Las fases se separaron, y la fase acuosa se extrajo en acetato de etilo (2 x 10 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (10 ml), se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida para dar una goma amarilla, 230 mg. El residuo se disolvió en diclorometano, se adsorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de EtOAc/isohexano para dar el compuesto deseado como una goma amarilla (42 mg, 32%) como una mezcla separable de atropisómeros con datos espectrales idénticos. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ ppm 7,09 (s, 1 H), 6,82 (s, 1 H), 3,77 (s, 3H), 3,64 (s, 3H), 3,11-3,09 (m, 1 H), 2,74-2,51 (m, 4H), 2,05 (s, 3H), 1,99 (s, 1 H).

Ejemplo 10: Síntesis de 2-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-4-prop-2-inil-ciclopentano-1,3-diona (Compuesto A-31)



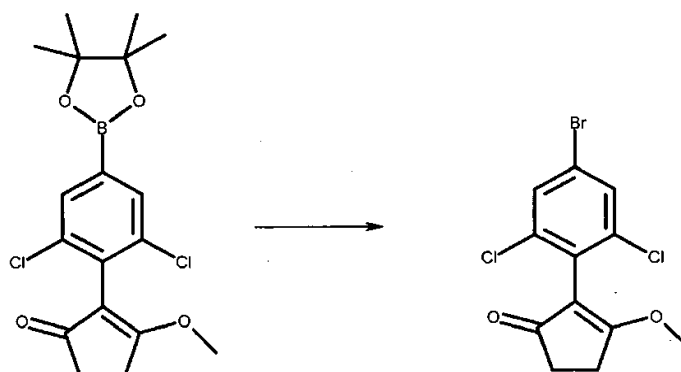
Una disolución de 2-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona (0,042 g, 0,1277 mmoles) en acetona (1,5 ml) y HCl acuoso 2M (0,5 ml) se calentó bajo irradiación de microondas a 100°C durante 30 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, y después se diluyó con diclorometano (5 ml) y con agua (5 ml), y después se separó mediante elución a través de un cartucho de separación de fase, lavando con más diclorometano. El filtrado orgánico se evaporó hasta sequedad a presión reducida para dar un sólido amarillo. El producto bruto se disolvió en diclorometano y se adsorbió sobre sílice, y después se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de EtOAc/isohexano para dar el producto deseado como una mezcla de atropisómeros. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ ppm 7,13 (s, 1 H), 6,85 (s, 1 H), 3,79 (s, 3H), 2,99-2,56 (m, 5H), 2,06 (s, 3H), 2,00 (s, 1 H).

Intermedio 9: Síntesis de 2-[2,6-dicloro-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona



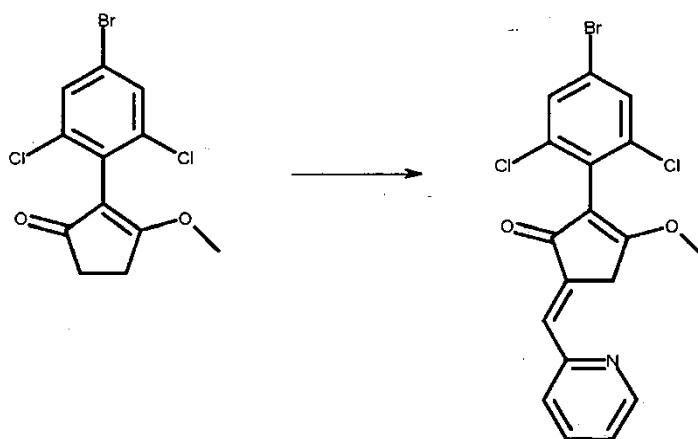
Una vasija de microondas se cargó con 4-terc-butil-2-(4-terc-butil-2-piridil)piridina (32 mg, 0,117 mmoles), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (3,53 g, 13,6 mmoles) y di- μ -metoxobis(1,5-ciclooctadien)diiridio(I) (77 mg, 0,117 mmoles). La vasija se purgó con un ciclo de evacuación/nitrógeno tres veces, y se añadió metil terc-butil éter (10 ml). La mezcla de reacción ahora roja/marrón se añadió entonces a un segundo vial de microondas que contiene 2-(2,6-diclorofenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (1,00 g, 3,89 mmoles) en metil terc-butil éter (5 ml). El vial se cerró herméticamente y se calentó a 80°C durante 1 hora bajo irradiación de microondas. La mezcla de reacción se enfrió, se adsorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de EtOAc/isohehexano para dar el producto deseado como un sólido blanco (1,67 g, contaminado con subproductos de pinacol). RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) δ ppm 7,65 (s, 2H), 3,75 (s, 3H), 2,82-2,78 (m, 2H), 2,65-2,60 (m, 2H), 1,25 (s, 12H).

Intermedio 10: Síntesis de 2-(4-bromo-2,6-dicloro-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona



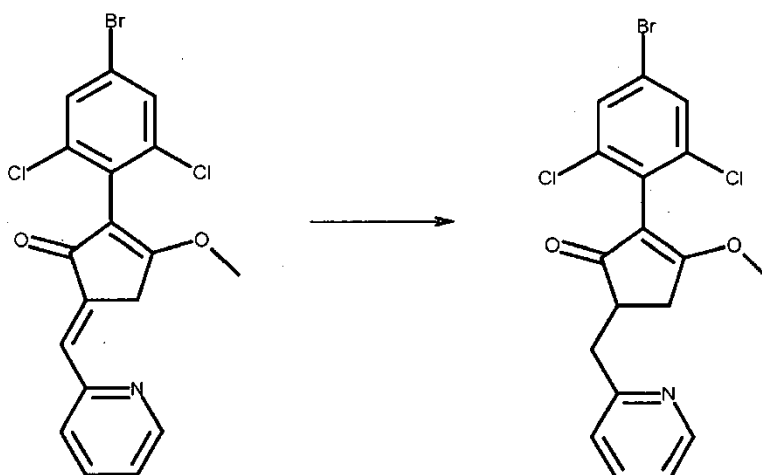
A una disolución agitada de 2-[2,6-dicloro-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (1,49 g, 3,89 mmoles) en MeOH (39 ml) se añadió CuBr_2 (2,61 g, 11,7 mmoles) en agua (39 ml). La reacción se calentó a 85°C durante 2 horas. El MeOH se eliminó a presión reducida, y el residuo se extrajo con EtOAc (30 ml). La fase orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de NH_4Cl (2 x 20 ml). Los lavados acuosos combinados se extrajeron con EtOAc (2 x 20 ml). Los orgánicos combinados se secaron sobre MgSO_4 , se filtraron y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida. El residuo se disolvió en acetona (30 ml) y K_2CO_3 (650 mg, 4,67 mmoles), y se añadió MeI (0,266 ml, 4,28 mmoles). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas, después se diluyó con H_2O (50 ml) y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 30 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre MgSO_4 , se filtraron y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida para dar el producto deseado (0,96 g, 73%) como un sólido amarillo pálido. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) δ ppm 7,52 (s, 2H), 3,85 (s, 3H), 2,85-2,80 (2H, m), 2,65-2,60 (2H, m).

Intermedio 11: Síntesis de (5E)-2-(4-bromo-2,6-dicloro-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridilmetilen)ciclopent-2-en-1-ona



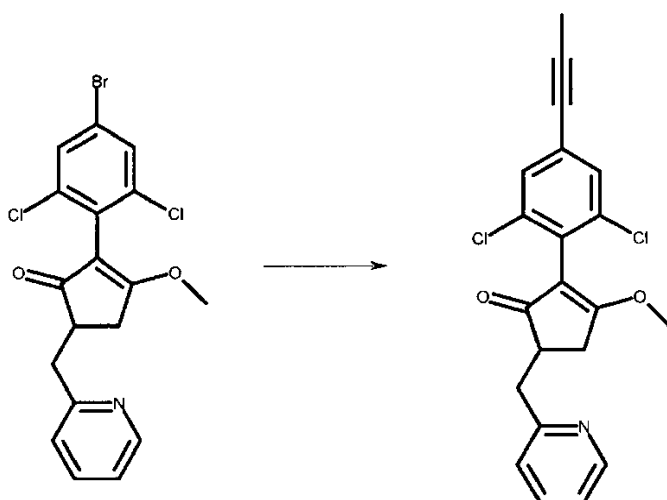
5 A una disolución agitada de 2-(4-bromo-2,6-dicloro-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (0,86 g, 2,56 mmoles) en tetrahidrofurano anhidro (17 ml) a 0°C en una atmósfera de nitrógeno se añadió gota a gota hexametildisilazida de potasio (2,81 ml de una disolución 1,0M en tetrahidrofurano, 2,81 mmoles) durante 10 minutos, seguido de adición
 10 gota a gota de una disolución de piridin-2-carbaldehído (0,268 ml, 2,81 mmoles) en tetrahidrofurano (1 ml) durante 5 minutos. La reacción se agitó a 0°C durante 10 minutos y después se dejó calentar hasta la temperatura ambiente durante 1,5 horas. La reacción se paralizó con NH₄Cl acuoso saturado (25 ml) y se extrajo con EtOAc (3 x 25 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (15 ml), se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida. El producto bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de EtOAc/isohexano para dar el producto deseado (250 mg, 20%). RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ ppm 8,70 (d, 1 H), 7,70 (dd, 1 H), 7,55 (s, 2H), 7,45 (d, 1 H), 7,40 (s, 1 H), 7,25-7,20 (m, 1 H), 4,05 (s, 2H), 3,95 (s, 3H).

Intermedio 12: Síntesis de 2-(4-bromo-2,6-dicloro-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridilmetil)ciclopent-2-en-1-ona



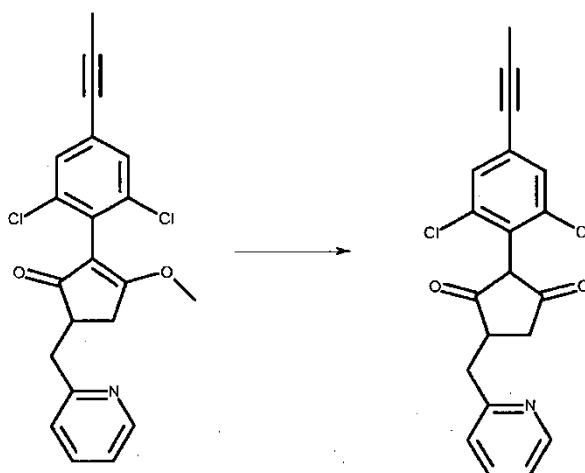
15 A una disolución agitada de (5E)-2-(4-bromo-2,6-dicloro-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridilmetil)ciclopent-2-en-1-ona (235 mg, 0,55 mmoles) en AcOH glacial (2,4 ml) a 0°C se añadió cinc en polvo (126 mg, 1,94 mmoles) en porciones durante 10 minutos. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y después se diluyó con EtOAc (25 ml), se filtró a través de Celite y se eluyó mediante lavado con más EtOAc (2 x 20 ml). El filtrado se evaporó hasta sequedad a presión reducida y después se destiló azeotrópicamente con tolueno y después con MeOH para
 20 dar el producto deseado (235 mg, 99%) como una goma marrón. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ ppm 8,52 (d, 1H), 7,60(dd, 1 H), 7,45 (2 x s, 2 x 1 H), 7,25 (d, 1 H), 7,15 (dd, 1 H), 3,80 (s, 3H), 3,45-3,35 (1 H, m), 3,20-3,10 (m, 1 H), 3,00 -2,90 (1 H, m), 2,90-2,85 (m, 2H).

Ejemplo 11: Síntesis de 2-(2,6-dicloro-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridilmetil)ciclopent-2-en-1-ona



Un vial de microondas se cargó con 2-(4-bromo-2,6-dicloro-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridilmetil)ciclopent-2-en-1-ona (90 mg, 0,21 mmoles), fluoruro de cesio (CsF, 64 mg, 0,42 mmoles), yoduro de cobre(I) (CuI, 8 mg, 0,042 mmoles), aducto de dicloro[1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) diclorometano (23 mg, 0,032 mmoles), tributil(prop-1-inil)estannano (83 mg, 0,25 mmoles) y *N,N*-dimetilformamida (0,9 ml), se cerró herméticamente y se calentó a 120C bajo irradiación de microondas durante 30 minutos. Se añadieron más fluoruro de cesio (32 mg, 0,21 mmoles), yoduro de cobre(I) (4 mg, 0,021 mmoles), aducto de dicloro[1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) diclorometano (12 mg, 0,016 mmoles) y tributil(prop-1-inil)estannano (42 mg, 0,13 mmoles), y la reacción se calentó a 120C bajo irradiación de microondas durante otros 30 minutos. La reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, se diluyó con agua (10 ml) y con Et₂O (10 ml) y se filtró a través de Celite. Las fases filtradas se separaron, y la fase acuosa se extrajo con más Et₂O (2 x 10 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (10 ml), se secaron sobre MgSO₄, se filtraron, y se evaporaron hasta sequedad a presión reducida. El producto bruto se disolvió en EtOAc, se absorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando un gradiente de EtOAc/isohehexano para dar el producto deseado (26 mg, 32%). RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ ppm 8,50 (d, 1 H), 7,60 (dd, 1 H), 7,30 (2 x s, 2 x 1 H), 7,25 (d, 1 H), 7,15 (dd, 1 H), 3,75 (s, 3H), 3,40-3,35 (m, 1 H), 3,20-3,10 (m, 1 H), 3,00-2,90 (m, 1 H), 2,85-2,80 (m, 2H), 2,05 (s, 3H).

Ejemplo 12: Síntesis de 2-(2,6-dicloro-4-prop-1-inil-fenil)-4-(2-piridilmetil)ciclopentano-1,3-diona (Compuesto A-32)

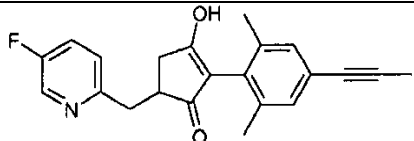
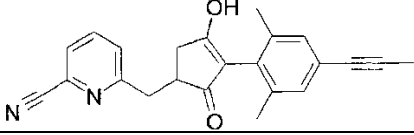
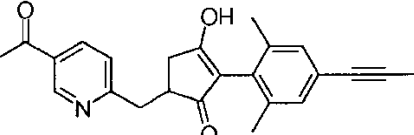
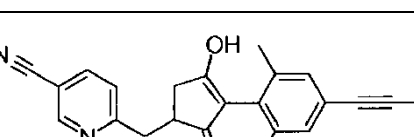
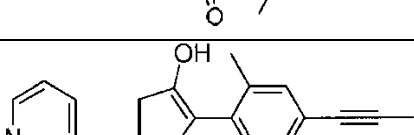
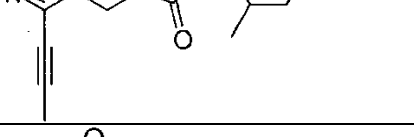
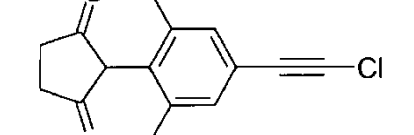
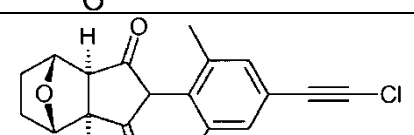
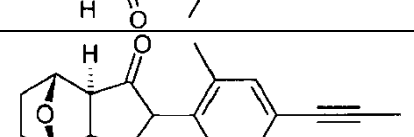
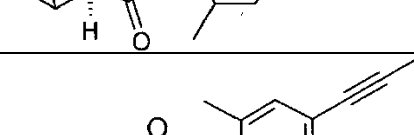


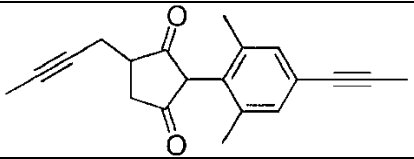
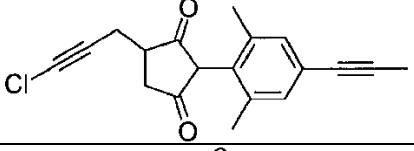
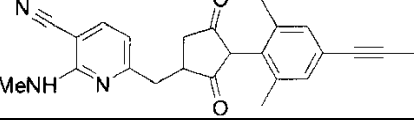
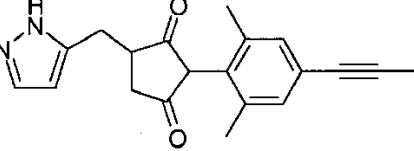
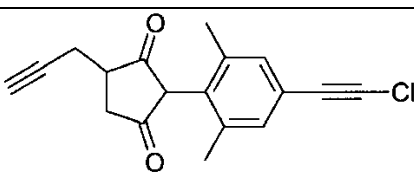
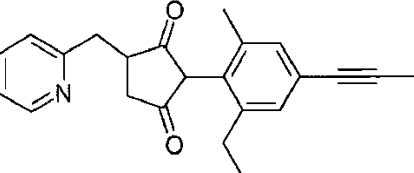
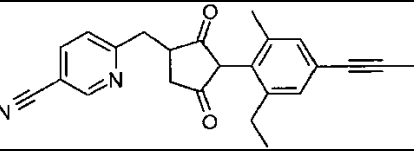
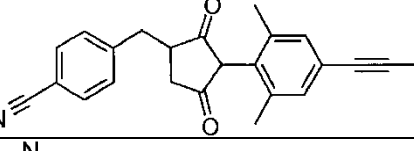
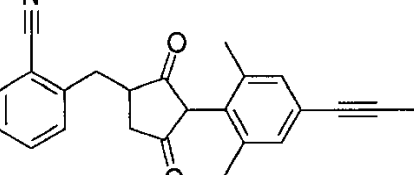
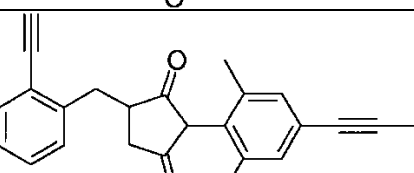
Una mezcla de 2-(2,6-dicloro-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridilmetil)ciclopent-2-en-1-ona (41 mg, 0,106 mmoles) y morfolina (1 ml) se calentaron a 100C durante 4 horas. La reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se repartió entre EtOAc (10 ml) y NH₄Cl acuoso saturado (10 ml). La fase orgánica se lavó con más NH₄Cl acuoso saturado (5 ml), con salmuera (5 ml), se secó sobre MgSO₄, se filtró y se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El producto bruto se purificó sobre FractionLinx para dar el producto deseado (14 mg, 36%). RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ ppm 8,50 (d, 1 H), 7,85 (dd, 1 H), 7,40 (d, 1H), 7,35-7,30 (m, 3H), 6,10 (a, 1 H), 3,40-3,25 (m, 3H), 3,05 (dd, 1 H), 2,40 (dd, 1 H), 2,05 (s, 3H).

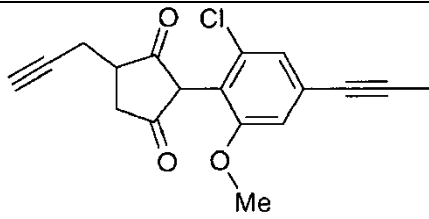
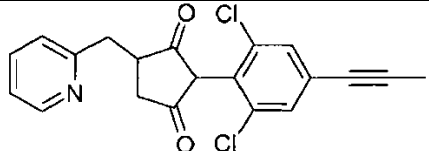
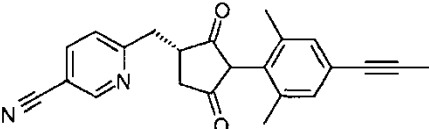
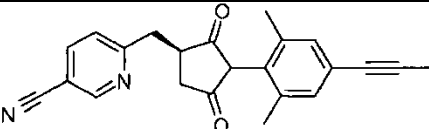
Se prepararon (o es probable que sean preparables) compuestos adicionales en la Tabla T1 a continuación (por ejemplo los Compuestos A-1 a A-34) mediante un método o métodos similares a uno o más de los métodos preparativos descritos aquí anteriormente, usando materiales de partida apropiados.

Tabla T1

Número de compuesto	Estructura	RMN ¹ H (CDCl ₃ excepto que se señale) u otros datos físicos
A-1		δ (delta) (MeOD): 7,05 (s, 2H), 2,68 (s, 4H), 2,06 (s, 6H), 2,00 (s, 3H).
A-2		δ (delta) 8,41 (d, 1H), 7,78 (m, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,29 (t, 1H), 7,04 (d, 2H), 3,26 (m, 3H), 2,97 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 1,93 (s, 3H).
A-3		δ (delta) (MeOD): 8,70-8,75 (d a, 1H), 8,38-8,44 (dt, 1H), 7,93-7,98 (d, 1H), 7,80-7,86 (t, 1H), 7,15-7,18 (s, 2H), 3,30-3,51 (m, 3H), 2,98-3,06 (dd, 1H), 2,56-2,63 (dd, 1H), 2,10-2,11 (s, 3H), 2,11-2,12 (s, 3H).
A-4		δ (delta) (MeOD): 7,23 (s, 1H), 7,1 (s, 1H) 3,96 (t, 2H), 3,4-3,5 (m, 2H), 2,92-2,8 (m, 2H), 2,4 (d, 1H), 2,07 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 2,0 (s, 3H), 1,90-1,65 (m, 4H), 1,40-1,30 (m, 3H).
A-5		δ (delta) 8,41 (d, 1H), 7,78 (m, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,29 (t, 1H), 7,04 (d, 2H), 3,26 (m, 3H), 2,97 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 1,93(s,3H).
A-6		δ (delta) 8,41 (d, 1H), 7,78 (m, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,29 (t, 1H), 7,04 (d, 2H), 3,26 (m, 3H), 2,97 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 1,93 (s, 3H).
A-7		δ (delta) 7,88-7,83 (m,1H), 7,2 (d, 1H), 7,08 (d, 2H), 6,91 (d, 1H), 3,3-3,25 (m, 3H), 3,01-2,92 (m, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,09 (s, 3H), 2,01 (s, 3H).
A-8		δ (delta) 8,28 (s, 1H), 7,63 (d, 1H), 7,29 (d, 1H), 7,1 (d, 2H), 3,3-3,24 (m, 3H) 3,01 (dd, 1H), 2,41 (d, 1H), 2,37 (s, 3H), 2,15 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).
A-9		δ (delta) 7,64 (t, 1H), 7,15-7,2 (m, 2H), 7,03 (d, 2H), 3,25-3,4 (m, 3H), 3,0 (dd, 1H), 2,6 (s, 3H), 2,4 (d, 1H), 2,15 (s, 3H), 2,14 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).
A-10		δ (delta) 7,9-7,94 (m, 2H), 7,65 (d, 1H), 7,23-7,27 (m, 1H), 6,89 (s, 1H), 6,85 (s, 1H), 5,35 (s a, 1H), 3,1-3,2 (m, 2H), 3,0 (d, 1H), 2,7 (dd, 1H), 2,2 (d, 1H), 2,07 (s, 3H), 2,03 (s, 3H) , 1,98 (s, 3H).

A-11		δ (delta) 8,35 (d, 1H), 7,54-7,59 (m, 1H), 7,39-7,42 (m, 1H), 7,1 (d, 2H), 3,27-3,4 (m, 3H), 3,02 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,14 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).
A-12		δ (delta) 7,86 (t, 1H), 7,66 (d, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,06 (d, 2H), 3,2-3,4 (m, 3H), 2,9 (dd, 1H), 2,42 (d, 1H), 2,13 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 2,05 (s, 3H).
A-13		δ (delta) 13,5 (s a, 1H), 9,01 (d, 1H), 8,33 (dd, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,34 (s, 3H), 3,01 (dd, 1H), 2,63 (s, 3H), 2,41 (d, 1H), 2,16 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).
A-14		δ (delta) 13,5 (s a, 1H), 8,75 (s, 1H), 8,04 (s, 1H), 7,45-7,65 (m, 1H), 7,05 (d, 2H), 3,35 (s, 3H), 3,0 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,15 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 2,05 (s, 3H).
A-15		δ (delta) 8,22 (d, 1H), 7,7 (d, 1H), 7,2-7,23 (m, 1H), 7,06 (s, 2H), 3,36 (d, 1H), 3,02 (s, 2H), 2,68 (dd, 1H), 2,5 (d, 1H), 2,11 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 1,86 (s, 3H).
A-16		δ (delta) (d-DMSO) : 7,14 (s, 2H), 2,69 (s, 4H), 2,08 (s, 6H).
A-17		δ (delta) (d-DMSO) : 7,13 (s, 2H), 4,59 (dd, 2H), 2,86 (s, 2H), 2,07 (s, 6H), 1,82 - 1,80 (m, 2H), 1,68 - 1,65 (m, 2H).
A-18		δ (delta) (d-DMSO) : 7,04 (s, 2H), 4,60 - 4,58 (m, 2H), 2,85 (s, 2H), 2,04 (s, 6H), 2,00 (s, 3H), 1,83 - 1,80 (m, 2H), 1,68 - 1,65 (m, 2H).
A-19		δ (delta) (MeOD) 7,46 (d, 1H), 7,02 (d, 2 H), 6,11 (d, 1H), 3,82 (s, 3H), 3,03 - 3,16 (m, 2H) 2,70 - 2,94 (m, 2H), 2,44 - 2,57 (m, 1H), 2,05 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 1,91 (s, 3H).
A-20		δ (delta) (d ₆ -DMSO) 6,99 (s, 2H), 2,83-2,64 (m a, 3H), 2,58-2,48 (m a, 2H), 2,43-2,32 (m a, 1H), 1,99 (s, 6H), 1,98 (s, 3H).

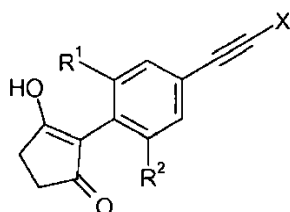
A-21		δ (delta) (MeOD) 7,03 (s, 2H), 2,91-2,77 (m, 2H), 2,70-2,49 (m, 3H), 2,11 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 1,70 (s, 3H).
A-22		δ (delta) (MeOD) 7,04 (s, 2H), 2,95-2,82 (m, 2H), 2,76-2,51 (m, 3H), 2,11 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 1,99 (s, 3H).
A-23		δ (delta) 7,71 (d, 1H), 7,09 (s, 2H), 6,63 (d, 1H), 5,60 (br, 1H), 2,96-3,36 (m, 7H), 2,37-2,45 (m, 1H), 2,13 (s, 6H), 2,02 (s, 3H).
A-24		δ (delta) 7,26 (s, 1H), 7,12 (d, 2 H), 6,18 (d, 1H), 3,35 (s, 1H), 3,21 (d, 1H), 2,87 - 3,05 (m, 2 H), 2,38 (dd, 1H), 2,13 (s, 3 H), 2,09 (s, 3 H), 2,04 (s, 3 H).
A-25		δ (delta) (MeOD) 7,13 (s, 2H), 2,98-2,81 (m, 2H), 2,73-2,67 (m, 3H), 2,31 (s, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,07 (s, 3H).
A-26		δ (delta) (MeOD) 8,53 (d, 1 H), 7,82 - 8,01 (m, 1 H), 7,46 - 7,60 (m, 1 H), 7,35 - 7,44 (m, 1 H), 6,98 - 7,28 (m, 2H), 3,29 3,36 (m, 2 H), 3,11 - 3,23 (m, 1 H), 2,80 - 2,90 (m, 1 H), 2,48 (dt, 1 H), 2,30 - 2,44 (m, 2 H), 2,06 (s, 1,5 H), 1,99 - 2,02 (m, 4,5 H), 0,99 - 1,11 (m, 3H).
A-27		δ (delta) 8,70 (s, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,43 (d, 1H), 6,90-7,10 (2H, m), 3,29 (3H, a), 2,90-3,00 (1H, m), 2,25-2,40 (3H, m), 1,85 (6H, m), 0,90-1,10 (3H, m).
A-28		δ (delta) (MeOD) 7,65 (d, 2H), 7,47 (d, 2H), 7,02 (d, 2H), 3,29-3,23 (m, 1H), 3,18-3,09 (m, 1H), 2,97-2,87 (m, 1H), 2,80-2,70 (m, 1H), 2,40 (d, 1H), 2,04 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 1,89 (s, 3H).
A-29		δ (delta) (MeOD) 7,72 (d, 1H), 7,61 (t, 1H), 7,53 (d, 1H), 7,41 (t, 1H), 7,03 (s, 2H), 3,50-3,42 (m, 1H), 3,24-3,14 (m, 1H), 3,05-2,96 (m, 1H), 2,81-2,72 (m, 1H), 2,48-2,38 (m, 1H), 2,05 (s, 3H), 2,00 (s, 6H).
A-30		δ (delta) (MeOD) 7,51 (d, 1H), 7,40-7,27 (m, 2H), 7,26-7,19 (m, 1H), 7,07 (s, 2H), 3,78 (s, 1H), 3,52-3,43 (m, 1H), 3,27-3,16 (m, 1H), 3,00-2,91 (m, 1H), 2,71-2,61 (m, 1H), 2,60-2,49 (m, 1H), 2,09 (s, 3H), 2,01 (2 x s, 6H).

A-31		δ (delta) 7,13 (s a, 1H), 6,85 (s a, 1H), 3,79 (d, 3H), 2,99 - 2,83 (m, 2H), 2,76 - 2,50 (m, 3H), 2,06 (s, 3H), 2,01 - 1,98 (m, 1H).
A-32		δ (delta) 8,50 (d, 1H), 7,85 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,35-7,30 (m, 3H), 6,10 (a, 1H), 3,40-3,25 (m, 3H), 3,05 (dd, 1H), 2,40 (dd, 1H), 2,05 (s, 3H).
A-33		
A-34		

Se debería observar que ciertos compuestos de la invención existen como una mezcla de isómeros, incluyendo atropisómeros, señalados anteriormente, en las condiciones usadas para obtener los datos de RMN ¹H. Cuando esto ocurrió, los datos caracterizantes se dan para todos los isómeros presentes a temperatura ambiente en el disolvente especificado. Excepto que se señale de otro modo, los espectros de RMN de protón se registraron a temperatura ambiente. Los compuestos caracterizados mediante HPLC-MS se analizaron usando uno de dos métodos descritos más abajo.

Los compuestos de las siguientes Tablas 1 a 22 son ejemplos adicionales de la presente invención. Estos compuestos se obtienen opcionalmente de una manera análoga a la manera en la que se obtienen uno o más de los Compuestos A-1 a A-34.

La Tabla 1 cubre 26 comuestos de la siguiente fórmula



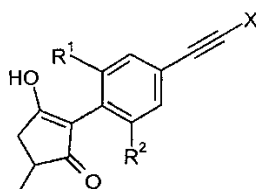
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

Tabla 1

Número de compuesto	R ¹	R ²	X
1.01	Metilo	Hidrógeno	Metilo
1.02	Metilo	Metilo	Metilo
1.03	Metilo	Cloro	Metilo
1.04	Metilo	Metoxi	Metilo
1.05	Metilo	Etilo	Metilo
1.06	Metilo	Vinilo	Metilo
1.07	Metilo	Vinilo	Metilo
1.08	Cloro	Hidrógeno	Metilo

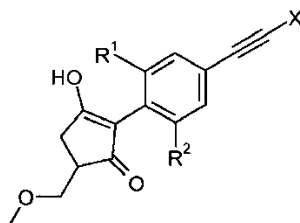
1.09	Cloro	Cloro	Metilo
1.10	Cloro	Metoxi	Metilo
1.11	Cloro	Etilo	Metilo
1.12	Cloro	Etilo	Metilo
1.13	Cloro	Vinilo	Metilo
1.14	Metilo	Hidrógeno	Cloro
1.15	Metilo	Metilo	Cloro
1.16	Metilo	Cloro	Cloro
1.17	Metilo	Metoxi	Cloro
1.18	Metilo	Etilo	Cloro
1.19	Metilo	Etilo	Cloro
1.20	Metilo	Vinilo	Cloro
1.21	Cloro	Hidrógeno	Cloro
1.22	Cloro	Cloro	Cloro
1.23	Cloro	Metoxi	Cloro
1.24	Cloro	Etilo	Cloro
1.25	Cloro	Etilo	Cloro
1.26	Cloro	Vinilo	Cloro

La Tabla 2 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



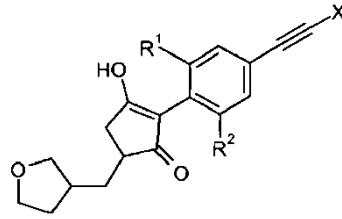
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

5 La Tabla 3 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



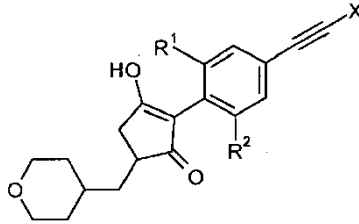
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 4 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



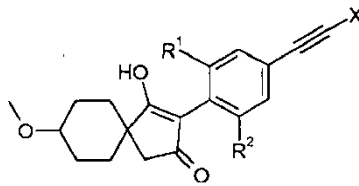
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 5 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



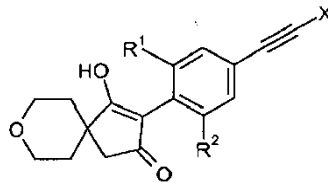
5 en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 6 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

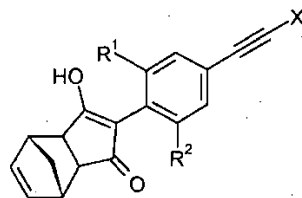
La Tabla 7 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



10

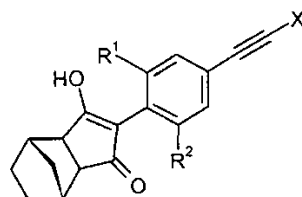
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 8 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



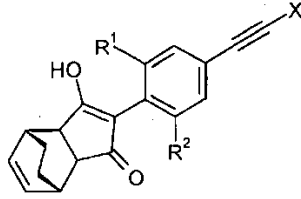
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

15 La Tabla 9 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



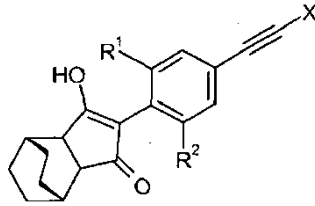
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 10 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



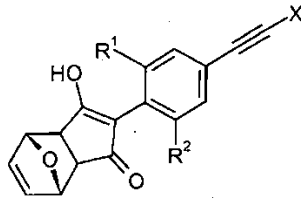
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

5 La Tabla 11 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



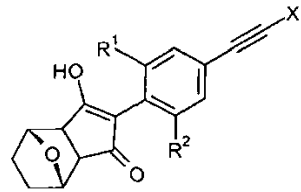
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 12 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



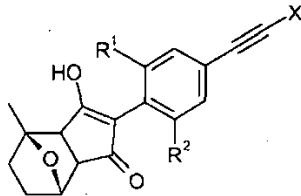
10 en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 13 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

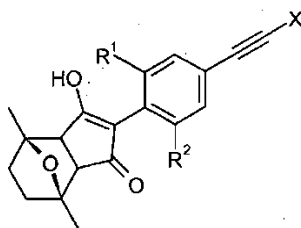
La Tabla 14 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



15

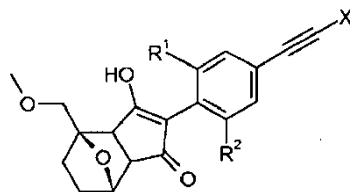
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 15 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



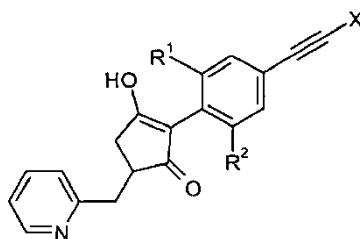
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 16 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



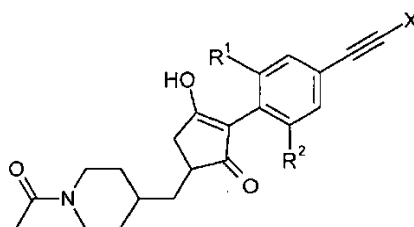
5 en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 17 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

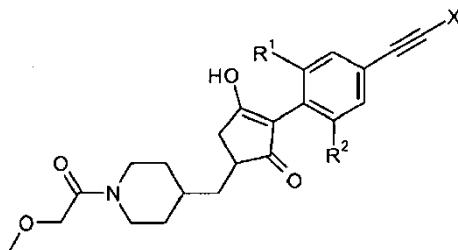
La Tabla 18 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



10

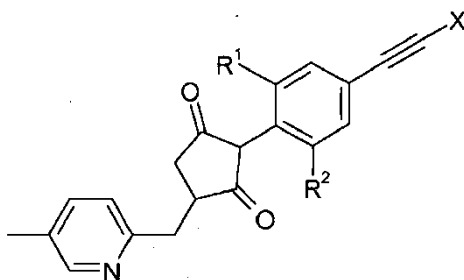
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 19 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



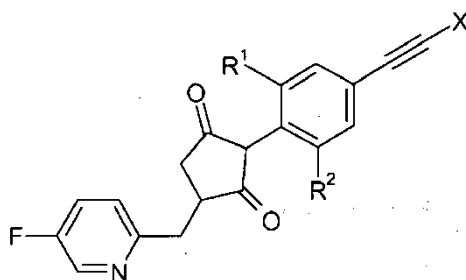
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

15 La Tabla 20 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



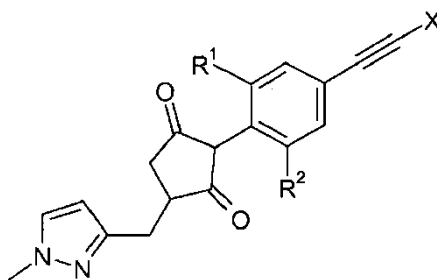
en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 21 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



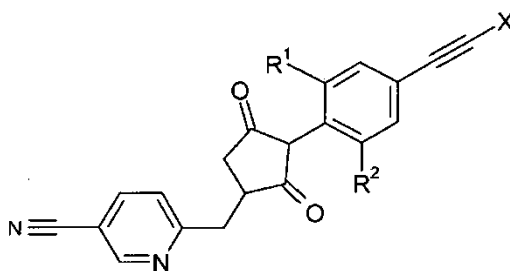
5 en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 22 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 23 cubre 26 compuestos de la siguiente fórmula



10

en la que X, R¹ y R² son como se definen en la Tabla 1.

Ejemplo de preparación de compuestos en los que G es distinto de hidrógeno, a partir de compuestos en los que G es hidrógeno:

15 Preparación de isopropilsulfanilformiato de [2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-3-oxo-4-(2-piridilmetil)ciclopenten-1-ilo] (Compuesto P-9)

20 A una disolución de la 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-4-(2-piridilmetil)ciclopentano-1,3-diona (0,100 g, 0,302 mmoles) en diclorometano (3,02 ml) se añadió N-etil-N-isopropil-propan-2-amina (1,51 mmoles, 0,265 ml). La reacción se enfrió entonces en el congelador durante 30 minutos antes de añadir clorotioformiato de S-isopropilo (0,075 ml, 0,603 mmoles), y después la mezcla de reacción se agitó toda la noche a temperatura ambiente. La reacción se lavó entonces con agua, se secó y se redujo a *vacío*. El producto bruto se purificó entonces mediante

cromatografía en columna, eluyendo con acetonitrilo y diclorometano, para dar el producto deseado (23 mg, 18%). El producto se caracterizó mediante HPLC, según lo siguiente.

Método de HPLC (cromatografía de líquidos de altas prestaciones)

- 5 Los compuestos se analizan usando un sistema de HPLC Waters Fraction Lynx que comprende un inyector/colector 2767 con una bomba de gradiente 2525, CFO, conjunto de fotodiodos 2996, ELSD 2420 y Micromass ZQ2000 equipado con una columna Waters XBridge dC18 (longitud de la columna 50 mm, diámetro interno de la columna 4,6 mm, tamaño de partículas 3,5 micrómetros). El análisis se realizó usando un tiempo de experimento de seis minutos, según la siguiente tabla de gradientes:

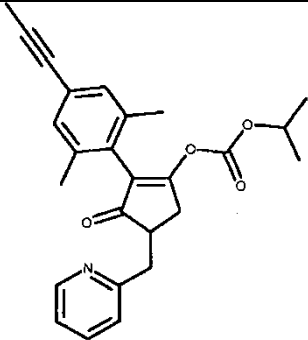
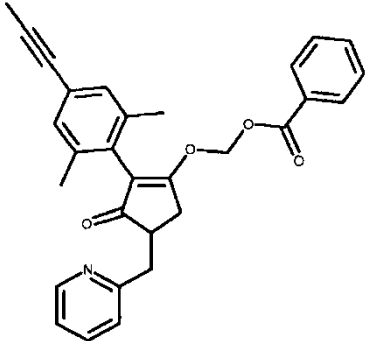
Tiempo (min.)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Caudal (ml / min)
0,00	95,0	5,0	2,5
5,34	0,0	100	2,5
5,69	0,0	100	2,5
5,70	95,0	5,0	2,5
6,00	95,0	5,0	2,5

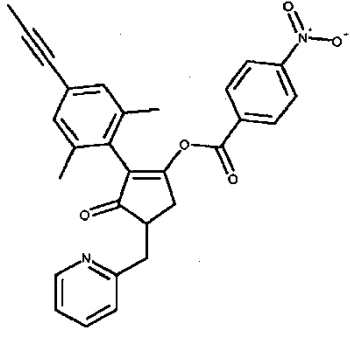
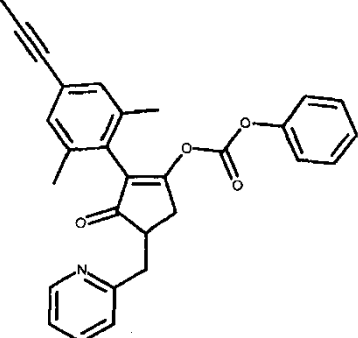
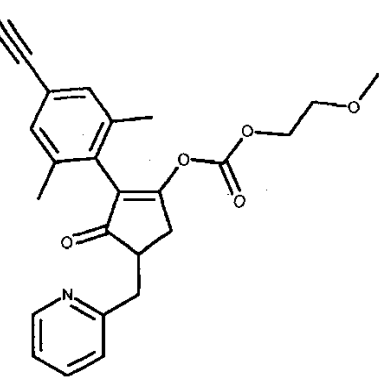
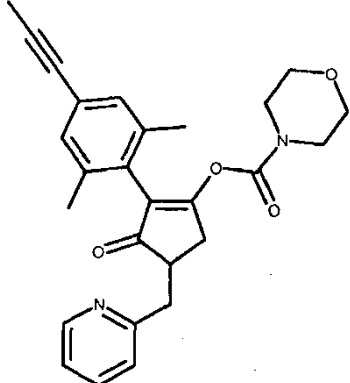
Disolvente A = Agua con acetato de amonio 10 mM;
Disolvente B = Acetonitrilo.

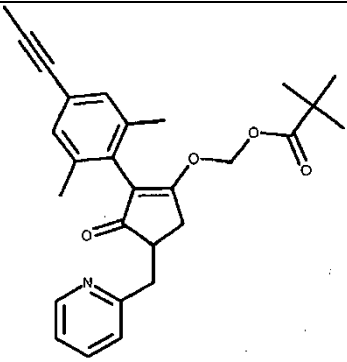
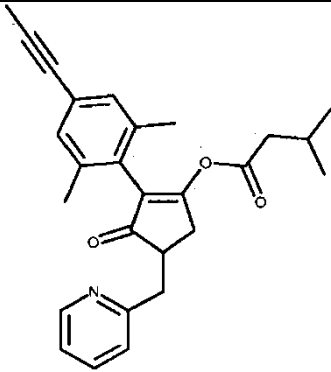
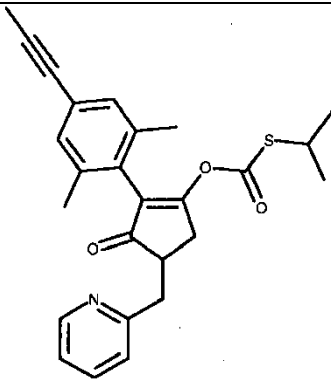
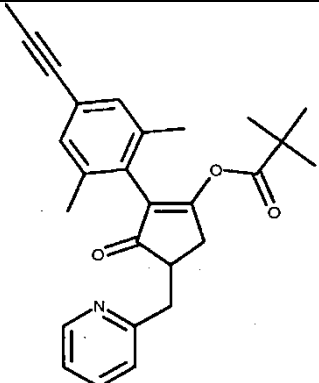
- 10 Los valores característicos obtenidos para cada compuesto fueron el tiempo de retención (registrado en minutos) y el ion molecular, típicamente el catión $M+H^+$.

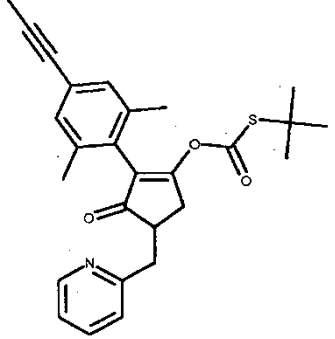
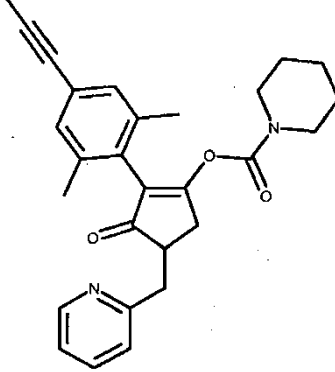
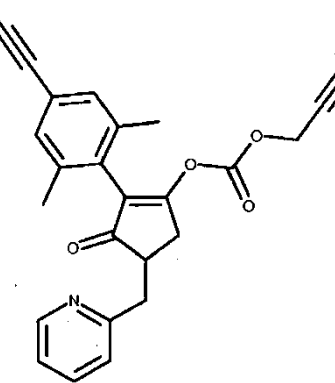
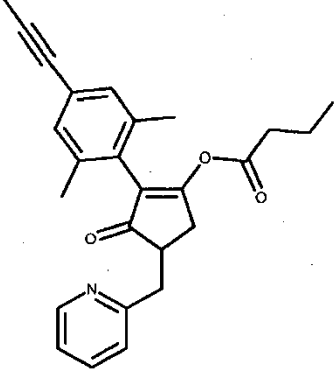
Los siguientes Compuestos P-1 a P-23 son ejemplos adicionales de la presente invención. La mayoría o todos estos se obtuvieron usando sustancialmente el método de preparación mencionado anteriormente, pero variando el agente reaccionante que contiene halógeno (por ejemplo, el agente reaccionante que contiene cloro, habitualmente un cloruro de ácido) como la estructura del grupo "G" (el grupo unido a oxígeno) en las estructuras de producto variadas más abajo. Se dan el MH^+ y el tiempo de retención, según se mide usando sustancialmente el método de HPLC mencionado anteriormente.

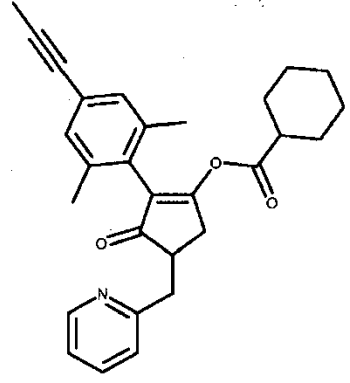
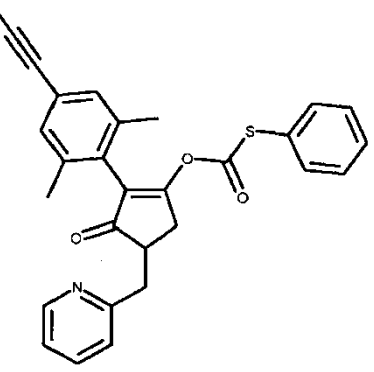
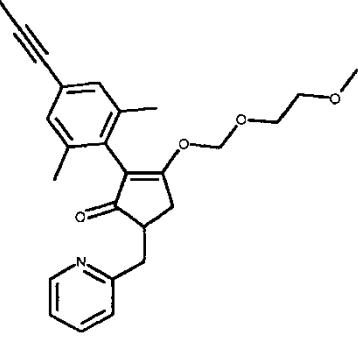
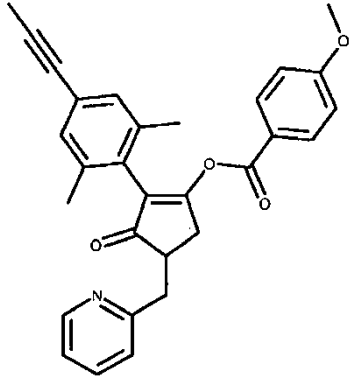
15

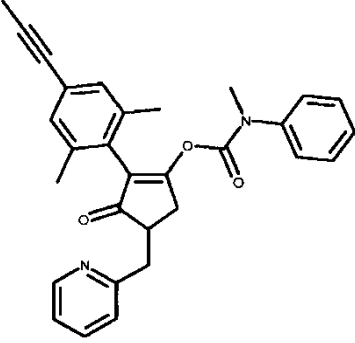
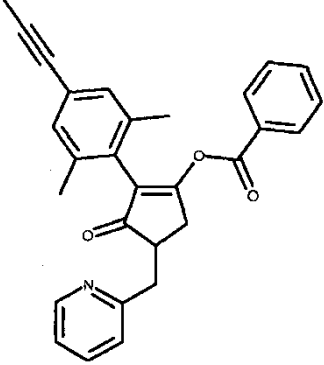
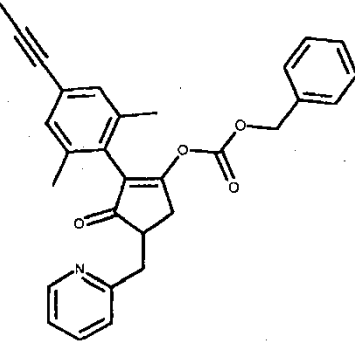
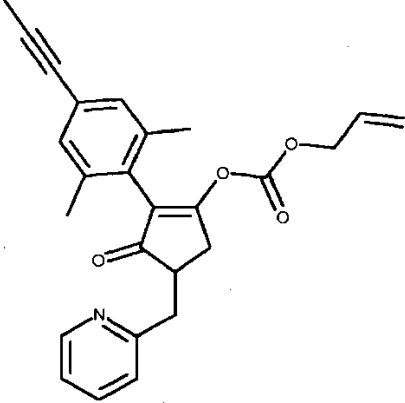
Número de compuesto	Estructura	MH+	Tiempo de retención (min)
P-1		418	4,48
P-2		466	4,51

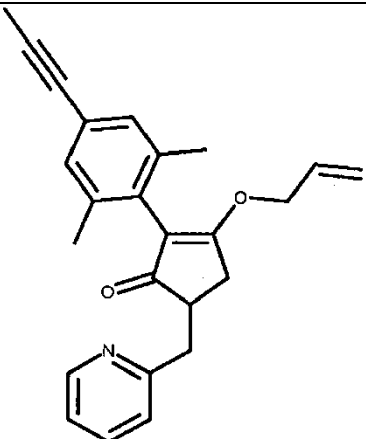
Número de compuesto	Estructura	MH+	Tiempo de retención (min)
P-3		481	4,66
P-4		452	4,66
P-5		434	4,12
P-6		445	3,91

Número de compuesto	Estructura	MH+	Tiempo de retención (min)
P-7		446	4,53
P-8		416	4,8
P-9		434	4,92
P-10		416	4,87

Número de compuesto	Estructura	MH+	Tiempo de retención (min)
P-11		448	5,13
P-12		444	4,49
P-13		414	4,22
P-14		402	4,57

Número de compuesto	Estructura	MH+	Tiempo de retención (min)
P-15		442	5,2
P-16		468	5,02
P-17		420	3,84
P-18		466	4,71

Número de compuesto	Estructura	MH+	Tiempo de retención (min)
P-19		465	4,52
P-20		436	4,76
P-21		466	4,72
P-22		416	4,38

Número de compuesto	Estructura	MH+	Tiempo de retención (min)
P-23		372	4,09

EJEMPLOS BIOLÓGICOS

EJEMPLO BIOLÓGICO 1 – Cribado en invernadero en busca de la actividad herbicida

5 Se siembran en macetas en suelo estándar semillas de una variedad de especies de ensayo. Después de cultivar durante un día (pre-emergencia) o después de 8 días de cultivo (post-emergencia) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una disolución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo “técnico” (es decir, no formulado) en una disolución de acetona/agua (50:50) que contiene 0,5% de Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno, n° de Registro CAS 9005-64-5). A continuación, las plantas de ensayo se hacen crecer en un

10 invernadero en condiciones controladas (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 pre- y post-emergencia, el ensayo se evaluó visualmente, y se dio una puntuación de fitotoxicidad en porcentaje evaluada para cada aplicación herbicida en cada especie de planta/mala hierba (con 100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta).

15 A continuación siguen los ensayos de aplicación de los herbicidas pre- y post-emergencia usando dos selecciones diferentes de malas hierbas.

Ejemplo biológico 1: Actividad herbicida pre-emergencia

20 Plantas de ensayo: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crusgalli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) e *Ipomoea hederacea* (IPOHE). ALOMY, SETFA y ECHCG son malas hierbas monocotiledóneas gramíneas. SOLNI, AMARE e IPOHE son malas hierbas dicotiledóneas (de hoja ancha).

Número de compuesto	Tasa de aplicación (g / ha)	SOLNI	AMARE	STEFTA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
A-1	250	0	0	80	100	100	0
A-3	250	90	90	100	90	100	70
A-16	250	10	40	90	50	100	0
A-17	250	80	100	100	80	100	80
A-18	250	80	100	100	100	100	80

Plantas de ensayo: *Lolium perenne* (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), y *Avena fatua* (AVEFA). Estas cuatro son malas hierbas monocotiledóneas gramíneas.

Número de compuesto	Tasa de aplicación (g / ha)	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-2	250	100	100	100	70
A-4	250	100	100	100	70
A-8	250	100	100	100	100
A-9	250	100	100	100	100
A-10	250	100	80	100	90
A-11	250	100	90	100	70
A-12	250	90	90	100	80
A-13	250	80	80	100	80
A-14	250	90	90	90	50
A-15	250	100	90	100	70
A-19	250	100	100	100	100
A-20	250	100	100	100	90
A-21	250	100	100	100	60
A-22	250	90	90	100	80
A-23	250	80	80	100	80
A-24	250	100	100	100	80
A-25	250	100	90	100	70
A-26	250	100	100	100	100
A-27	250	100	90	100	90
A-28	250	90	70	100	70
A-29	250	50	50	80	100

Ejemplo Biológico 1: Actividad herbicida post-emergencia

Plantas de ensayo: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crusgalli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) e *Ipomoea hederacea* (IPOHE). ALOMY, SETFA y ECHCG son malas hierbas monocotiledóneas gramíneas. SOLNI, AMARE y IPOHE son malas hierbas dicotiledóneas (de hoja ancha).

5

Número de compuesto	Tasa de aplicación (g / ha)	SOLNI	AMARE	SEFTA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
A-1	250	10	0	70	90	100	30
A-3	250	70	60	100	90	100	30
A-16	250	20	10	70	50	100	10
A-17	250	70	10	90	80	100	70

ES 2 599 807 T3

A-18	250	80	30	100	100	100	80
------	-----	----	----	-----	-----	-----	----

Plantas de ensayo: *Lolium perenne* (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHGG), y *Avena fatua* (AVEFA). Estas cuatro son malas hierbas monocotiledóneas gramíneas.

Número de compuesto	Tasa de aplicación (g / ha)	LOLPE	ALOMY	ECHGG	AVEFA
A-2	250	100	100	100	100
A-4	250	100	90	100	100
A-5	250	80	80	90	90
A-6	250	100	100	100	100
A-7	250	100	100	100	90
A-8	250	100	100	100	100
A-9	250	100	90	100	100
A-10	250	100	90	100	90
A-11	250	100	100	100	90
A-12	250	90	90	100	100
A-13	250	80	70	100	80
A-14	250	100	100	100	90
A-15	250	100	90	100	100
A-19	250	100	100	100	100
A-20	250	100	100	100	90
A-21	250	100	100	100	80
A-22	250	80	60	100	0
A-23	250	90	100	100	90
A-24	250	100	100	100	100
A-25	250	100	90	100	100
A-26	250	100	100	100	100
A-27	250	90	70	100	100
A-28	250	90	90	100	80
A-29	250	100	100	100	80

5 **EJEMPLO BIOLÓGICO 2 – Datos herbicidas comparativos**

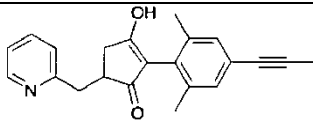
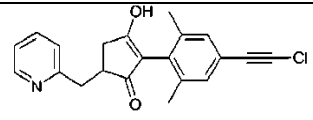
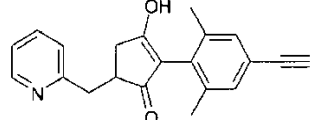
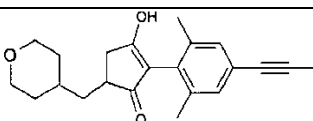
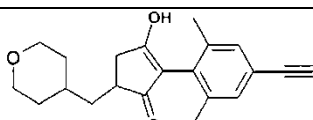
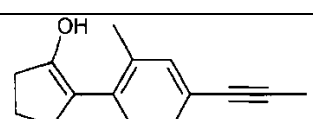
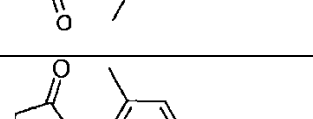
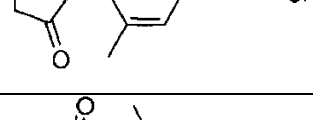
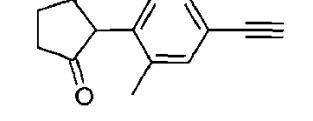
Los datos herbicidas comparativos se dan para ciertos compuestos ejemplificados con grupos de cabeza 4-(prop-1-inil)-2,6-dimetilfenílico o 4-(cloroetil)-2,6-dimetilfenílico, comparados con los compuestos comparativos correspondientes con grupos de cabeza 4-etil-2,6-dimetilfenílico, como sigue.

10 Excepto cuando se especifique de otro modo, el cribado en invernadero para determinar la actividad herbicida es sustancialmente el mismo que el presentado en el Ejemplo Biológico 1 aquí anteriormente. Las abreviaturas de las malas hierbas son como se definen en el Ejemplo Biológico 1.

5 A partir de los resultados más abajo se puede observar que, para aquellos compuestos ejemplificados con grupos de cabeza 4-(prop-1-inil)-2,6-dimetilfenílico o 4-(cloroetil)-2,6-dimetilfenílico cuyos resultados se dan más abajo en el Ejemplo Biológico 2, éstos son herbicidas generalmente más potentes cuando se usan post-emergencia frente a las especies de malas hierbas monocotiledóneas gramíneas ensayadas y en las condiciones ensayadas, en comparación con los compuestos comparativos correspondientes con grupos de cabeza 4-etinil-2,6-dimetilfenílico ensayados en condiciones comparables.

Ejemplo Biológico 2: Actividad herbicida post-emergencia (datos comparativos)

Tabla B2(A) – Las actividades herbicidas post-emergencia (porcentaje de fitotoxicidad) a una tasa de aplicación de 62,5 g/ha son como siguen:

Compuesto nº	Estructura	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-2		100	100	100	90	no ensayado
A-3		no ensayado	90	100	no ensayado	90
Ejemplo comparativo X-1		100	100	80	90	no ensayado
A-4		100	90	100	100	no ensayado
Ejemplo comparativo X-2		90	90	90	90	no ensayado
A-1		no ensayado	80	100	no ensayado	60
A-16		no ensayado	10	90	no ensayado	80
Ejemplo comparativo X-3		no ensayado	0	20	no ensayado	0
A-17		no ensayado	70	100	no ensayado	80

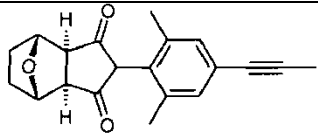
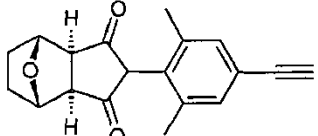
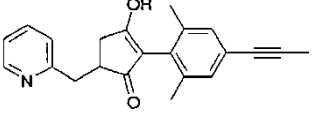
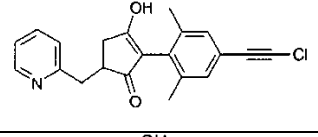
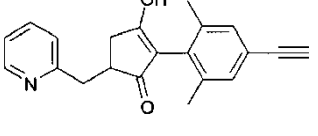
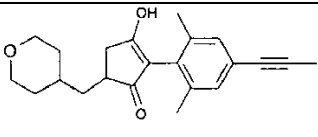
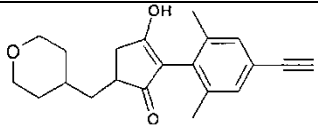
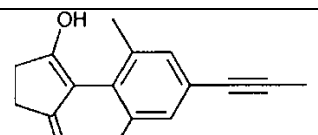
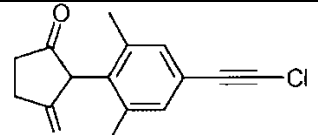
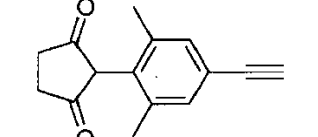
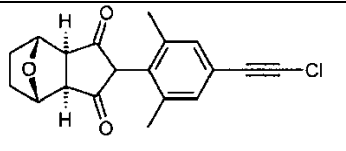
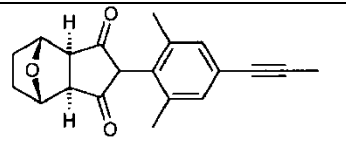
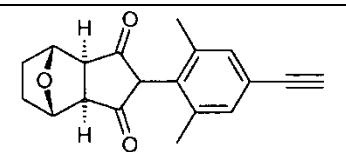
A-18		no ensayado	100	100	no ensayado	90
Ejemplo comparativo X-4		no ensayado	80	80	no ensayado	40

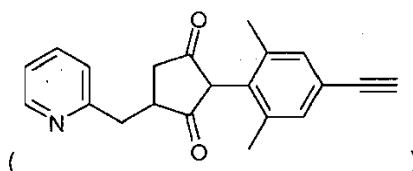
Tabla B2(B) – Las actividades herbicidas post-emergencia (porcentaje de fitotoxicidad) a una tasa de aplicación de 15,625 g/ha son como siguen:

Compuesto nº	Estructura	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-2		100	90	100	80	no ensayado
A-3		no ensayado	90	100	no ensayado	80
Ejemplo compar. X-1		60	60	70	50	no ensayado
A-4		100	70	100	100	no ensayado
Ejemplo comparativo X-2		80	60	70	90	no ensayado
A-1		no ensayado	20	70	no ensayado	40
A-16		no ensayado	10	70	no ensayado	0
Ejemplo comparativo X-3		no ensayado	0	0	no ensayado	0

A-17		no ensayado	60	100	no ensayado	80
A-18		no ensayado	90	100	no ensayado	70
Ejemplo comparativo X-4		no ensayado	30	80	no ensayado	40

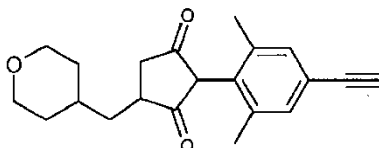
Notas con respecto a los Ejemplos Comparativos X-1, X-2, y X-4:

El Ejemplo Comparativo X-1



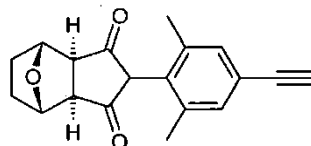
- 5 se describe como Compuesto T65 en la página 83 del documento WO 2010/069834 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), compuestos los cuales se afirma que tienen propiedades herbicidas.

El Ejemplo Comparativo X-2 (

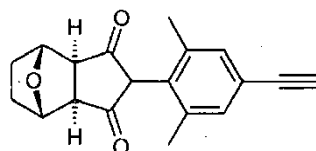


- 10) se describe en la Tabla 19 en las páginas 126-127 del documento WO 2010/000773 A1, con referencia a las definiciones de los sustituyentes del compuesto 1.042 en la Tabla 1 en las páginas 113-114 del documento WO 2010/000773 A1. El documento WO 2010/000773 A1 (Syngenta Limited) describe compuestos de 5-(heterociclilalquil)-3-hidroxi-2-fenilciclopent-2-enonas y ciertos derivados de los mismos como herbicidas.

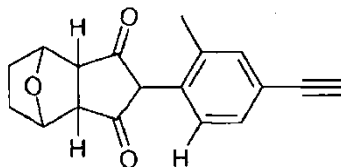
El Ejemplo Comparativo X-4 (



- 15) está cubierto por, pero no se describe específicamente en, el documento WO 2009/019005 A2 (Syngenta Limited), cuyos compuestos se afirma que tienen propiedades herbicidas. [Por lo tanto, un aspecto adicional de la presente invención proporciona un compuesto que tiene la siguiente estructura:



o una sal agroquímicamente aceptable del mismo]. El documento WO 2009/019005 A2 describe el siguiente compuesto en la Tabla 35 en la página 139, con referencia a las definiciones de los sustituyentes del compuesto 1.001 en la Tabla 1 en la página 110 del documento WO 2009/019005 A2:



5 EJEMPLO BIOLÓGICO 3 – Cribado en invernadero en busca de la actividad herbicida

Método de ensayo: Se sembraron en macetas en suelo estándar semillas de una variedad de especies de ensayo. Después de cultivar durante un día (pre-emergencia) o después de 12 días de cultivo (post-emergencia) en condiciones controladas en un invernadero (especies de clima templado a 24/18°C, especies de clima frío a 20/16°C, ambos en día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una disolución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo “técnico” (es decir, no formulado) disuelto en acetona más IF50, a una relación 1:20 de ingrediente activo “técnico” a IF50. La IF50 contiene alrededor de 10,56% en peso de Emulsogen EL™ (etoxilato de aceite de ricino, n° de Registro CAS 61791-12-6), alrededor de 42,22% en peso de N-metilpirrolidona, y alrededor de 42,22% en peso de DPG-monoetil éter (éter monoetílico de dipropilenglicol). El auxiliar X-77 (una mezcla de alquil aril polioxietilenglicoles y ácidos grasos libres en isopropanol, n° de Registro CAS 11097-66-8) se añade a la disolución acuosa de pulverización para formar una disolución al 0,2% v/v, antes de pulverizarla sobre las plantas.

Las plantas de ensayo se hacen crecer entonces en un invernadero en condiciones controladas (a 24/18°C o 20/16°C, día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 15 días tras la aplicación del herbicida (15 DAA) (para post-emergencia), y tras 20 DAA (para pre-emergencia), el ensayo se evaluó visualmente, y se da una puntuación de fitotoxicidad en porcentaje evaluada para cada aplicación herbicida en cada especie de planta/mala hierba (con 100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta).

Entre otras, se ensayaron las siguientes especies vegetales:

Nombre en latín de la especie	Nombre común en inglés	Código de BAYER de la especie vegetal
-------------------------------	------------------------	---------------------------------------

Especies de clima frío:

Triticum aestivum	trigo	TRZAW
Alopecurus myosuroides	cola de zorro	ALOMY
Avena fatua	avena loca	AVEFA
Lolium perenne	ballico perenne	LOLPE

Especies de clima templado:

Echinochloa crus galli	pasto dentado	ECHCG
------------------------	---------------	-------

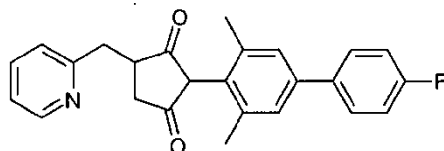
Ejemplo Biológico 3: Actividad herbicida post-emergencia

Los resultados de la actividad herbicida post-emergencia sobre algunas malas hierbas gramíneas y sobre trigo (TRZAW) para algunos compuestos de la invención (que tienen grupos prop-1-inílicos en la posición 4 del anillo fenílico) y para algunos ejemplos comparativos (que no tienen grupos prop-1-inílicos en la posición 4 del anillo fenílico) son como siguen. Éstos dan una indicación aproximada del nivel de selectividad sobre trigo para estos compuestos ensayados, cuando no se usa un protector de herbicida tal como cloquintocet-mexilo:

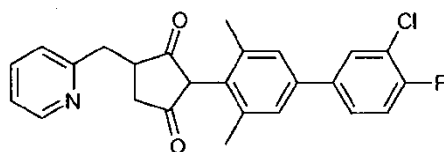
Número de compuesto	Tasa de aplicación (g/ha)	TRZAW	ALOMY	AVEFA	LOLPE	ECHCG
A-2	30	30	90	70	90	100
A-4	30	80	100	80	100	100
A-7	30	40	70	40	80	80

A-8	30	40	80	70	90	70
A-9	30	20	70	30	50	70
A-11	30	40	90	70	80	100
A-14	30	20	70	0	70	90
A-19	30	70	100	90	80	100
A-19	15	20	80	40	30	70
A-18	8	40	70	30	80	80
Compuesto T71, del documento WO 2010/069834	30	80	100	100	90	100
Compuesto 1 en la tabla 22, del documento WO 2010/069834	30	70	100	90	70	90
Compuesto 27 en la tabla 17, del documento WO 2010/069834	30	50	70	30	10	100
A-1	125	40	70	0	50	80
A-7	60	50	80	50	90	100
A-9	60	30	80	30	100	100
A-10	60	50	80	50	40	80
A-11	60	50	100	100	100	100
A-14	60	40	90	60	80	90
A-15	60	30	50	80	40	80

Notas: el Compuesto T71 descrito en el documento WO 2010/069834 (Syngenta) es

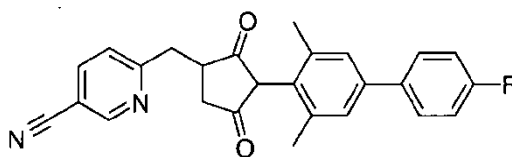


El compuesto 1 en la Tabla 22, descrito en el documento WO 2010/069834 es



5

El compuesto 27 en la Tabla 17, descrito en el documento WO 2010/069834 es:



EJEMPLO BIOLÓGICO 4: Datos de actividad herbicida post-emergencia y de fitotoxicidad del cultivo de cereal a 30 y 60 g/ha para diversos compuestos, con o sin 50 g/ha de protector herbicida cloquintocet-mexilo

Ejemplo Biológico 4A (compuestos previamente formulados):

- 5 Se sembraron en macetas en suelo estándar semillas de una variedad de especies de ensayo. Después de cultivar durante 14 días en condiciones controladas en un invernadero (a 22/16°C, día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con los compuestos de ensayo. Las plantas de ensayo se hicieron crecer en un invernadero en condiciones controladas (a 22/16°C, día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 14 días, el ensayo se evaluó visualmente (100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta).
- 10 Los datos de actividad herbicida (fitotoxicidad) post-emergencia, sobre ciertas malas hierbas monocotiledóneas gramíneas y cultivos de cereales en un invernadero, se miden 14 días después de la aplicación del herbicida (14 DAA), entre otras para tasas de aplicación post-emergencia de 30 o 60 g/ha del herbicida de ensayo, con o sin 50 g/ha de protector de herbicida cloquintocet-mexilo aplicado sustancialmente al mismo tiempo que el herbicida.
- 15 La actividad herbicida (fitotoxicidad) se evalúa visualmente, y se da una puntuación de fitotoxicidad en porcentaje evaluada para cada aplicación herbicida en cada especie vegetal (con 100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta). Para cada experimento se realizan dos repeticiones, y se da a conocer el dato de actividad herbicida (fitotoxicidad) media.
- 20 El Ejemplo Biológico 4A se usa en compuestos formulados previamente, típicamente compuestos formulados previamente como concentrados emulsionables (EC), en el que los EC contienen el compuesto herbicida bajo ensayo disuelto en uno o más disolventes orgánicos, y en el que los EC también contienen uno o más tensioactivos o emulsionantes. En el método de ensayo, el EC que contiene el herbicida (más una formulación de cloquintocet-mexilo si ésta también está presente) se diluye generalmente con agua para formar una emulsión, y la emulsión resultante se pulveriza sobre las plantas de malas hierbas y/o de cultivos que han salido.
- 25 Para el ensayo de los Compuestos A-5 y A-6, cada uno de estos compuestos se formuló de forma independiente en un concentrado emulsionable que contiene 10% p/p del compuesto herbicida, 9% p/p de etoxilato de aceite de ricino (un emulsionante, presente como Emulsogen™ EL360), 6% p/p de dodecibencenosulfonato (lineal) de calcio (un emulsionante, presente como Nansa™ EVM 63B), 3% p/p de etoxilato de triestirilfenol que tiene 16 moles de etoxilación por mol de molécula (un emulsionante, presente como Soprophor™ BSU), 10% p/p de benzoato de bencilo (como disolvente), 20% p/p de 1-metil-2-pirrolidona (como disolvente), y el resto de *N*-octil-2-pirrolidona (como disolvente). Los disolventes y tensioactivos/emulsionantes se mezclaron en primer lugar juntos para formar un EC "blanco", y entonces se añadió el compuesto herbicida y se disolvió en esta mezcla de disolventes y emulsionantes para preparar el concentrado emulsionable, para dar una formulación/composición de EC que contiene aproximadamente 100 g/l de compuesto herbicida activo.
- 30
- 35 En los ensayos de los Compuestos A-5 y A-6, el cloquintocet-mexilo se preformuló como una formulación/composición que contiene 10% p/p de cloquintocet-mexilo, 6% p/p de Emulsogen™ EL360 (como emulsionante), 4% p/p de Nansa™ EVM 63B (como agente humectante), 1% p/p de Drapex™ 39 (aceite de soja epoxidado), 20% p/p de 1-metil-2-pirrolidona (como disolvente), y el resto como Solvesso™ 200ND (una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, como disolvente).
- 40 A continuación se da una selección de resultados según el método del Ejemplo Biológico 4A para los Compuestos A-5 y A-6 (que son los dos enantiómeros de un compuesto). Se realizaron dos repeticiones para cada experimento; se da el dato de actividad herbicida (fitotoxicidad) media.

Ejemplo Biológico 4A: Actividad herbicida post-emergencia (% de fitotoxicidad) sobre malas hierbas monocotiledóneas gramíneas – a 14 días después de la aplicación

Compuesto	Tasa de aplicación (g/ha)	Tasa de aplicación de cloquintocet-mexilo (g/ha)	AVEFA	LOLMU	SETVI	POAAN	ALOMY
A-5	60	0	83	95	98	18	93
A-5	60	50	68	99	95	5	98
A-5	30	0	58	93	80	0	58

A-5	30	50	23	68	85	13	63
A-6	60	0	100	100	100	94	100
A-6	60	50	99	100	100	85	100
A-6	30	0	98	100	100	65	100
A-6	30	50	90	100	100	48	100

Plantas de ensayo: *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium multiflorum* (LOLMU), *Setaria viridis* (SETVI), *Poa annua* (POAAN), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY). Estas cinco son malas hierbas monocotiledóneas gramíneas.

Ejemplo Biológico 4A: Fitotoxicidad post-emergencia (%) en cultivos de cereales – a 14 días tras la aplicación

Compuesto	Tasa de aplicación (g/ha)	Tasa de aplicación de cloquintocet-mexilo (g/ha)	Trigo de invierno "Hereward"	Trigo de primavera "Teal"	Cebada de primavera "Harrington"	Cebada de invierno "Suzuka"
A-5	60	0	53	80	88	65
A-5	60	50	0	0	18	0
A-5	30	0	40	43	73	33
A-5	30	50	0	0	3	0
A-6	60	0	80	94	98	98
A-6	60	50	20	45	48	25
A-6	30	0	65	78	95	93
A-6	30	50	15	25	13	10

5

Ejemplo Biológico 4B (compuestos no formulados previamente):

Se siembran en macetas en suelo estándar semillas de una variedad de especies de ensayo. Después de cultivar durante 14 días en condiciones controladas en un invernadero (a 22/16°C, día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizan con una disolución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo técnico disuelto en acetona más IF50 que contiene 10,56% en peso de Emulsogen™ EL (etoxilato de aceite de ricino, nº de Registro CAS 61791-12-6), 42,22% en peso de *N*-metilpirrolidona, 42,22% en peso de éter monoetílico de dipropilenglicol a una relación 1:20 de (ingrediente activo técnico: IF50). Se añadió el adyuvante Adigor™ (un adyuvante que contiene, entre otros, aceite de colza metilado, por ejemplo disponible de Syngenta) para formar una disolución al 0,5% v/v. Las plantas de ensayo se hacen crecer entonces en un invernadero en condiciones controladas (a 22/16°C, día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad) y se riegan dos veces al día. Después de 14 días, se evalúa el ensayo (100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta).

Los datos de actividad herbicida post-emergencia (fitotoxicidad), sobre ciertas malas hierbas monocotiledóneas gramíneas y cultivos de cereales en un invernadero, se miden 14 días después de la aplicación del herbicida (14 DAA), para (a) una tasa de aplicación post-emergencia de 60 g/ha del herbicida de ensayo con o sin 50 g/ha de protector herbicida cloquintocet-mexilo aplicado sustancialmente al mismo tiempo que el herbicida, y (b) para una tasa de aplicación post-emergencia de 30 g/ha del herbicida de ensayo con 50 g/ha de protector de herbicida cloquintocet-mexilo aplicado sustancialmente al mismo tiempo que el herbicida. La actividad herbicida (fitotoxicidad) se evaluó visualmente, y se da una puntuación de fitotoxicidad en porcentaje evaluada para cada aplicación herbicida en cada especie vegetal (con 100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta). Para cada experimento se realizaron dos repeticiones, y se da el dato de actividad herbicida (fitotoxicidad) media.

Se puede observar que el Ejemplo Biológico 4B se realiza bajo un protocolo ligeramente diferente al Ejemplo Biológico 4A, por cuanto usa compuesto herbicida "técnico" (es decir, sin formular, no formulado previamente).

A continuación se da una selección de los resultados obtenidos en el Ejemplo Biológico 4B para los Compuestos A-8, A-11, A-14, A-19 y A-26:

Ejemplo Biológico 4B: Actividad herbicida post-emergencia (% de fitotoxicidad) sobre malas hierbas monocotiledóneas gramíneas – a 14 días después de la aplicación

Compuesto	Tasa de aplicación g/ha	Tasa de aplicación de cloquintocet-mexilo (g/ha)	AVEFA	LOLMU	SETVI	POAAN	ALOMY
A-8	60	0	97	92	75	80	94
A-8	60	50	95	94	75	75	94
A-8	30	50	45	68	55	65	63
A-11	60	0	93	95	98	75	85
A-11	60	50	88	88	97	75	85
A-11	30	50	50	68	89	70	73
A-14	60	0	83	100	100	85	97
A-14	60	50	80	97	100	85	97
A-14	30	50	38	88	99	83	78
A-19	60	0	99	100	100	92	100
A-19	60	50	99	100	100	92	100
A-19	30	50	90	100	100	80	100
A-19	15	50	88	98	99	75	99
A-26	60	0	100	100	100	73	100
A-26	60	50	100	100	100	70	100
A-26	30	50	100	100	100	33	100
A-26	15	50	99	100	95	13	99
A-26	7,5	50	83	90	68	0	97

5

Plantas de ensayo: *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium multiflorum* (LOLMU), *Setaria viridis* (SETVI), *Poa annua* (POAAN), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY). Estas cinco son malas hierbas monocotiledóneas gramíneas.

Ejemplo Biológico 4B: Fitotoxicidad post-emergencia (%) sobre cultivos de cereales – a 14 días después de la aplicación

Compuesto	Tasa de aplicación (g/ha)	Tasa de aplicación de cloquintocet-mexilo (g/ha)	Trigo de invierno "Hereward"	Trigo de primavera "Teal"	Cebada de primavera "Harrington"	Cebada de invierno "Suzuka"
A-8	60	0	63	73	85	73
A-8	60	50	45	25	75	60

ES 2 599 807 T3

A-8	30	50	13	0	18	9
A-11	60	0	55	38	58	68
A-11	60	50	8	15	13	33
A-11	30	50	3	8	8	8
A-14	60	0	80	83	95	97
A-14	60	50	78	65	95	93
A-14	30	50	30	13	70	45
A-19	60	0	89	90	98	97
A-19	60	50	75	83	94	95
A-19	30	50	65	73	38	55
A-19	15	50	58	23	3	3
A-26	60	0	99	100	100	100
A-26	60	50	98	97	100	100
A-26	30	50	90	93	99	100
A-26	15	50	80	78	80	53
A-26	7,5	50	30	23	10	4

Ejemplo Biológico 5 – Datos analíticos de persistencia en el suelo

Ejemplo Biológico 5A – Método de persistencia en el suelo “DT50”

5 Se tamizó suelo de campo hasta 2 mm. Se tratan aproximadamente 900 g de suelo con disoluciones de cada sustancia química disuelta en agua/metanol (9:1 v/v) para todas las sustancias para dar una concentración final en suelo de aproximadamente 0,4 mg de cada compuesto para cada tratamiento. Los tratamientos se realizan gota a gota usando una jeringuilla. Cada suelo tratado se mezcla a conciencia, y se retiran 150 g de suelo a fin de proporcionar muestras triplicadas de 0 DAT. El suelo restante se guarda en un tubo de plástico provisto de orificios de ventilación en la tapa, a 20°C en una habitación de entorno controlado. Los contenidos de humedad de las

10 muestras tratadas se miden a intervalos regulares y se mantienen a los niveles de partida (véase la tabla más abajo) mediante adición de agua. Las unidades se muestrean eliminando 50 g de suelo a intervalos hasta 56 DAT, y las muestras se guardan a -20°C hasta que se requieren para el análisis.

Se extraen muestras de 20 g de cada punto de tiempo agitándolas con acetonitrilo/hidróxido de amonio 1 M (80:20 v/v) para todas las sustancias, seguido de la centrifugación.

15 Tras la extracción, las muestras se diluyen con agua 10 veces para todas las disoluciones, y se analizan mediante LC-MS/MS. Entonces se pueden calcular la cinética de degradación y una semivida estimada ($T_{1/2}$) del compuesto en el suelo particular usando suposiciones simples de primer orden.

Abreviaturas: DAT = días después del comienzo del tratamiento o ensayo. LC-MS = cromatografía de líquidos/espectrometría de masas. MS = espectrometría de masas.

20 Siguen a continuación los datos caracterizantes para 5 tipos de suelo que se pueden usar en el método anterior.

Tabla 5.1: Datos de caracterización del suelo

Suelo	Clasificación del suelo	pH		% OM	CEC meq/100g	Análisis del tamaño de partículas			Contenido de humedad usado en el estudio (%)
		H ₂ O	CaCl ₂ 0,01 M			% arena	% limo	% arcilla	
18 Acres	franco arcilloso con arena	6,3	5,8	5,6	20,3	49	24	27	alrededor de 30
Gartenacker	franco	7,2	6,9	5,0	10,9	43	44	13	alrededor de 36
Marsillargues	franco limoarcilloso	8,1	7,5	2,0	9,7	5	54	41	alrededor de 22
Krone	franco limoarcilloso	7,2	5,9	1,7	18,4	20	65	15	alrededor de 34
Pappelacker	arena limosa	7,3	6,9	3,5	6,2	77	15	8	alrededor de 30
East Anglia 1	franco con arena	8,0	7,4	2,3	5,7	71	16	13	alrededor de 30

Abreviaturas y notas para la Tabla 5.1: OM = materia orgánica (% en el suelo). CEC = capacidad de intercambio catiónico para el suelo.

Los análisis de tamaños de partículas (porcentajes de arena, limo y arcilla) son aproximados.

- 5 Se recogen de suelo franco arcilloso con arena 18 Acres de un sitio del Reino Unido (UK) próximo a Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY, UK (el sitio de recogida del suelo está en Hawthorn Lane, localización de GPS X = 51.454442, Y = -0.720644). El suelo franco Gartenacker procede de Les Barges, Valais, Suiza (localización de GPS X = 46,331300, Y = 6,924100). El suelo franco limoarcilloso Marsillargues procede de Marsillargues, Hérault, Francia (localización de GPS X = 43,606356, Y = 4,142253). El suelo franco limoarcilloso Krone procede de Möhlin, Aargau, Suiza (localización de GPS X = 47,555283, Y = 7,854136). El suelo de arena limosa Pappelacker procede de Les Barges, Valais, Suiza (localización de GPS X = 46,331300, Y = 6,924100). El suelo East Anglia 1 procede de Melton Constable, Norfolk, Reino Unido (localización de GPS X = 52,869000, Y = 1,097000). GPS = sistema de posicionamiento global.

Ejemplo Biológico 5B – Método de persistencia en el suelo “RASP”

- 15 Se tamiza suelo de campo (del tipo “18 Acres”, como se describe en el Ejemplo Biológico 5A y en la Tabla 5.1 anterior) hasta 2 mm. El suelo tamizado se humedece con agua destilada, mezclando a conciencia hasta que alcanza la “capacidad del campo”. La “capacidad del campo” se determina mediante el ensayo del dedo como el punto en el que el suelo está húmedo al tacto pero no “forma una pelota”. Habitualmente, el contenido de humedad del suelo usado es alrededor de 25%.

- 20 Para cada compuesto ensayado, se usan tubos de propileno de 6 x 50 ml de centrifugadora que contienen 10 g ± 0,5 g de suelo a la capacidad del campo. Cada tapa del tubo tiene un orificio de 2 mm para permitir la circulación de aire durante el periodo de incubación. Se aplican 4 x 10 microlitros de disoluciones de tratamiento de los compuestos a ensayar a la superficie del suelo en grupos de 6 tubos. También se dispensan 4 x gotas de 10 microlitros en los viales de comprobación de los tratamientos, y se diluyen hasta 1 ml con acetonitrilo; en este punto, se pueden preparar muestras adicionales mediante el desarrollo del método de HPLC si es necesario.

Dos de los tubos que contienen el suelo tratado se cierran con la tapa y se congelan inmediatamente como muestras T0 (día cero). Las otras cuatro muestras se tapan con tapas que contienen un orificio de 2 mm taladrado en la tapa, y se incuban en cabinas de entorno controlado durante el intervalo de tiempo correcto a 20°C, 80% de humedad relativa.

- 30 Después de la incubación tanto durante una como cuatro semanas, se retiran dos tubos de cada tratamiento de las cabinas, las tapas se sustituyen por unas que carecen de orificios de ventilación, y los tubos se congelan. Cuando las muestras están listas para el análisis, a tiempo cero, se retira la muestra de 1 semana y 4 semana para cada compuesto del congelador y se dejan descongelar. Inmediatamente después de la descongelación, se añaden 40 ml de disolución de extracción a las muestras.

- 35 Las muestras se extraen usando una mezcla tal como disolución 80:20 (v/v) de acetonitrilo/hidróxido de amonio 1M.

Tras la adición del disolvente de extracción, los tubos se tapan y se agitan en una agitadora de lecho plano durante 1 hora. Tras la agitación, los tubos se centrifugan a 3000 rpm durante 5 minutos.

Todas las muestras del ensayo se analizan mediante UPLC-MS. Por ejemplo, las muestras se examinan típicamente en un gradiente de disolventes de acetonitrilo/0,2% de ácido acético y se escanean desde 150 hasta 750 uma (unidades de masa atómica) en los modos tanto positivo como negativo de electropulverización.

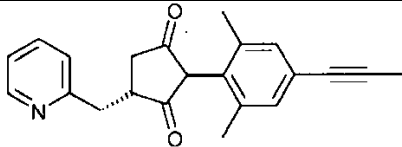
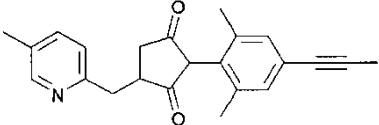
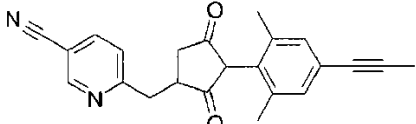
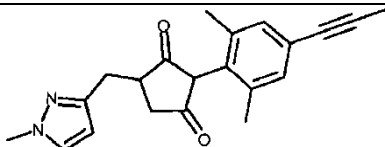
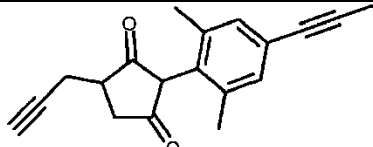
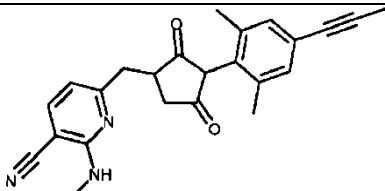
5 Para cada compuesto, se escoge el ion molecular que da la mejor sensibilidad, y se monta un método de monitorización de un solo ion. Las muestras del desarrollo del método se vuelven a analizar usando los métodos de monitorización de iones seleccionados, para comprobar que se obtiene la sensibilidad adecuada.

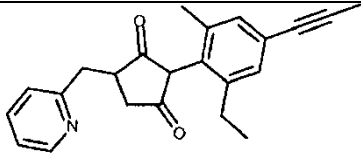
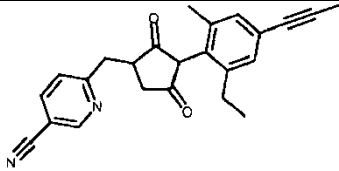
Entonces se puede calcular la cinética de degradación y una semivida estimada ($T_{1/2}$) del compuesto en el suelo usando suposiciones simples de primer orden.

10 Abreviaturas: UPLC = cromatografía de líquidos de ultra prestaciones. MS = espectrometría de masas. HPLC = cromatografía de líquidos de altas prestaciones.

Resultados de la persistencia en el suelo procedentes de los Ejemplos Biológicos 5A (ensayo DT50) y 5B (ensayo RASP)

15 Se encontró que la semivida aproximada estimada ($T_{1/2}$) o las semividas del compuesto o compuestos ensayados en el suelo o suelos pertinentes, medidas usando sustancialmente los dos métodos anteriores, son como siguen. Un "NT" significa que el compuesto no se ensayó en el método de ensayo mostrado:

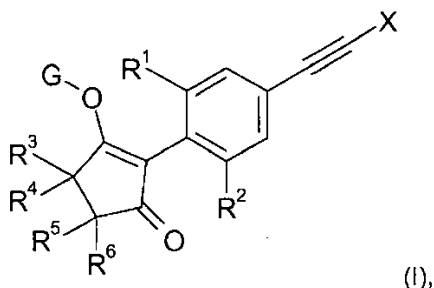
Número de compuesto	Estructura	Ensayo RASP: $T_{1/2}$ estimada del suelo (excepto cuando se muestre de otro modo)	Ensayo DT50: $T_{1/2}$ estimada del suelo; y tipo de suelo usado
A-6		NT	4 días (Krone) 8 días (18 Acres) 6 días (East Anglia 1) 5 días (Gartenacker) 4 días (Pappelacker)
A-8		NT	7 días (18 Acres) 3 días (Gartenacker) 6 días (Marsillargues)
A-14		$T_{1/2}$ estimada del suelo <1 semana	<1 día (18 Acres) 1 día (Gartenacker) 1 día (Marsillargues)
A-19		% de compuesto que queda a 0,1 y 4 semanas = 80, 79 y 80% respectivamente.	NT
A-20		$T_{1/2}$ estimada del suelo = alrededor de 4 semanas	NT
A-23		$T_{1/2}$ estimada del suelo = alrededor de 2 semanas	NT

A-26		T _{1/2} estimada del suelo = alrededor de 4 semanas	NT
A-27		Midiéndose T _{1/2} estimada del suelo	NT

5 Los resultados anteriores son indicaciones preliminares de que al menos los Compuestos A-6, A-8, A-14, A-20, A-23 y A-26 aparentemente tienen una semivida bastante baja en el suelo, es decir, una persistencia bastante baja en el suelo, lo que puede conducir a ciertas ventajas medioambientales y/o reguladoras tales como: el compuesto no persiste durante demasiado tiempo en el medio ambiente tras la pulverización en un campo, y/o posiblemente un potencial reducido para la lixiviación en y/o para afectar negativamente el agua freática.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



(I),

en la que:

- 5 X es metilo o cloro;
 R¹ es metilo o cloro;
 R² es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi o fluorometoxi;
 10 R³, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo de C₁-C₅, alquenilo de C₂-C₄, alquinilo de C₂-C₄, fluoroalquilo de C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₃-alquilo de C₁-C₃; y
 R⁶ es: hidrógeno; alquilo de C₁-C₅; alquenilo de C₂-C₄; alquinilo de C₂-C₄; R^{6AA}-C≡C-CH₂-; fluoroalquilo de C₁-C₂; alcoxi C₁-C₃-alquilo de C₁-C₃; alquil C₁-C₃-tio-alquilo de C₁-C₃; alquil C₁-C₃-sulfinil-alquilo de C₁-C₃; alquil C₁-C₃-sulfonil-alquilo de C₁-C₃; cicloalquilo de C₃-C₄; o un heterociclilo monocíclico no sustituido de 4, 5 o 6 miembros que tiene un heteroátomo anular seleccionado independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno, y unido a un átomo de carbono anular en el heterociclilo;
 15 o R⁶ es Q-(CH₂)_m-CH(R⁷)-, en el que m es 0 o 1, y R⁷ es hidrógeno o R⁷ y R⁵ juntos son un enlace, y Q es un heterociclilo opcionalmente sustituido como se define más abajo;
 o R⁶ es Het-CH(R⁸)-, en el que R⁸ es hidrógeno o R⁸ y R⁵ juntos son un enlace, y Het es un heteroarilo opcionalmente sustituido como se define más abajo;
 20 o R⁶ es cicloalquil C₃-C₆-alquilo de C₁-C₂-; o es cicloalquil C₄-C₆-alquilo de C₁-C₂- sustituido, en un átomo de carbono anular cicloalquilico que no es el átomo de carbono anular unido al resto de -alquilo de C₁-C₂- y que no está enlazado directamente al átomo de carbono anular unido al resto de -alquilo de C₁-C₂-, con uno o dos sustituyentes anulares que son independientemente: =N-O-R¹⁰, oxo (=O), alcoxi de C₁-C₄, haloalcoxi de C₁-C₂, 2-(alcoxi C₁-C₃)-etoxi, cicloalquil C₃-C₅-oxi, (cicloalquil C₃-C₅)metoxi, alqueniil C₂-C₃-CH₂-oxi, alquilo de C₁-C₃ o fluoroalquilo de C₁-C₂; o benciloxi en el que el anillo fenílico está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes que son independientemente metilo, metoxi, fluoroalcoxi de C₁, flúor o cloro;
 25 o R⁶ es bencilo opcionalmente sustituido en su anillo fenílico con uno o dos sustituyentes que son independientemente: ciano, -C≡C-R^{6A}, -C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC}), -C(O)-R^{6D}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₂, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, alquilo de C₁-C₂, o fluoroalquilo de C₁;
 30 o R³ y R⁴ tomados juntos son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, y R⁵ y R⁶ son como se definen antes, o R⁵ y R⁶ tomados juntos son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, y R³ y R⁴ son como se definen antes;
 o R⁴ y R⁶ tomados juntos son -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, o -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-;
 35 en el que Q es un heterociclilo monocíclico de 4 a 7 miembros o un heterociclilo bicíclico condensado de 8 a 11 miembros, que tiene uno o dos heteroátomos anulares seleccionados independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que el heterociclilo Q está opcionalmente sustituido con 1 o 2 sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₂, u oxo (=O), y/o está opcionalmente sustituido con un sustituyente alquilo de C₁-C₄, fluoroalquilo de C₁-C₂, alcoxi de C₁-C₄, fluoroalcoxi de C₁-C₂, R⁹-C(O)- o alquil C₁-C₂-S(O)₂- en un nitrógeno anular si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre anular si está presente;
 40 en el que Het es un heteroarilo, unido a un carbono anular, que está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxil (incluyendo cualquier

tautómero oxo), alqueno de C₂-C₃, -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alqueno de C₂-C₃, -C=C-R^{6AA}, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₂, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro; con la condición de que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi, fluoroalcoxi, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O- o HC≡C-CH₂-O- no esté sustituido en ningún carbono anular enlazado directamente a un nitrógeno anular del heteroarilo;

- 5 y/o, en el caso de un anillo heteroarílico de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno anular que no participa en un doble enlace anular C=N con un sustituyente alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)- o alquil C₁-C₂-S(O)₂-;

en el que:

- 10 R^{6A} es hidrógeno, metilo, fluoroalquilo de C₁, flúor, cloro o bromo;
R^{6AA} es fluoroalquilo de C₁, flúor, cloro o bromo;
R^{6B}, R^{6C} y R^{6CC} son independientemente hidrógeno, metilo, fluoroalquilo de C₁, flúor o cloro; con la condición de que R^{6B}, R^{6C} y R^{6CC} no contengan en total más de un átomo de carbono, y R^{6B}, R^{6C} y R^{6CC} no comprendan en total más de un cloro; y
- 15 R^{6BB}, R^{6C1} y R^{6C2} son independientemente hidrógeno, metilo, fluoroalquilo de C₁, flúor o cloro; con la condición de que R^{6BB}, R^{6C1} y R^{6C2} no contengan en total más de un átomo de carbono, y R^{6BB}, R^{6C1} y R^{6C2} no comprendan en total más de un cloro; y con la condición de que -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}) no sea alqueno de C₂-C₃; y
R^{6D} y R^{6E} independientemente son alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁, o -N(R^{6H})(R^{6J});
- 20 R^{6F} es -C(O)-alquilo de C₁-C₂, -C(O)-fluoroalquilo de C₁, -S(O)₂-alquilo de C₁-C₂, -S(O)₂-fluoroalquilo de C₁, alquilo de C₁-C₂, o fluoroalquilo de C₁;
R^{6G} y R^{6J} son independientemente hidrógeno, metilo o fluoroalquilo de C₁; y
R^{6H} es hidrógeno, alquilo de C₁-C₂, o fluoroalquilo de C₁;
y en el que R⁹ es alquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₄ unido a un átomo de carbono que no participará en el doble enlace C=C, fluoroalquilo de C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂-metilo-, alcoxi de C₁-C₃, ciclopropilo, furanilo, morfolin-4-ilo, isoxazol-3-ilo, 5-metil-isoxazol-3-ilo, pirazol-5-ilo, 3-metilpirazol-5-ilo, 1-metilpirazol-5-ilo, 1,3-dimetilpirazol-5-ilo; o fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 sustituyentes que son independientemente metilo, etilo, fluoroalquilo de C₁, metoxi, fluoroalcoxi de C₁, flúor o cloro;
- 30 en el que R¹⁰ y R²³ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, fluoroalquilo de C₁-C₂, 2-(alcoxi C₁-C₃)-etilo, cicloalquilo de C₃-C₅ o (cicloalquil C₃-C₅)metilo;
en el que X¹ es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo de C₁-C₃), N(alcoxi de C₁-C₃), C(H)(alquilo de C₁-C₂), C(alquilo de C₁-C₂)₂, C(H)(alcoxi de C₁-C₃) o C(Me)(alcoxi de C₁-C₂); y
n₁ es 2, 3, 4 o 5; y
n₂ y n₃ son independientemente 1, 2 o 3, con la condición de que n₂ + n₃ sea 2, 3 o 4;
- 35 en el que:
R¹¹ y R¹⁸ son ambos hidrógeno, o R¹¹ y R¹⁸ se toman juntos y forman un puente -O- o -alqueno de C₁-C₂; y
R¹² y R¹⁷ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo de C₁-C₂;
R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo de C₁-C₂, con la condición de que uno, dos o todos de R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ sean hidrógeno; y
- 40 R¹⁶ es hidrógeno; alquilo de C₁-C₃; alcoxi C₁-C₂-alquilo de C₁-C₂; fenilo opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, metilo, fluoroalquilo de C₁, metoxi, fluoroalcoxi de C₁, metilitio, flúor, cloro, ciano o nitro; o piridinilo unido a un carbono anular, y
opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes de carbono anular que son independientemente metilo, fluoroalquilo de C₁, metoxi, fluoroalcoxi de C₁, hidroxilo (incluyendo cualquier tautómero oxo), flúor, cloro, ciano
- 45 o nitro, con la condición de que cualquier cloro, metoxi o fluoroalcoxi de C₁ no esté sustituido en ningún carbono anular enlazado directamente al nitrógeno anular del piridinilo;

y en el que:

R¹⁹ y R²² son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₃ o alcoxi C₁.C₂-alquilo de C₁-C₂; y

R²⁰ y R²¹ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₃ o alcoxi C₁.C₂-alquilo de C₁-C₂;

o R²⁰ y R²¹ tomados juntos son oxo (=O), =N-O-R²³, o =CH₂;

5 o R²⁰ y R²¹, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un heterociclilo saturado de 5, 6 o 7 miembros, en el que el heterociclilo tiene dos heteroátomos anulares que son independientemente oxígeno o azufre y que no están enlazados directamente entre sí, y en el que el heterociclilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes de carbono anular que son independientemente alquilo de C₁-C₂;

y en el que:

G es hidrógeno; un metal agrícolamente aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable; o

10 G es alquilo de C₁-C₈, fluoroalquilo de C₂-C₈, fenil-alquilo de C₁-C₈ (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroaril-alquilo de C₁-C₈ (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), alquienil C₂-C₇-CH₂-, alquienil C₂-C₇-CH(Me)-, alquienil C₂-C₇-CMe₂-, fluoroalquienil C₂-C₄-CH₂-, alquienil C₂-C₇-CH₂-, -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g o -CH₂-X^f-R^h;

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

20 R^a es H, alquilo de C₁-C₂₁, alquienilo de C₂-C₂₁, alquienilo de C₂-C₁₈, fluoroalquilo de C₁-C₁₀, cianoalquilo de C₁-C₁₀, nitroalquilo de C₁-C₁₀, aminoalquilo de C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-amino-alquilo (C₁-C₅), cicloalquil C₃-C₇-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-tio-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-sulfonil-alquilo (C₁-C₅), alquiliden C₂-C₈-aminoxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonil-alquilo de (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-carbonil-alquilo (C₁-C₅), aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo (C₁-C₅), N-alquil (C₁-C₅)-carbonil-N-alquil (C₁-C₅)-amino-alquilo (C₁-C₅), trialquil C₃-C₆-silil-alquilo (C₁-C₅), fenil-alquilo (C₁-C₅) (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroaril-alquilo (C₁-C₅) (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoroalquienilo de C₂-C₅, cicloalquilo de C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro;

35 R^b es alquilo de C₁-C₁₈, alquienilo de C₃-C₁₈, alquienilo de C₃-C₁₈, fluoroalquilo de C₂-C₁₀, cianoalquilo de C₁-C₁₀, nitroalquilo de C₁-C₁₀, aminoalquilo de C₂-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-amino-alquilo (C₁-C₅), cicloalquil C₃-C₇-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-tio-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-sulfonil-alquilo (C₁-C₅), alquiliden C₂-C₈-aminoxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonil-alquilo de (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-carbonil-alquilo (C₁-C₅), aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo (C₁-C₅), N-alquil (C₁-C₅)-carbonil-N-alquil (C₁-C₅)-amino-alquilo (C₁-C₅), trialquil C₃-C₆-silil-alquilo (C₁-C₅), fenil-alquilo (C₁-C₅) (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroaril-alquilo de C₁-C₅ (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoroalquienilo de C₃-C₅, cicloalquilo de C₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y

55 R^c y R^d son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₀, alquienilo de C₃-C₁₀, alquienilo de C₃-C₁₀, fluoroalquilo de C₂-C₁₀, cianoalquilo de C₁-C₁₀, nitroalquilo de C₁-C₁₀, aminoalquilo de C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-amino-alquilo (C₁-C₅), cicloalquil C₃-C₇-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-tio-alquilo (C₁-C₅), alquienil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-sulfonil-alquilo (C₁-C₅), alquiliden C₂-C₈-aminoxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonil-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-carbonil-alquilo (C₁-C₅), aminocarbonil-

heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; difenilamino o difenilamino sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquil C₃-C₇-amino, di(cicloalquil C₃-C₇)amino, cicloalcoxi de C₃-C₇, fluoroalcoxi de C₁-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino o di(alquil C₁-C₄)amino; o benciloxi o fenoxi, en el que los grupos bencilo y fenilo están a su vez opcionalmente sustituidos con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y

R^h es alquilo de C₁-C₁₀, alquenilo de C₃-C₁₀, alquinilo de C₃-C₁₀, fluoroalquilo de C₁-C₁₀, cianoalquilo de C₁-C₁₀, nitroalquilo de C₁-C₁₀, aminoalquilo de C₂-C₁₀, alquil C₁-C₅-amino-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-amino-alquilo (C₁-C₅), cicloalquil C₃-C₇-alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-alquilo (C₁-C₅), alquenil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquinil C₃-C₅-oxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-tio-alquilo (C₁-C₅), alquinil C₁-C₅-sulfinil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-sulfonil-alquilo (C₁-C₅), alquiliden C₂-C₈-aminoxi-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonil-alquilo de (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅-carbonil-alquilo (C₁-C₅), aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), dialquil C₂-C₈-aminocarbonil-alquilo (C₁-C₅), alquil C₁-C₅-carbonilamino-alquilo (C₁-C₅), *N*-alquil (C₁-C₅)-carbonil-*N*-alquil (C₁-C₅)-amino-alquilo (C₁-C₅), trialquil C₃-C₆-silil-alquilo (C₁-C₅), fenil-alquilo (C₁-C₅) (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroaril-alquilo (C₁-C₅) (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fenoxi-alquilo (C₁-C₅) (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroariloxi-alquilo (C₁-C₅) (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo de C₁-C₃, fluoroalquilo de C₁-C₃, alcoxi de C₁-C₃, fluoroalcoxi de C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, alquil C₁-C₃-sulfinilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano o nitro);

en el que "heteroarilo" significa un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo anular y que consiste en un solo anillo o en dos anillos condensados;

y en el que el compuesto de fórmula (I) está presente opcionalmente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que G es hidrógeno; un metal agrícolamente aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable; o G es -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b, en los que X^a, R^a, X^b, X^c y R^b son como se definen en la reivindicación 1.

3. Un compuesto según la reivindicación 1 o 2, en el que, cuando G es -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b, entonces X^a, X^b y X^c son oxígeno, R^a es alquilo de C₁-C₁₀, alquenilo de C₂-C₆, alquinilo de C₂-C₆, cicloalquilo de C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄; y R^b es alquilo de C₁-C₁₀, alquenil C₂-C₅-CH₂-, alquenil C₂-C₄-CH(Me)-, alquinil C₂-C₅-CH₂-, alquinil C₂-C₄-CH(Me)-, cicloalquilo de C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄.

4. Un compuesto según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que X es metilo.

5. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R¹ es metilo.

6. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R² es metilo.

7. Un compuesto como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el que:

R⁶ es Q-CH(R⁷)- o Het-CH(R⁸)-; y

R⁷ y R⁸ son hidrógeno.

8. Un compuesto como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el que Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular, que es:

piridinilo, pirazolilo, imidazolilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, triazolilo, tetrazol-5-ilo, oxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo o oxadiazolilo; opcionalmente presente como una sal agrícolamente aceptable del mismo.

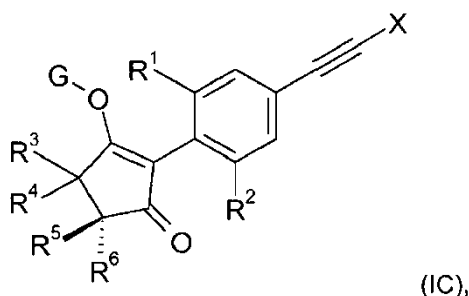
9. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular, que es:

piridin-2-ilo, piridin-3-ilo, pirazol-3-ilo, pirazol-4-ilo, pirazol-5-ilo, imidazol-2-ilo, pirazinilo, pirimidin-4-ilo, o piridazin-3-ilo; opcionalmente presente como una sal agrícolamente aceptable del mismo.

5 10. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono anular, que es: piridin-2-ilo o pirazol-3-ilo; opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

11. Un compuesto según cualquier reivindicación anterior, en el que, en Het, cualquier átomo de carbono anular, que está enlazado directamente al átomo anular que es el punto de unión al resto de $-\text{CH}(\text{R}^8)-$, está no sustituido.

10 12. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que es un compuesto de fórmula (IC):



en la que X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y G son como se definen en una o más de las reivindicaciones 1 a 11, y en el que más de 50% en molaridad del compuesto de fórmula (IC) tiene la estereoquímica indicada en el átomo de carbono anular enlazado a R^5 y R^6 .

15 13. Una composición herbicida que comprende:

- (i) un compuesto de fórmula (I), como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y
- (ii) un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable; y
- (iii) opcionalmente uno o más herbicidas adicionales y/u opcionalmente un protector de herbicida.

20 14. Una composición herbicida según la reivindicación 13, que comprende un protector de herbicida, en la que el protector de herbicida comprende benoxacor, cloquintocet-mexilo, cloquintocet ácido o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, cipro sulfamida, mfenpir-dietilo, y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

25 15. Un método para controlar malas hierbas monocotiledóneas gramíneas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I), como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o una composición herbicida que comprende tal compuesto como se define en las reivindicaciones 13 o 14, a las plantas o al locus de las mismas.