

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 110**

51 Int. Cl.:

**C07D 493/04** (2006.01)

**A01N 43/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2008 PCT/EP2008/006496**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2009 WO09019015**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2008 E 08785404 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2173755**

54 Título: **Herbicidas novedosos**

30 Prioridad:

**09.08.2007 GB 0715576**

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

**02.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TYTE, MELLONEY;  
JEANMART, STEPHANE, ANDRE, MARIE;  
MATHEWS, CHRISTOPHE, JOHN y  
ROBINSON, LOUISA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 635 110 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

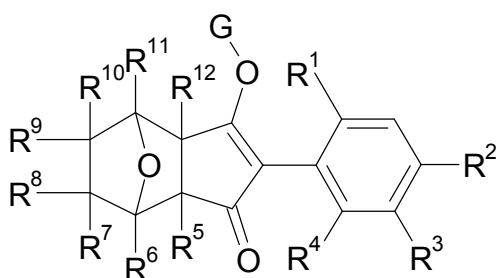
Herbicidas novedosos

5 La presente invención se refiere a compuestos novedosos de tipo ciclopentanodiona activos como herbicidas, a sus derivados, a procesos para su preparación, a composiciones que comprenden estos compuestos y a su uso para controlar malezas, especialmente en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento de plantas no deseadas.

10 Los compuestos de tipo ciclopentanodiona poseen acción herbicida y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 01/74770 y WO 96/03366. El documento WO 99/48869 describe cetoenoles sustituidos con fenilo, métodos para producir dichos cetoenoles y su uso como herbicidas y agentes para el control de plagas.

Ahora se han descubierto compuestos novedosos de tipo ciclopentanodiona, y derivados de estos, que poseen propiedades herbicidas e inhibidoras del crecimiento.

15 La presente invención se refiere, por lo tanto, a compuestos de fórmula I



(I),

20 donde

R<sup>1</sup> es metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi, haloetoxi o ciclopropilo,

25 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxisulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxisulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ciano, nitro, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, donde al menos uno de los grupos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido,

30 R<sup>4</sup> es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi,

R<sup>5</sup> y R<sup>12</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, o

R<sup>5</sup> y R<sup>12</sup> se unen juntos para formar un anillo carbocíclico de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno o azufre, y

35 G es hidrógeno, un metal alcalino, metal alcalinotérreo, sulfonio, amonio o un grupo protector;

y donde

R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, formilo, ciano o nitro; o

40 R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> son, independientemente el uno del otro, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalqueno C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>; o metilo sustituido con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o

R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> son, independientemente el uno del otro, un grupo COR<sup>13</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup> o CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, CR<sup>17</sup>=NOR<sup>18</sup>, CR<sup>19</sup>=NNR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, NHR<sup>22</sup>, NR<sup>22</sup>R<sup>23</sup> u OR<sup>24</sup>; donde

R<sup>13</sup> es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>;

45 R<sup>14</sup> es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>; y

R<sup>15</sup> es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>; y

50 R<sup>16</sup> es fenilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino; o

R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> se unen para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y

55 R<sup>17</sup> y R<sup>19</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>;

- $R^{18}$ ,  $R^{20}$  y  $R^{21}$  son, independientemente los unos de los otros, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, aminocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo; y
- 5  $R^{22}$  es fenilcarbonilo, fenoxicarbonilo, fenilaminocarbonilo, feniltiocarbonilo, fenilsulfonilo, heteroarilcarbonilo, heteroariloxicarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroariltiocarbonilo o heteroarilsulfonilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; y
- 10  $R^{23}$  es fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o
- $R^{22}$  y  $R^{23}$  se unen para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y
- 15  $R^{24}$  es fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, aminocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sililo;
- y donde:
- 20  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  son, independientemente los unos de los otros, hidrógeno, halógeno, hidroxilo, formilo, amino, ciano o nitro; o
- $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  son, independientemente los unos de los otros, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalqueno C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>, tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sililo o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); o
- 25  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  son, independientemente los unos de los otros, un grupo COR<sup>13A</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>14A</sup> o CONR<sup>15A</sup>R<sup>16A</sup>, CR<sup>17A</sup>=NOR<sup>18A</sup>, CR<sup>19A</sup>=NNR<sup>20A</sup>R<sup>21A</sup>, NR<sup>22A</sup>R<sup>23A</sup> u OR<sup>24A</sup>; donde
- $R^{13A}$  es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>;
- 30  $R^{14A}$  es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>; y
- $R^{15A}$  es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>; y
- 35  $R^{16A}$  es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino; o
- $R^{15A}$  y  $R^{16A}$  se unen para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y
- 40  $R^{17A}$  y  $R^{19A}$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>;
- $R^{18A}$ ,  $R^{20A}$  y  $R^{21A}$  son, independientemente los unos de los otros, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo; y
- 45  $R^{22A}$  y  $R^{23A}$  son, independientemente el uno del otro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o heteroarilo; o
- $R^{22A}$  y  $R^{23A}$  se unen para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y
- 50  $R^{24A}$  es fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sililo;
- o  $R^7$  y  $R^8$  forman juntos una unidad =O, o forman una unidad =CR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, o forman una unidad =NR<sup>27</sup>, o forman junto con el átomo de carbono al cual están unidos un anillo de 3-8 miembros, que contiene opcionalmente un heteroátomo seleccionado entre O, S y N, y opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno; fenilo; fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, aminocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, halógeno, ciano o con nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, halógeno, ciano o con nitro; donde
- 60  $R^{25}$  y  $R^{26}$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, ciano o nitro; o
- $R^{25}$  y  $R^{26}$  son, independientemente el uno del otro, fenilo, heteroarilo o heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, *N*-fenil-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, *N*-fenil(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-
- 65

- C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, *N*-heteroaril-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, *N*-heteroaril(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>; o  
 R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> se unen juntos para formar un anillo de 5-8 miembros que contiene opcionalmente un heteroátomo seleccionado entre O, S y N y opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; y  
 5 R<sup>27</sup> es nitro o ciano; o  
 R<sup>27</sup> es fenoxi, fenilamino, heteroariloxi o heteroarilamino, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiniiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, *N*-fenil-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, *N*-fenil(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, *N*-heteroaril-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino o *N*-heteroaril(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino;  
 10 o R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo saturado de 3-4 miembros, que contiene opcionalmente un heteroátomo o grupo seleccionado entre O, S y NR<sup>28</sup>, y opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo; o  
 R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo de 5-8 miembros, que contiene opcionalmente un heteroátomo seleccionado entre O, S y N, y opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, fenilo; fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, aminocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, halógeno, ciano o con nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, halógeno, ciano o con nitro;  
 20 donde  
 R<sup>28</sup> es hidrógeno, fenoxicarbonilo, fenilsulfonilo o heteroariloxicarbonilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiniilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;  
 25 o R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> forman juntos un enlace;
- y donde:  
 30 los restos arilo sustituidos y los grupos heteroarilo o heterocicilo sustituidos, excepto cuando se indique de otro modo, están sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-6, haloalquilo C<sub>1</sub>-6, alcoxi C<sub>1</sub>-6, haloalcoxi C<sub>1</sub>-6, alquiltio C<sub>1</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>, nitro y ciano;
- y donde:  
 35 cuando G es un grupo protector, entonces G se selecciona entre los grupos -C(X<sup>a</sup>)-R<sup>a</sup>, C(X<sup>b</sup>)-X<sup>c</sup>-R<sup>b</sup>, C(X<sup>d</sup>)-N(R<sup>c</sup>)-R<sup>d</sup>, -SO<sub>2</sub>-R<sup>e</sup>, -P(X<sup>e</sup>)(R<sup>f</sup>)-R<sup>g</sup> y CH<sub>2</sub>-X<sup>f</sup>-R<sup>h</sup>;
- donde X<sup>a</sup>, X<sup>b</sup>, X<sup>c</sup>, X<sup>d</sup>, X<sup>e</sup> y X<sup>f</sup> son, independientemente los unos de los otros, oxígeno o azufre; y donde  
 40 R<sup>a</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquiniilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, nitroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alqueniiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiniiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiliden C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)aminoxi(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonilamino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), *N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (trialquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)silil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), fenil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), heteroaril(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), haloalqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>; fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro;  
 55 R<sup>b</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueniilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquiniilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, haloalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, nitroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aminoalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alqueniiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiniiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiliden C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)aminoxi(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonilamino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), *N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (trialquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)silil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), fenil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), heteroaril(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro);  
 60  
 65



o (dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)amino; o benciloxi o fenoxi, donde los grupos bencilo y fenilo pueden estar sustituidos a su vez con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o nitro; y

5 R<sup>h</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, nitroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aminoalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alqueniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquilsulfinil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquilsulfonil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquiliden C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)aminoxi(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonilamino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), *N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (trialquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)silil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), fenil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), heteroaril(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), fenoxi(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), heteroariloxi(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), haloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>; fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno o con nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro;

y donde:

25 «arilo» se refiere a fenilo o naftilo; y  
«heteroarilo» se refiere a un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo y que está constituido por un único anillo o por dos anillos fusionados.

30 En las definiciones de sustituyentes de los compuestos de fórmula I, cada resto alquilo, ya sea solo o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo), es una cadena lineal o ramificada y es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo o neopentilo. Los grupos alquilo son convenientemente grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, pero son preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y, más preferentemente, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

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

40 Halógeno equivale a flúor, cloro, bromo o yodo.

Los grupos haloalquilo son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, CF<sub>2</sub>H, CCl<sub>2</sub>H, FCH<sub>2</sub>, ClCH<sub>2</sub>, BrCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> o CHF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

45 En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término "arilo" se refiere preferentemente a fenilo o naftilo. El término "heteroarilo" se refiere a un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo y está constituido por un único anillo, o por dos o más anillos fusionados. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se seleccionarán preferentemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de estos grupos incluyen 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 e indolizininilo. Los ejemplos preferidos de radicales heteroaromáticos incluyen piridilo, pirimidinilo, triazinilo, tienilo, furilo, oxazolilo, isoxazolilo, 2,1,3-benzoxadiazolilo y tiazolilo.

60 Cicloalquilo incluye preferentemente ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Cicloalquilalquilo es preferentemente ciclopropilmetilo. Cicloalquenilo incluye ciclopentenilo y ciclohexenilo.

Los anillos carbocíclicos tales como los formados conjuntamente por dos grupos cualesquiera de entre R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> incluyen grupos cicloalquilo y cicloalquenilo con hasta un máximo de 7 átomos, que incluyen opcionalmente uno o más, preferentemente 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre O, S y N, que llevan a heterociclos tales como 1,3-dioxolano, oxetano, tetrahidrofurano, morfolina, tiomorfolina y piperazina.

65

Cuando estén presentes, los sustituyentes opcionales en el arilo, heteroarilo, cicloalquilo o heterociclilo se seleccionan independientemente entre halógeno, nitro, ciano, rhodano, isotiocianato, alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilo C<sub>1-6</sub>, (alcoxi C<sub>1-6</sub>)(alquilo C<sub>1-6</sub>), alqueno C<sub>2-6</sub>, haloalqueno C<sub>2-6</sub>, alquino C<sub>2-6</sub>, cicloalquilo C<sub>3-7</sub> (opcionalmente sustituido a su vez con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), cicloalqueno C<sub>5-7</sub> (opcionalmente sustituido a su vez con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), hidroxilo, alcoxi C<sub>1-10</sub>, (alcoxi C<sub>1-10</sub>)(alcoxi C<sub>1-10</sub>), tri(alquilo C<sub>1-4</sub>)silil(alcoxi C<sub>1-6</sub>), (alcoxi C<sub>1-6</sub>)carbonil(alcoxi C<sub>1-10</sub>), haloalcoxi C<sub>1-10</sub>, aril(alcoxi C<sub>1-4</sub>) (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido con halógeno o alquilo C<sub>1-6</sub>), cicloalquilo C<sub>3-7</sub> (donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), alqueno C<sub>3-10</sub>, alquino C<sub>3-10</sub>, mercapto, alquilo C<sub>1-10</sub>, haloalquilo C<sub>1-10</sub>, aril(alquilo C<sub>1-4</sub>), cicloalquilo C<sub>3-7</sub> (donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), tri(alquilo C<sub>1-4</sub>)silil(alquilo C<sub>1-6</sub>), arilalcoxi, alquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, arilsulfonilo, tri(alquilo C<sub>1-4</sub>)sililo, arilalcoxi(alquilo C<sub>1-4</sub>)sililo, (alquilo C<sub>1-4</sub>)diarilsililo, triarilsililo, (alquilo C<sub>1-10</sub>)carbonilo, HO<sub>2</sub>C, (alcoxi C<sub>1-10</sub>)carbonilo, aminocarbonilo, (alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonilo, di(alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonilo, *N*-(alquilo C<sub>1-3</sub>)-*N*-(alcoxi C<sub>1-3</sub>)aminocarbonilo, (alquilo C<sub>1-6</sub>)carbonilo, arilcarbonilo, di(alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonilo, arilo (opcionalmente sustituido a su vez con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), heteroarilo (opcionalmente sustituido a su vez con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), heterociclilo (opcionalmente sustituido a su vez con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), arilalcoxi (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), heteroarilalcoxi (donde el grupo heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), heterocicilalcoxi (donde el grupo heterociclilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), amino, alquilamino C<sub>1-6</sub>, di(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino, (alquilo C<sub>1-6</sub>)carbonilamino, *N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)carbonil-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino, arilcarbonilo, (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido a su vez con halógeno o alquilo C<sub>1-6</sub>) o dos posiciones adyacentes en un sistema de arilo o heteroarilo se pueden ciclar para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros, opcionalmente sustituido a su vez con halógeno o alquilo C<sub>1-6</sub>. Otros sustituyentes para el arilo o heteroarilo incluyen arilcarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), (alcoxi C<sub>1-6</sub>)carbonilamino, (alcoxi C<sub>1-6</sub>)carbonil-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino, ariloxycarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), ariloxycarbonil-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino, (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), arilsulfonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), arilsulfonil-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), aril-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), arilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), heteroarilamino (donde el grupo heteroarilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), heterocicilamino (donde el grupo heterociclilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), aminocarbonilamino, (alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonilamino, di(alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonilamino, arilaminocarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), aril-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno), (alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonil-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino, di(alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonil-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino, arilaminocarbonil-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno) y aril-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)aminocarbonil-*N*-(alquilo C<sub>1-6</sub>)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o halógeno).

Para los grupos heterociclilo y heteroarilo, y los restos arilo sustituidos, se prefiere particularmente que uno o más sustituyentes se seleccionen independientemente entre halógeno, en particular cloro, ciano, alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilo C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, haloalcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, nitro y ciano. Se debe sobreentender que los sustituyentes dialquilamino incluyen aquellos en los que los grupos dialquilo junto con el átomo de N al cual están unidos forman un anillo heterocíclico de cinco, seis o siete miembros, el cual puede contener uno o dos heteroátomos adicionales seleccionados entre O, N o S y el cual está opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionados independientemente. Cuando se forman anillos heterocíclicos uniendo dos grupos en un átomo de N, los anillos resultantes son convenientemente pirrolidina, piperidina, tiomorfolina y morfolina, cada uno de los cuales puede estar sustituido con uno o dos grupos alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionados independientemente.

La invención también se refiere a las sales que los compuestos de fórmula I sean capaces de formar con aminas, bases de metales alcalinos y metales alcalinotérreos y bases de amonio cuaternario.

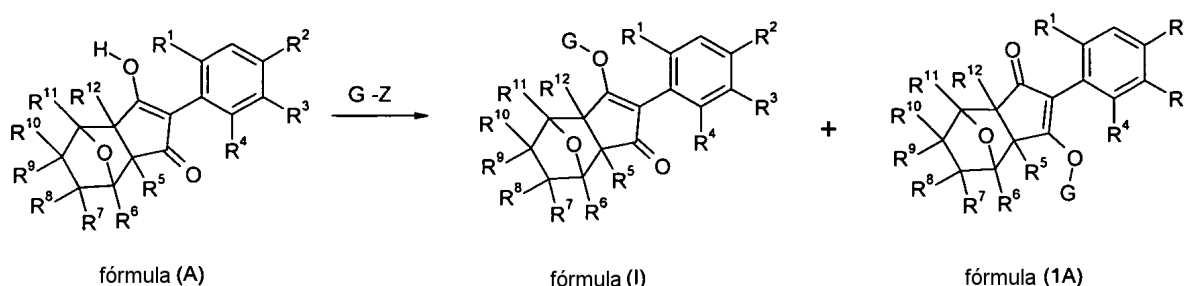
Entre los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como formadores de sales, se deben mencionar especialmente los hidróxidos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente los hidróxidos de sodio y potasio. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen los hidratos que puedan formarse durante la formación de las sales.

Los ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sales de amonio incluyen amoniaco, así como alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> primarias, secundarias y terciarias, hidroxialquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y (alcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alquilaminas, por ejemplo, metilamina, etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de la butilamina, *n*-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, diisopropilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, diisoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, isopropanolamina, *N,N*-dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enilamina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, triisopropilamina, tri-*n*-butilamina, triisobutilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo, piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo, anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenilendiaminas, 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 se corresponden, por ejemplo, con la fórmula  $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ , donde  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  son cada uno independientemente de los demás alquilo  $C_1-C_4$ . Se pueden obtener otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.
- Los grupos protectores G se seleccionan para que sea posible su eliminación mediante un proceso bioquímico, químico o físico, o una combinación de estos, con el fin de proporcionar compuestos de fórmula I donde G es H antes, durante o después de la aplicación a la zona o a las plantas tratadas. Los ejemplos de estos procesos incluyen escisión enzimática, fotólisis e hidrólisis química. Los compuestos que contienen dichos grupos G pueden ofrecer ciertas ventajas tales como una penetración mejorada de la cutícula de las plantas tratadas, un aumento de la tolerancia de los cultivos, una compatibilidad o estabilidad mejorada en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, protectores contra herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, fungicidas o insecticidas, o una reducción de la filtración en los suelos.
- Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes G,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ , 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 formas tautómeras diferentes. Asimismo, cuando los sustituyentes contienen dobles enlaces, pueden existir isómeros *cis* y *trans*. Esta invención abarca todos estos isómeros y tautómeros, y sus mezclas en todas las proporciones. Estos isómeros también se encuentran dentro del alcance de los compuestos de fórmula I reivindicados.
- Se debe sobreentender que en aquellos compuestos de fórmula I en los que G sea un metal, un catión amonio (tal como  $NH_4^+$ ;  $N(\text{alquilo})_4^+$ ) o sulfonio (tal como  $S(\text{alquilo})_3^+$ ), la carga negativa correspondiente estará deslocalizada en gran parte a lo largo de la unidad  $O-C=C-C=O$ .
- En un grupo preferido de compuestos de fórmula I,  $R^1$  es metilo, etilo, vinilo, etinilo, ciclopropilo, difluorometoxi o trifluorometoxi. Más preferiblemente,  $R^1$  es metilo o etilo.
- Preferentemente,  $R^2$  y  $R^3$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido. Más preferentemente,  $R^2$  y  $R^3$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, fenilo o fenilo sustituido con alquilo  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$ , fluoro, cloro, bromo o ciano, heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$ , fluoro, cloro, bromo o ciano.
- Se prefiere particularmente que  $R^2$  sea hidrógeno y  $R^3$  sea fenilo o fenilo sustituido con alquilo  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$ , fluoro, cloro, bromo o ciano, o que  $R^2$  sea fenilo o fenilo sustituido con alquilo  $C_1-C_2$ , haloalquilo  $C_1-C_2$ , alcoxi  $C_1-C_2$ , haloalcoxi  $C_1-C_2$ , fluoro, cloro, bromo o ciano y  $R^3$  sea hidrógeno.
- Se da preferencia a aquellos grupos fenilo  $R^2$  y  $R^3$  que están sustituidos con fluoro, cloro, bromo, especialmente fluoro o cloro, en la posición 4.
- Preferentemente,  $R^4$  es hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o etinilo. Más preferentemente,  $R^4$  es hidrógeno, metilo o etilo.
- En los compuestos preferidos de fórmula I,  $R^5$  y  $R^{12}$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo  $C_1-C_3$  donde, más preferentemente,  $R^5$  y  $R^{12}$  son hidrógeno.
- Se prefiere particularmente que  $R^6$  y  $R^{11}$  sean, independientemente el uno del otro, metilo o metilo sustituido con alcoxi  $C_1-C_3$ .
- Se prefiere particularmente cuando  $R^7$  y  $R^8$  forman juntos una unidad  $=O$  o  $=NR^{27}$ , donde  $R^{27}$  es alcoxi  $C_{1-3}$ .
- Más preferentemente,  $R^7$  y  $R^{10}$  forman juntos un enlace.
- Particularmente, G denota hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalinotérreo o un grupo protector.
- En particular, el grupo protector G es un grupo  $-C(X^a)-R^a$  o  $-C(X^b)-X^c-R^b$ , y los significados de  $X^a$ ,  $R^a$ ,  $X^b$ ,  $X^c$  y  $R^b$  son como se han definido anteriormente.
- Se prefiere especialmente que G sea hidrógeno.
- Un compuesto de fórmula (I), donde G es alquilo  $C_1-C_8$ , haloalquilo  $C_2-C_8$ , fenil(alquilo  $C_1-C_8$ ) (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , alquilsulfenilo  $C_1-C_3$ , alquilsulfonilo  $C_1-C_3$ , halógeno, ciano o con nitro), heteroaril(alquilo  $C_1-C_8$ ) (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , alquilsulfenilo  $C_1-C_3$ , alquilsulfonilo  $C_1-C_3$ , halógeno, ciano o con nitro), alquilenilo  $C_3-C_8$ , haloalquilenilo  $C_3-C_8$ , alquilenilo  $C_3-$



$C_8$ ,  $C(X^a)-R^a$ ,  $C(X^b)-X^c-R^b$ ,  $C(X^d)-N(R^c)-R^d$ ,  $-SO_2-R^e$ ,  $-P(X^e)(R^f)-R^g$  o  $CH_2-X^f-R^h$  donde  $X^a$ ,  $X^b$ ,  $X^c$ ,  $X^d$ ,  $X^e$ ,  $X^f$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$  y  $R^h$  son como se han definido anteriormente, se puede preparar tratando un compuesto de fórmula (A), que es un compuesto de fórmula (I) donde G es H, con un reactivo G-Z, donde G-Z es un agente alquilante tal como un haluro de alquilo (la definición de los haluros de alquilo incluye haluros de alquilo  $C_1-C_8$  simples tales como yoduro de metilo y yoduro de etilo, haluros de alquilo sustituidos tales como éteres clorometil alquílicos,  $Cl-CH_2-X^f-R^h$ , donde  $X^f$  es oxígeno, y sulfuros de clorometilo y alquilo  $Cl-CH_2-X^f-R^h$ , donde  $X^f$  es azufre), un (alquil  $C_1-C_8$ )sulfonato o un sulfato de di(alquilo  $C_1-C_8$ ), o con un haluro de alquilo  $C_3-C_8$ , o con un agente acilante tal como un ácido carboxílico,  $HO-C(X^a)R^a$ , donde  $X^a$  es oxígeno, un cloruro de ácido,  $Cl-C(X^a)R^a$ , donde  $X^a$  es oxígeno, o un anhídrido de ácido,  $[R^aC(X^a)]_2O$ , donde  $X^a$  es oxígeno, o un isocianato,  $R^cN=C=O$ , o un cloruro de carbamoilo,  $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$  (donde  $X^d$  es oxígeno y con la condición de que ni  $R^c$  ni  $R^d$  sean hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoilo  $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$  (donde  $X^d$  es azufre y con la condición de que ni  $R^c$  ni  $R^d$  sean hidrógeno) o un cloroformiato,  $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$  (donde  $X^b$  y  $X^c$  son oxígeno), o un clorotioformiato  $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$  (donde  $X^b$  es oxígeno y  $X^c$  es azufre), o un cloroditioformiato,  $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$  (donde  $X^b$  y  $X^c$  son azufre), o un isotiocianato,  $R^cN=C=S$ , o mediante un 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 sulfonylante tal como cloruro de sulfonilo  $Cl-SO_2-R^e$ , preferentemente en presencia de al menos un equivalente de base. Los expertos en la técnica reconocerán que, cuando un compuesto de fórmula (A) contiene una diona asimétrica (por ejemplo, cuando los sustituyentes  $R^6$  y  $R^{11}$  son diferentes), estas reacciones pueden producir, además de un compuesto de fórmula (1), un segundo compuesto de fórmula (1A). Esta invención abarca tanto un compuesto de fórmula (1) como un compuesto de fórmula (1A), junto con mezclas de estos compuestos en cualquier relación.



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

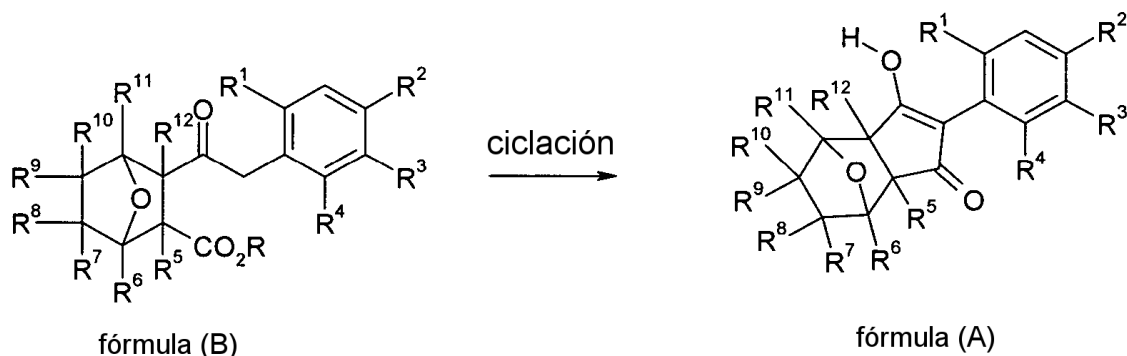
La O-acilación de 1,3-dionas cíclicas puede llevarse a cabo mediante procedimientos similares a los descritos, por ejemplo, por R. Haines en US4175135 y por T. Wheeler en US4422870, US4659372 y US4436666. Normalmente las dionas de fórmula (A) se pueden tratar con el agente acilante en presencia de al menos un equivalente de una base adecuada, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado. La base puede ser inorgánica, tal como un hidróxido o carbonato de un metal alcalino, o un hidruro metálico, o una base orgánica tal como una amina terciaria o alcóxido metálico. Los ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio, y las bases orgánicas adecuadas incluyen trialkilaminas, tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas u otras bases de tipo amina tales como 1,4-diazobicyclo[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 para que sean compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahydrofurano y 1,2-dimetoxietano y disolventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo. Ciertas bases, tales como la piridina y trietilamina, se pueden utilizar con éxito como base y también como disolvente. Para los casos en los que el agente acilante sea un ácido carboxílico, la acilación se lleva a cabo preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-diciohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N,N'*-carbodiimidazol, y opcionalmente una base tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahydrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Se describen procedimientos adecuados, por ejemplo, en W. Zhang y G. Pugh, *Tetrahedron Lett.*, (1999), 40 (43), 7595, y T. Isobe y T. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, (1999), 64 (19), 6984.

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

La sulfonylación de un compuesto de fórmula (A) se puede conseguir utilizando un haluro de alquil- o arilsulfonilo, preferentemente 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.

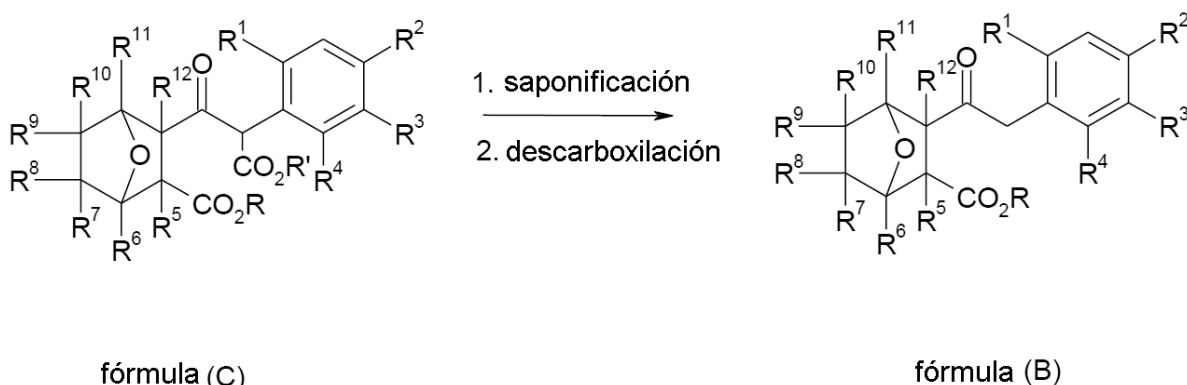
Un compuesto de fórmula (A) se puede preparar mediante la ciclación de un compuesto de fórmula (B), donde R es hidrógeno o un grupo alquilo, preferentemente en presencia de un ácido o base, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, mediante métodos análogos a los descritos por T. Wheeler en US4209532. Los compuestos de fórmula (B) han sido diseñados particularmente como intermedios en la síntesis de los compuestos de fórmula (I). Un compuesto de fórmula (B), donde R es hidrógeno, se puede ciclar en condiciones ácidas, preferentemente en presencia

de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano.



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

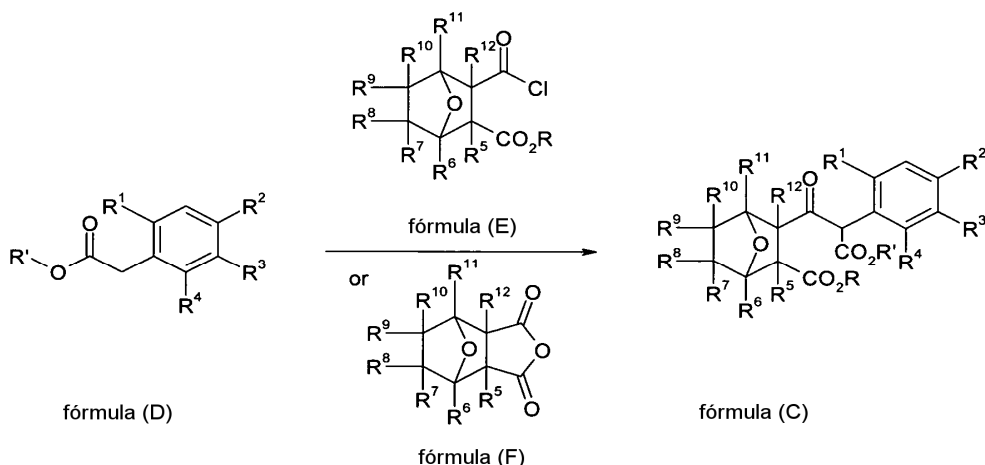
10 Un compuesto de fórmula (B), donde R es H, se puede preparar mediante la saponificación de un compuesto de fórmula (C), donde R' es alquilo (preferentemente metilo o etilo), en condiciones estándar, y a continuación la acidificación de la mezcla de reacción para efectuar la descarboxilación, mediante procesos similares a los descritos, por ejemplo, por T. Wheeler en US4209532.



15 Un compuesto de fórmula (B), donde R es H, se puede esterificar para obtener un compuesto de fórmula (B), donde R es alquilo, en condiciones estándar, por ejemplo, mediante el calentamiento con un alcohol alquílico, ROH, en presencia de un catalizador ácido.

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

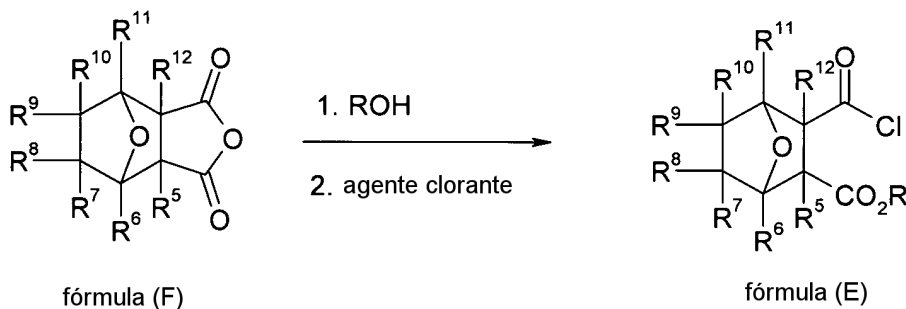
25



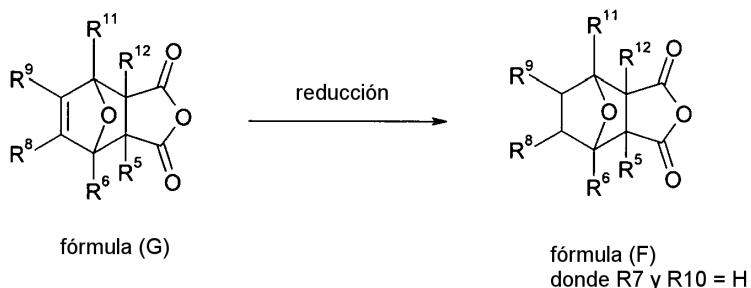
en presencia de una base

Los compuestos de fórmula (D) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos (remítase, por ejemplo, a R. Fischer *et al.*, WO2004/111042; T. Maetzke, S. Wendeborn y A. Stoller, WO2001/017973; F. Lieb *et al.*, WO99/55673; F. Lieb *et al.*, WO99/043649; I. Bell *et al.*, GB 2326639, JP56125338 y JP56135339 (de Nippon Shinyaku Co. Ltd.); Y. Tamura *et al.*, *J. Med. Chem.*, (1981), 24 (8), 1006).

Un compuesto de fórmula (E) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (F) mediante el tratamiento con un alcohol alquílico, R-OH, en presencia de una base tal como un alcóxido de un metal alcalino (remítase, por ejemplo, a S. Buser y A. Vasella, *Helv. Chim. Acta*, (2005), 88, 3151, M. Hart *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2004), 14, 1969) y a continuación el tratamiento del ácido resultante con un reactivo de cloración tal como cloruro de oxalilo o cloruro de tionilo en condiciones conocidas (remítase, por ejemplo, a C. Santelli-Rouvier, *Tetrahedron Lett.*, (1984), 25 (39), 4371; D. Walba y M. Wand, *Tetrahedron Lett.*, (1982), 23 (48), 4995; J. Cason, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, (1955), 169).

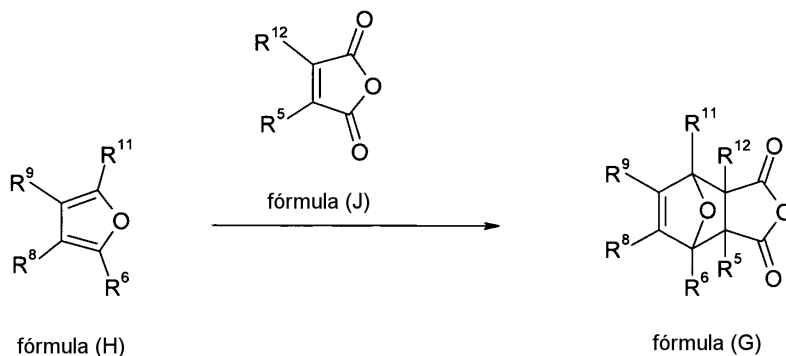


Un compuesto de fórmula (F), donde R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> son hidrógeno, se puede preparar mediante la reducción de un compuesto de fórmula (G) en condiciones conocidas (remítase, por ejemplo, a Y. Baba, N. Hirukawa y M. Sodeoka, *Bioorg. Med. Chem.* (2005), 13 (17), 5164, M. Hart *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2004), 14 (18), 1969, Y. Baba, N. Hirukawa, N. Tanohira y M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 9740).



Un compuesto de fórmula (G) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (H) con un anhídrido maleico de fórmula (J), opcionalmente en presencia de un catalizador de tipo ácido de Lewis, de acuerdo con procedimientos descritos, por ejemplo, en O. Diels y K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.*, (1931), 490, 257; K. Potts y E. Walsh, *J. Org. Chem.*, (1984), 49 (21), 4099; J. Jurczak, T. Kozluk, S. Filipek y S. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, (1982), 65, 1021; W. Dauben, C. Kessel y K. Takemura, *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), 102, 6893; A. Pelter y B. Singaram, *Tetrahedron Lett.*, (1982), 23, 245; M. Lee y C. Herndon, *J. Org. Chem.*, (1978), 43, 518; B. Fisher y J. Hodge, *J. Org. Chem.* (1964), 29, 776; G. D'Alelio, C. Williams y C. Wilson, *J. Org. Chem.*, (1960), 25, 1028; Z. Song, M. Ho y H. Wong, *J. Org. Chem.*

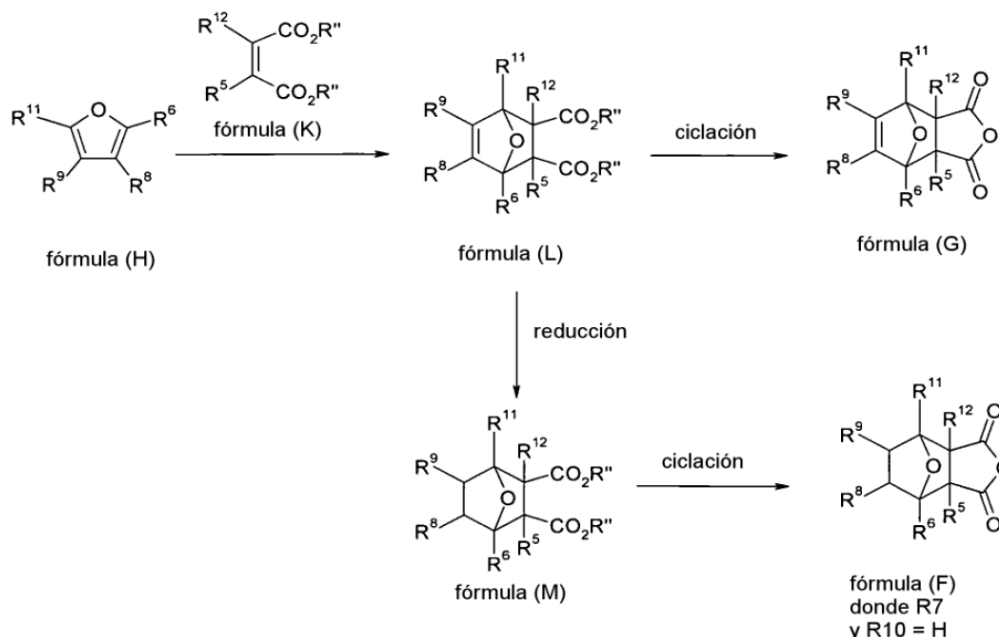
(1994), 59 (14), 3917-3926; W. Tochtermann, S. Bruhn y C. Wolff, *Tetrahedron Lett.*, (1994), 35(8), 1165-1168; W. Dauben, J. Lam y Z. Guo, *J. Org. Chem.*, (1996), 61(14), 4816-4819; M. Sodeoka, Y. Baba, S. Kobayashi y N. Hirukawa, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, (1997), 7(14) 1833; M. Avalos, R. Babiano, J. Bravo, P. Cintas, J. Jimenez y J. Palacios, *Tetrahedron Lett.*, (1998), 39(50), 9301; J. Auge, R. Gil, S. Kalsey y N. Lubin-Germain, *Synlett*, (2000), 6, 877; I. Hemeon, C. Deamicis, H. Jenkins, P. Scammells y R. Singer, *Synlett*, (2002), 11, 1815; M. Essers, B. Wibbeling y G. Haufe, *Tetrahedron Lett.*, (2001), 42 (32), 5429; P. Vogel *et al.*, *Tetrahedron Asymmetry*, (1996), 7 (11), 3153; Y. Baba, N. Hirukawa, N. Tanohira y M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 9740; L. Ghosez *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (1988), 29 (36), 4573; H. Kotsuki, S. Kitagawa y H. Nishizawa, *J. Org. Chem.*, (1978), 43 (7), 1471; Y. Li *et al.*, *J. Org. Chem.*, (1997), 62 (23), 7926; M. Drew *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1985), 1277; R. McDonald y C. Reineke, *J. Org. Chem.*, (1967), 32, 1878; R. Fleming y B. Murray, *J. Org. Chem.*, (1979), 44 (13), 2280; M. Goldstein y G. Thayer Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, (1965), 87 (9), 1925 y G. Keglevich *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, (1999), 579, 182 y las referencias citadas en estos artículos.



Los compuestos de fórmula (H) y fórmula (J) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

Los compuestos de fórmula (G) son alquenos y como tales experimentan reacciones adicionales típicas de los alquenos para obtener compuestos adicionales de fórmula (F) de acuerdo con procedimientos conocidos. Los ejemplos de tales reacciones incluyen, sin carácter limitante, halogenación, epoxidación, ciclopropanación, dihidroxilación, hidroarilación, hidrovilación e hidratación de alquenos. Los compuestos de fórmula (G), donde R<sup>8</sup> o R<sup>9</sup> son bromo o yodo, son haluros de vinilo y experimentan reacciones conocidas de los haluros de vinilo tales como la reacción de Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille y reacciones relacionadas. Los compuestos de fórmula (G), donde R<sup>8</sup> o R<sup>9</sup> son alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, son éteres enólicos y estos se pueden hidrolizar para obtener la cetona correspondiente utilizando procedimientos estándar con el fin de obtener compuestos adicionales de fórmula (F). A su vez, estos productos se pueden transformar en compuestos adicionales de fórmula (F) mediante métodos descritos, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons.

En una estrategia adicional, un compuesto de fórmula (G) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (H) con un compuesto de fórmula (K), donde R'' es hidrógeno o un grupo alquilo, para obtener un compuesto de fórmula (L) y ciclando un compuesto de fórmula (L) en condiciones conocidas (remítase, por ejemplo, a P. Sprague *et al.*, *J. Med. Chem.*, (1985), 28, 1580; A. Guzaev y M. Manoharan, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 2380, y A. Marchand y R. Allen, *J. Org. Chem.*, (1975), 40 (17), 2551).



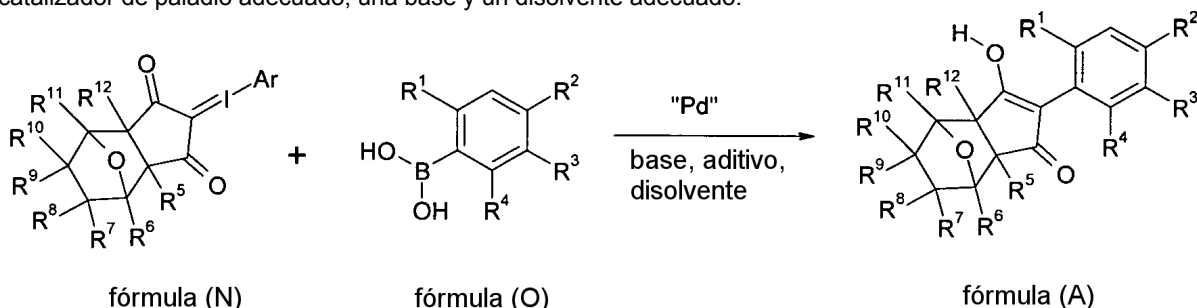
Un compuesto de fórmula (L) también se puede reducir para obtener un compuesto de fórmula (M) y un compuesto de fórmula (M) se puede ciclar para obtener un compuesto de fórmula (F), donde R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> son hidrógeno, en condiciones similares a las descritas previamente.

5

Los compuestos de fórmula (K) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

Se pueden preparar compuestos adicionales de fórmula (A) haciendo reaccionar un iluro de yodonio de fórmula (N), donde Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido, con un ácido arilborónico de fórmula (O), en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base y un disolvente adecuado.

10



Los catalizadores de paladio adecuados son en general complejos de paladio (II) o paladio (0), por ejemplo, dihaluros de paladio (II), acetato de paladio (II), sulfato de paladio(II), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II), dicloruro de bis(triciclopentilfosfina)paladio (II), dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)paladio (II), bis(dibencilidenacetona)paladio (0) o tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0). El catalizador de paladio también se puede preparar "in situ" a partir de compuestos de paladio (II) o paladio (0) complejándolos con los ligandos deseados, por ejemplo, combinando la sal de paladio (II) que se ha de complejar, por ejemplo, dicloruro de paladio (II) (PdCl<sub>2</sub>) o acetato de paladio (II) (Pd(OAc)<sub>2</sub>), junto con el ligando deseado, por ejemplo, trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclohexilfosfina-2',6'-dimetoxibifenilo o 2-diciclohexilfosfina-2',4',6'-trisisopropilbifenilo y el disolvente seleccionado, con un compuesto de fórmula (N), el ácido arilborónico de fórmula (O) y una base. También son adecuados los ligandos bidentados, por ejemplo, 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno o 1,2-bis(difenilfosfina)etano. Al calentar el medio de reacción, el complejo de paladio (II) o el complejo de paladio (0) deseado para la reacción de acoplamiento C-C se forma de este modo "in situ" y a continuación inicia la reacción de acoplamiento C-C.

15

20

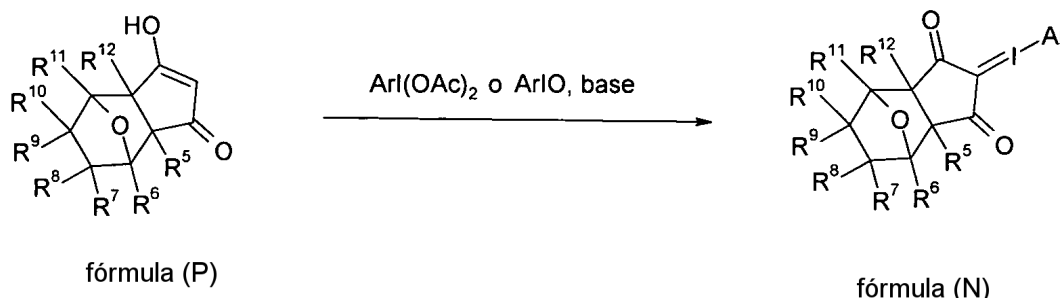
25

Los catalizadores de paladio se utilizan en una cantidad de un 0.001 a un 50% mol, preferentemente en una cantidad de un 0.1 a un 15% mol, basada en el compuesto de fórmula (N). La reacción también se puede llevar a cabo en presencia de otros aditivos tales como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. Preferentemente, el catalizador de paladio es acetato de paladio, la base es hidróxido de litio y el disolvente es 1,2-dimetoxietano acuoso.

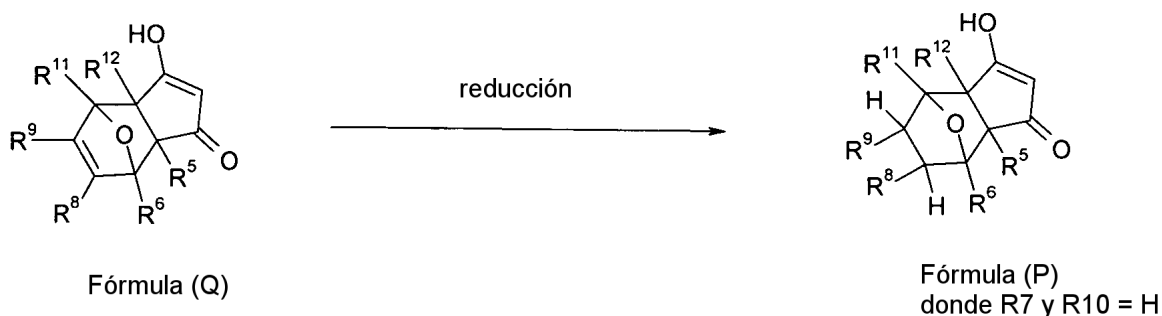
30

Un compuesto de fórmula (N) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (P) mediante el tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como un (diacetoxi)yodobenceno o un yodosilbenceno y una base tal como carbonato de sodio acuoso, hidróxido de litio o hidróxido de sodio en un disolvente tal como agua o un alcohol acuoso tal como

etanol acuoso de acuerdo con 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.

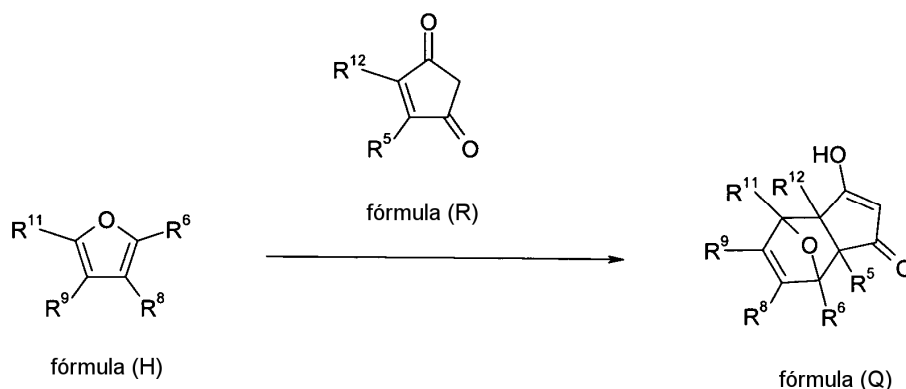


- 5 Un compuesto de fórmula (P) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (Q) mediante reacciones conocidas. Los ejemplos de tales reacciones incluyen, sin carácter limitante, hidrogenación, halogenación, epoxidación, ciclopropanación, dihidroxilación, hidroarilación, hidrovilación e hidratación de alquenos. A su vez, estos productos se pueden transformar en compuestos adicionales de fórmula (P) mediante métodos descritos, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (P), donde  $R^7$  y  $R^{10}$  son hidrógeno, se puede preparar mediante la reducción de un compuesto de fórmula (Q) en condiciones conocidas. Preferentemente, la reducción se lleva a cabo mediante una hidrogenación en presencia de un catalizador adecuado tal como un catalizador de platino, paladio o níquel, y en un disolvente adecuado tal como acetato de etilo, metanol, etanol, tetrahydrofurano o ácido acético.



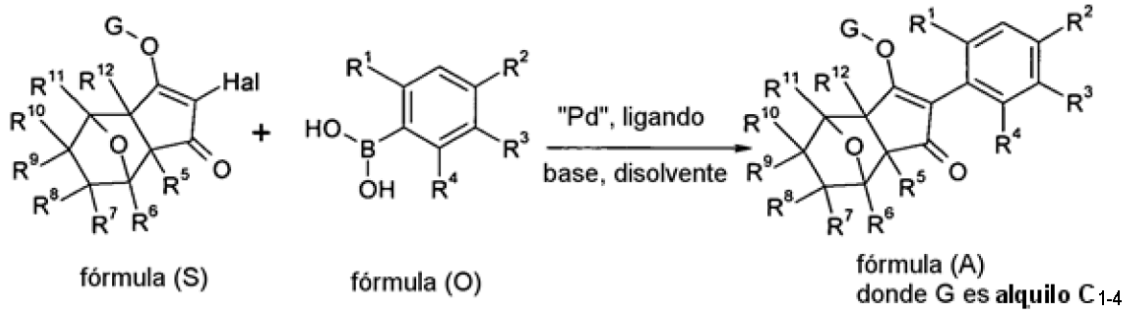
- 15 Los compuestos de fórmula (Q), donde  $R^8$  o  $R^9$  son bromo o yodo, son haluros de vinilo y experimentan reacciones conocidas de los haluros de vinilo tales como la reacción de Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille y reacciones relacionadas. Los compuestos de fórmula (Q), donde  $R^8$  o  $R^9$  es alcoxi  $C_1-C_6$ , son éteres enólicos y estos se pueden hidrolizar para obtener la cetona correspondiente utilizando procedimientos estándar. A su vez, la cetona se puede transformar adicionalmente, por ejemplo, mediante cetalización, oximación, reducción y reacciones similares en condiciones conocidas para obtener compuestos adicionales de fórmula (P).

- 25 Un compuesto de fórmula (Q) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (H) con una ciclopentenodiona de fórmula (R), opcionalmente en presencia de un catalizador de tipo ácido de Lewis, de acuerdo con procedimientos descritos, por ejemplo, en B. Zwanenburg *et al.*, *Tetrahedron* (1989) 45 (22), 7109 y en M. Oda *et al.*, *Chem. Lett.*, (1977), 307.

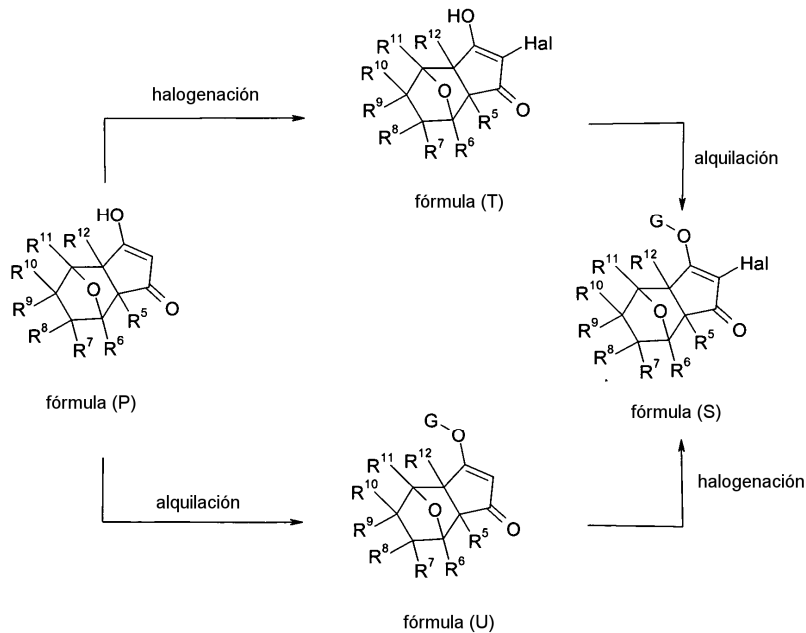


- 30 Los compuestos de fórmula (R) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

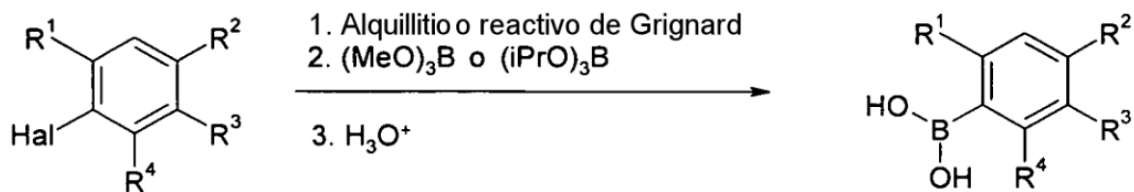
Un compuesto de fórmula (P) también se puede convertir en un compuesto de fórmula (A) mediante un compuesto de fórmula (S). De este modo, un compuesto de fórmula (S) se puede convertir en un compuesto de fórmula (A), donde G es alquilo C<sub>1-4</sub>, mediante el acoplamiento con un ácido arilborónico de fórmula (O) en presencia de una base y un catalizador de paladio adecuado y preferentemente en presencia de un ligando adecuado, y en un disolvente adecuado. Preferentemente, el catalizador de paladio es acetato de paladio, la base es fosfato de potasio, el ligando es 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo y el disolvente es tolueno. Un compuesto de fórmula (A), donde G es H, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (A), donde G es alquilo C<sub>1-4</sub>, mediante hidrólisis, preferentemente en presencia de un catalizador ácido tal como ácido clorhídrico y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, acetona o 4-metilpentan-2-ona.



Un compuesto de fórmula (S), donde G es alquilo C<sub>1-4</sub>, se puede preparar mediante la halogenación de un compuesto de fórmula (P), seguida por la reacción del haluro resultante de fórmula (T) con un haluro de alquilo C<sub>1-4</sub> u ortoformiato de tri(alquilo C<sub>1-4</sub>) en condiciones conocidas, por ejemplo, mediante los procedimientos de R. Shepherd y A. White (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 2153) e Y.-L. Lin *et al.* (*Bioorg. Med. Chem.* 10 (2002) 685). Como alternativa, un compuesto de fórmula (S) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (P) con un haluro de alquilo C<sub>1-4</sub> o un ortoformiato de tri(alquilo C<sub>1-4</sub>) y halogenando la enona resultante de fórmula (U) en condiciones conocidas.



Un compuesto de fórmula (O) se puede preparar a partir de un haluro de arilo de fórmula (V), donde Hal es bromo o yodo, mediante métodos conocidos (remítase, por ejemplo, a W. Thompson y J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 5237 y R. Hawkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 3053). Por ejemplo, un haluro de arilo de fórmula (V) se puede tratar con un haluro de alquil litio o alquilmagnesio en un disolvente adecuado, preferentemente éter dietílico o tetrahidrofurano, a una temperatura comprendida entre -80 °C y 30 °C, y el reactivo de arilmagnesio o arillitio obtenido se puede hacer reaccionar a continuación con un trialquilborato (preferentemente trimetilborato o triisopropilborato) para obtener un dialquilboronato de arilo, el cual se puede hidrolizar para proporcionar un ácido borónico de fórmula (O) en condiciones ácidas.

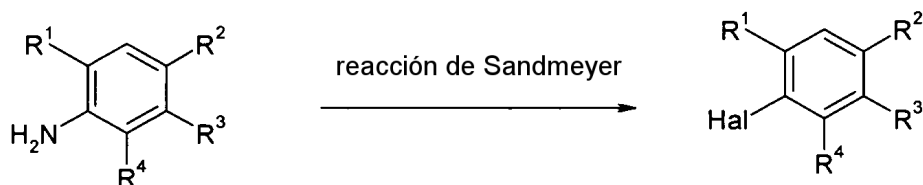


fórmula (V)

fórmula (O)

5 Como alternativa, un compuesto de fórmula (V) se puede hacer reaccionar con bis(pinacolato)diboro o pinacolborano en condiciones conocidas (remítase, por ejemplo, a N. Miyaoura *et al.*, *J. Org. Chem.*, (1995), 60, 7508, y W. Zhu y D. Ma, *Org. Lett.*, (2006), 8 (2), 261) y a su vez los productos resultantes se pueden hidrolizar en condiciones ácidas para obtener un ácido borónico de fórmula (O).

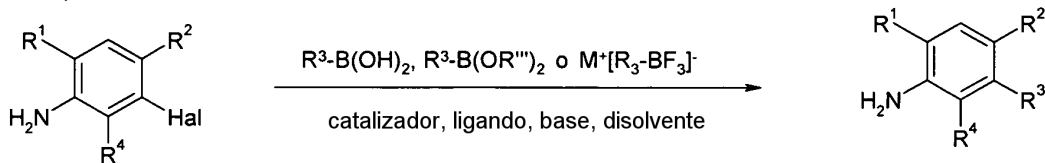
Un haluro de arilo de fórmula (V) se puede preparar a partir de una anilina de fórmula (W) mediante métodos conocidos, por ejemplo, la reacción de Sandmeyer, a través de las sales de diazonio correspondientes.



fórmula (W)

fórmula (V)

10 Una anilina de fórmula (W) se puede preparar mediante el acoplamiento cruzado de un haluro de arilo de fórmula (X), donde Hal es cloro, bromo o yodo, o un pseudohaluro tal como un resto de trifluorometanosulfonilo, con una pareja de acoplamiento adecuada tal como un ácido aril- o heteroarilborónico,  $R^3-B(OH)_2$ , un éster de tipo aril- o heteroarilboronato,  $R^3-B(OR^m)_2$ , donde  $R^3-B(OR^m)_2$  representa un éster de tipo boronato cíclico derivado de un 1,2- o 1,3-alcanodiol tal como pinacol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y 2-metil-2,4-pentanodiol, o una sal de tipo aril- o heteroariltrifluoroborato de un metal (especialmente potasio),  $M^+[R^3-BF_3]^-$ , en presencia de un catalizador de paladio adecuado, un ligando adecuado y una base adecuada en presencia de un disolvente adecuado, en condiciones de Suzuki-Miyaura (remítase, por ejemplo, a J.-H. Li, Q.-M. Zhu e Y.-X. Xie, *Tetrahedron*, (2006), 62, 10888; K. Anderson y S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005), 44, 6173; M. Lysén y K. Köhler, *Synthesis*, (2006), 4, 692; N. Kudo, M. Perseghini y G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2006), 45, 1282; J. Yan, W. Hu y W. Zhou, *Synth. Commun.* (2006), 36, 2102; R. Arvela y N. Leadbeater, *Org. Lett.*, (2005), 7 (11) 2101; T. Barder y S. Buchwald, *Org. Lett.*, (2004), 6 (16), 2649; F. Bellina, A. Carpita y R. Rossi, *Synthesis* (2004), 15, 2419 y A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 653, 83).

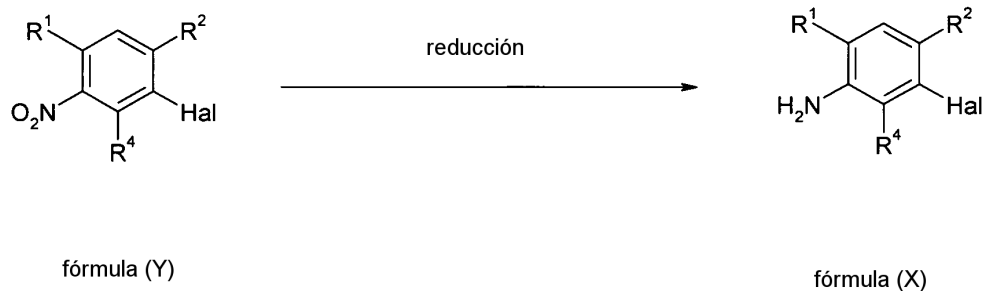


fórmula (X)

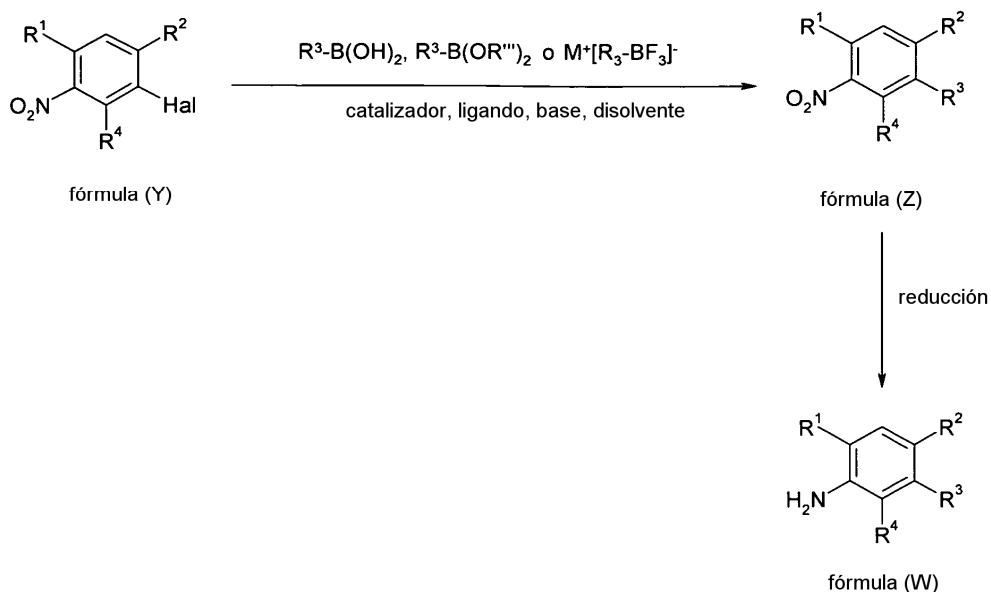
fórmula (W)

25 Un compuesto de fórmula (X) se puede preparar a partir de un nitrobenzenu de fórmula (Y) mediante una reducción con métodos conocidos (por ejemplo, mediante el tratamiento con un agente reductor tal como hierro o zinc en presencia de un ácido, o mediante una hidrogenación catalítica).



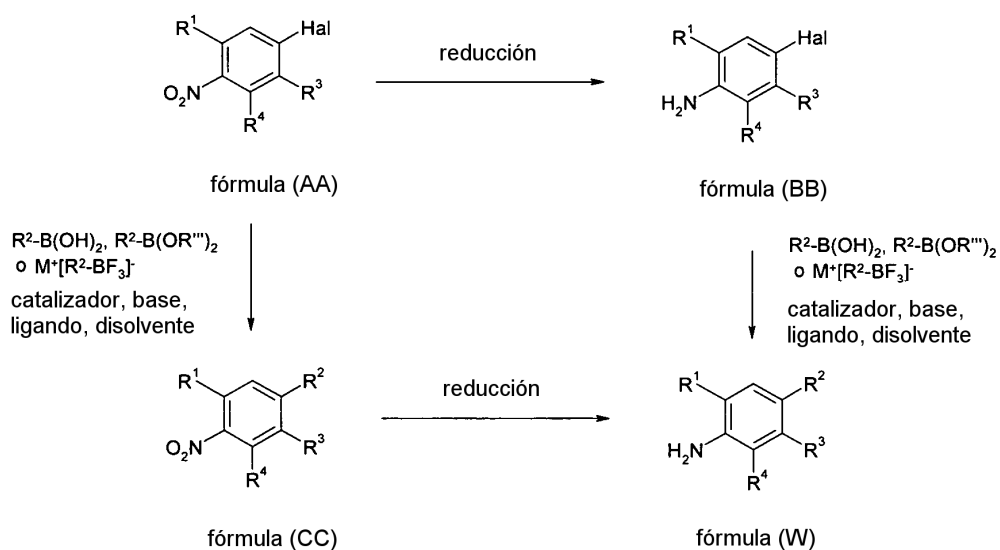


Como alternativa, un compuesto de fórmula (Y) se puede someter a un acoplamiento cruzado con una sal, un éster o un ácido aril- o heteroarilborónico adecuado en condiciones de Suzuki-Miyaura y el nitrobenzeno resultante de fórmula (Z) se puede reducir en condiciones conocidas para obtener un compuesto de fórmula (W).



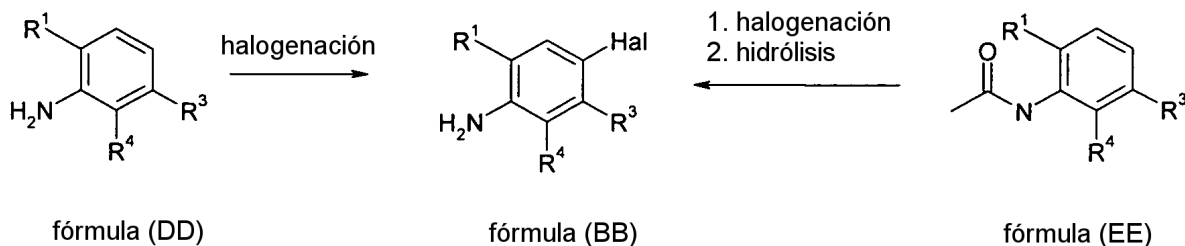
5

Utilizando métodos similares, también se puede preparar un compuesto de fórmula (W) a partir de un compuesto de fórmula (AA) pasando por un compuesto de fórmula (BB) o un compuesto de fórmula (CC).



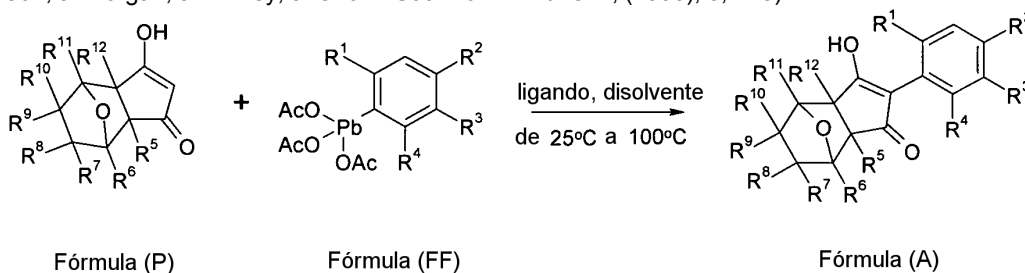
10

Un compuesto de fórmula (BB) se puede preparar mediante la reducción de un nitrobenzeno de fórmula (AA), o mediante la halogenación de una anilina de fórmula (DD), o mediante la halogenación de una anilida tal como una acetanilida de fórmula (EE) y la hidrólisis de la amida resultante en condiciones conocidas.

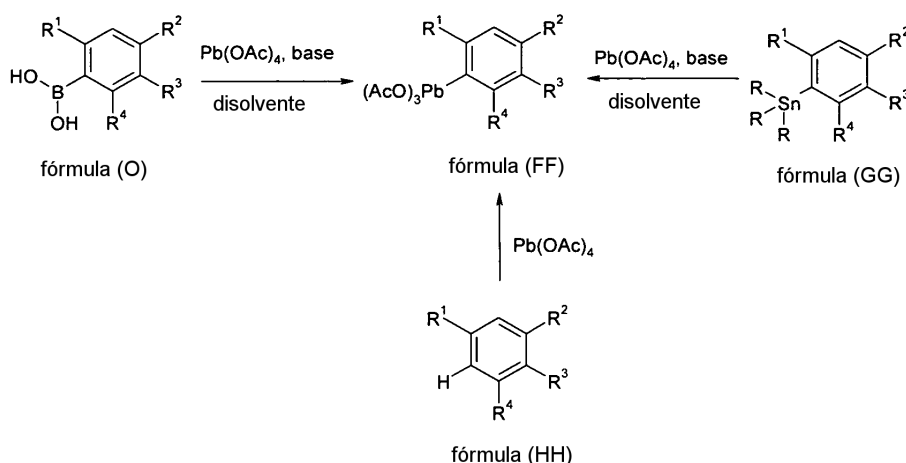


Los nitrobenzenos de fórmula (AA), las anilinas de fórmula (DD) y las acetanilidas de fórmula (EE) son compuestos conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos.

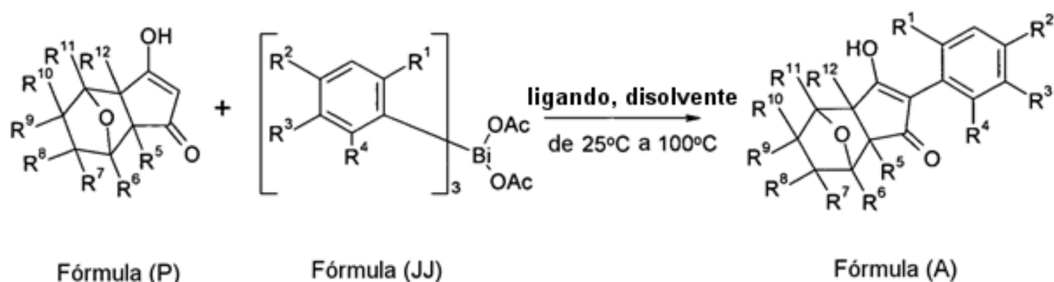
- 5 En una estrategia adicional, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (P) con un tricarboxilato de plomo arílico, preferentemente un triacetato de plomo arílico de fórmula (FF), en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo, *N,N*-dimetilaminopiridina, piridina, imidazol, biperidina y 1,10-fenantrolina, preferentemente de uno a diez equivalentes de *N,N*-dimetilaminopiridina respecto al compuesto (P)) en un disolvente adecuado (por ejemplo, cloroformo, diclorometano y tolueno, preferentemente cloroformo y opcionalmente en presencia de un codisolvente tal como tolueno) a una temperatura de 25 °C a 100 °C (preferentemente 60-90 °C) y opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado tal como una sal de mercurio (II) tal como acetato de mercurio (II). En la bibliografía se describen reacciones similares (remítase, por ejemplo, a J. Pinhey, B. Rowe, *Aust. J. Chem.*, (1979), 32, 1561; J. Morgan, J. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*; (1990), 3, 715).



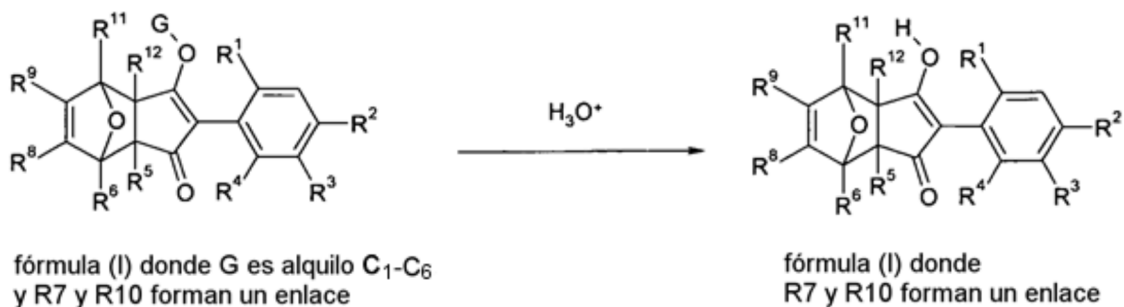
- 15 El reactivo de organoplomo de fórmula (FF) se puede preparar a partir de un ácido borónico de fórmula (O), un estannano de fórmula (GG), o mediante la adición directa de plomo a un compuesto de fórmula (HH) con tetraacetato de plomo de acuerdo con procedimientos conocidos.



- 20 En otra estrategia, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (P) con un reactivo de triarilbismuto (V) adecuado (tal como el diacetato de triarilbismuto de fórmula (JJ) o un dicloruro de triarilbismuto) en las condiciones descritas, por ejemplo, en J-P Finet y A. Yu. Fedorov, *J. Organometallic Chemistry*, (2006), 691, 2386; A. Yu. Fedorov *et al.*, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, (2005), 54 (11), 2602, y en P. K. Koeh y M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126 (17), 5350 y las referencias citadas en estos artículos.



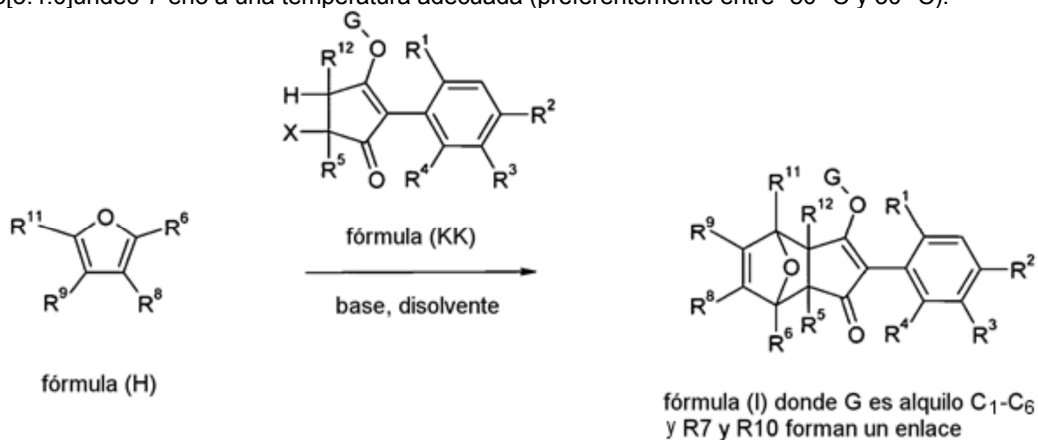
En otra estrategia, se pueden preparar compuestos adicionales de fórmula (I), donde R' y R<sup>10</sup> forman un enlace, mediante la hidrólisis de compuestos de fórmula (I), donde G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> forman un enlace, en condiciones ácidas acuosas.



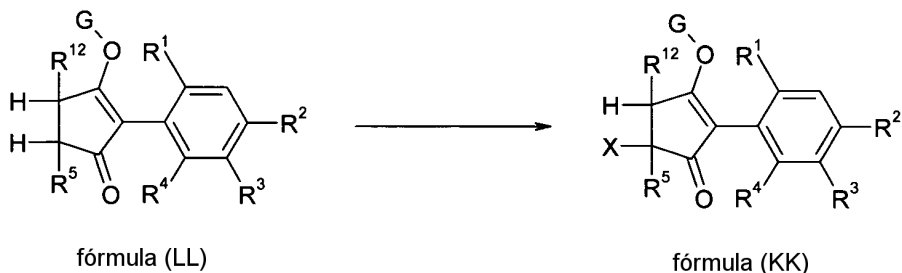
5

Un compuesto de fórmula (I), donde G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y R' y R<sup>10</sup> forman un enlace, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (KK), donde G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, X es halógeno u otro grupo saliente adecuado (tal como un alquil- o arilsulfonato, o un arilselenóxido), con un compuesto de fórmula (H), opcionalmente en un disolvente adecuado tal como cloroformo o tolueno, y opcionalmente en presencia de una base adecuada tal como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno a una temperatura adecuada (preferentemente entre -80 °C y 30 °C).

10



Un compuesto de fórmula (KK), donde G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y X es halógeno, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (LL), donde G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en condiciones conocidas.



15

Por ejemplo, un compuesto de fórmula (KK), donde X es cloro, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (LL) con cloruro de cobre (II) y cloruro de litio de acuerdo con el procedimiento de E. Kosower *et al.*, *J. Org. Chem.*, (1963), 28, 630.

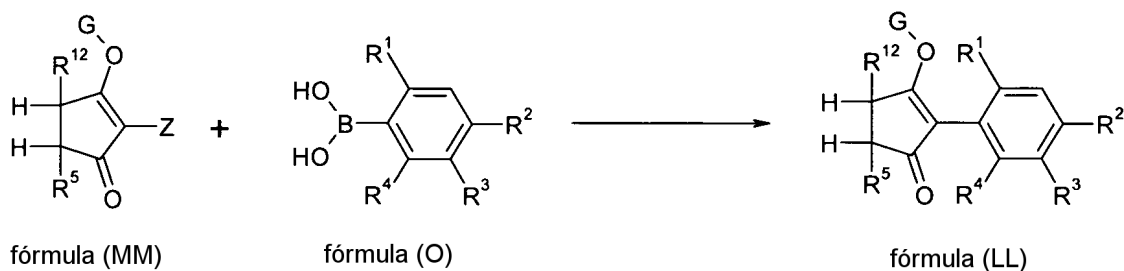
20

Los compuestos de fórmula (LL) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos (remítase, por ejemplo, a Y. Song, B. Kim y J-N Heo, *Tetrahedron Lett.*, (2005), 46, 5977). Como alternativa, un compuesto de fórmula (LL), donde G es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, se puede preparar mediante la alquilación

de un compuesto de fórmula (LL), donde G es hidrógeno, en condiciones conocidas. Los compuestos de fórmula (LL), donde G es hidrógeno, son conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos (remítase, por ejemplo, a T. Wheeler, US4338122; T. Wheeler, US4283348; J. Kuethe *et al.*, *J. Org. Chem.*, (2002), 67, 5993; S. Buchwald *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 11818).

5

Como alternativa, un compuesto de fórmula (LL), donde G es alquilo C<sub>1-6</sub>, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (MM), donde G es alquilo C<sub>1-6</sub> y Z es bromo o yodo, con un ácido arilborónico de fórmula (O) en presencia de un catalizador metálico adecuado, una base adecuada y opcionalmente un ligando adecuado, en un disolvente adecuado.

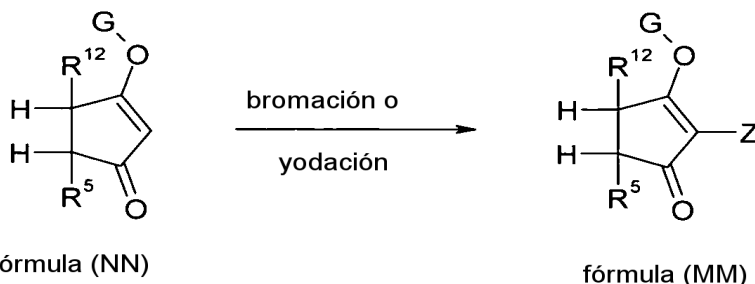


10

Los disolventes adecuados incluyen tolueno y *n*-butanol, las bases adecuadas incluyen bases inorgánicas tales como fosfato de potasio, un catalizador metálico adecuado es paladio, por ejemplo, en forma de acetato de paladio (II), y los ligandos adecuados incluyen fosfinas sustituidas, por ejemplo, 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo.

15

Los compuestos de fórmula (MM) son compuestos conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos en la bibliografía. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (MM), donde G es alquilo C<sub>1-6</sub> y Z es un átomo de bromo, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (NN), donde G es alquilo C<sub>1-6</sub>, con un agente de bromación adecuado, tal como *N*-bromosuccinimida, en un disolvente adecuado, tal como 1,2-dicloroetano, según describen R. Shepherd y A. White (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 10, 2153).

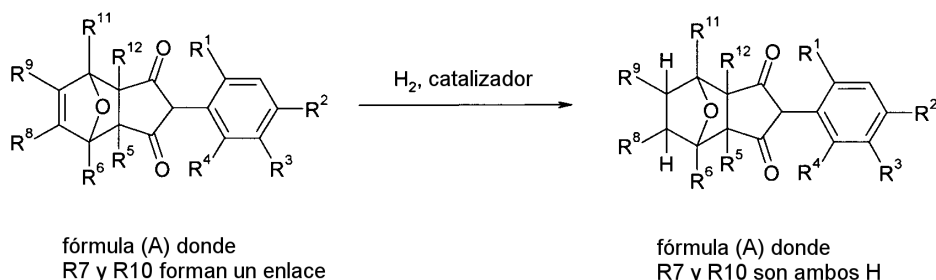


20

Los compuestos de fórmula (A), donde R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> forman un enlace, son alquenos y como tales experimentan reacciones adicionales típicas de los alquenos para obtener compuestos adicionales de fórmula (A) de acuerdo con procedimientos conocidos. Los ejemplos de tales reacciones incluyen, sin carácter limitante, halogenación, epoxidación, ciclopropanación, dihidroxilación, hidroarilación, hidroviniación e hidratación de alquenos. A su vez, estos productos se pueden transformar en compuestos adicionales de fórmula (A) mediante métodos descritos, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (A), donde R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> son ambos hidrógeno, se puede preparar mediante la reducción de un compuesto de fórmula (A), donde R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> forman un enlace. Preferentemente, la reducción se lleva a cabo mediante una hidrogenación en presencia de un catalizador adecuado tal como un catalizador de platino, paladio o níquel, y en un disolvente adecuado tal como acetato de etilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano o ácido acético.

25

30

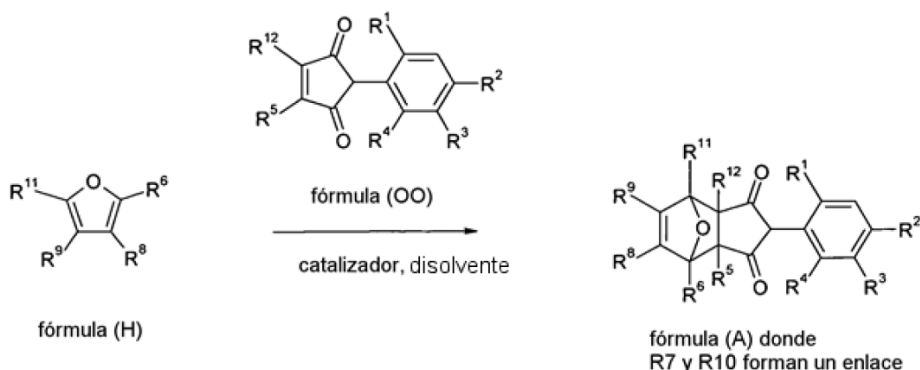


35

Los compuestos de fórmula (A), donde R<sup>8</sup> o R<sup>9</sup> son bromo o yodo, son haluros de vinilo y experimentan reacciones conocidas de los haluros de vinilo tales como la reacción de Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille y reacciones relacionadas. Los compuestos de fórmula (A), donde R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> forman un enlace y R<sup>8</sup> o R<sup>9</sup> es alcoxi C<sub>1-6</sub>, son éteres enólicos y estos se pueden hidrolizar para obtener la cetona correspondiente utilizando procedimientos estándar. A su

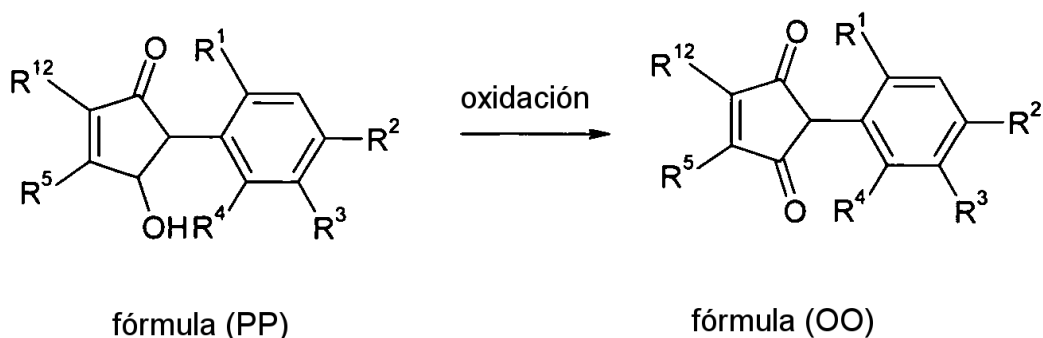
vez, la cetona se puede transformar adicionalmente, por ejemplo, mediante cetalización, oximación, reducción y reacciones similares en condiciones conocidas para obtener compuestos adicionales de fórmula (A).

- 5 En una estrategia adicional, un compuesto de fórmula (A), donde  $R^7$  y  $R^{10}$  forman un enlace, se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (OO) con un compuesto de fórmula (H), opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado y un catalizador adecuado.



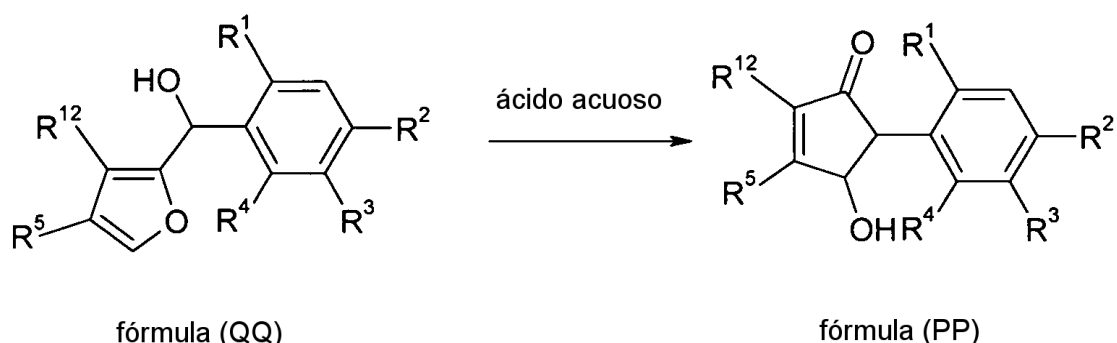
- 10 Preferentemente, el catalizador es un catalizador de tipo ácido de Lewis tal como cloruro de aluminio, cloruro de bismuto (III), trifluorometanosulfonato de bismuto (III), trifluoruro de boro, cloruro de cerio (III), trifluorometanosulfonato de cobre (I), cloruro de dietilaluminio, cloruro de hafnio (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*-trimetilsililbis(trifluorometanosulfonyl)imida, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de iterbio (III), yoduro de zinc y cloruro de zirconio (IV).  
15 Se prefiere particularmente el yoduro de magnesio. Los disolventes adecuados incluyen diclorometano y cloroformo; se prefiere particularmente el diclorometano.

- 20 El compuesto de fórmula (OO) se puede preparar mediante la oxidación de un compuesto de fórmula (PP) en un disolvente adecuado tal como tolueno, acetona, cloroformo, diclorometano o 1,4-dioxano. Una amplia variedad de oxidantes son adecuados para efectuar esta transformación, incluidos los oxidantes inorgánicos tales como trióxido de cromo, dicromato de piridinio, dióxido de manganeso y alcóxidos de aluminio tales como isopropóxido de aluminio, así como también oxidantes orgánicos tales como 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona y oxidantes de yodo hipervalentes tales como 1,1,1-tris(acetiloxi)-1,1-dihidro-1,2-benciodoxol-3-(1*H*)-ona (peryodinano de Dess-Martin). Los procedimientos adecuados para realizar esta oxidación se describen, por ejemplo, en K. Saito y H. Yamchika, US4371711, y en G. Piancatelli *et al.*, *Tetrahedron* (1978), 34 (18), 2775.  
25



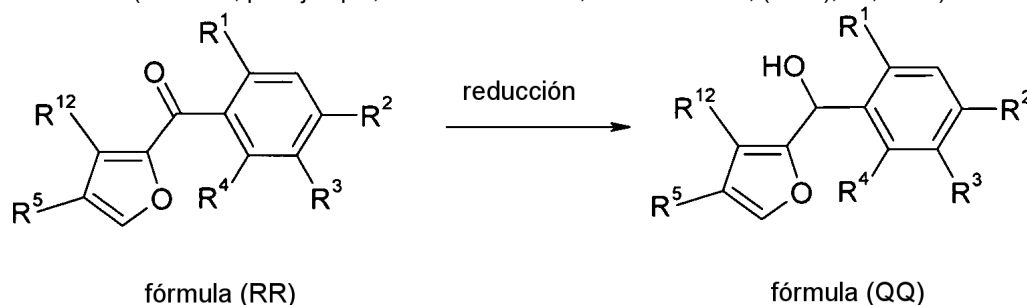
Los compuestos de fórmula (OO) son novedosos y se han diseñado específicamente como intermedios para la síntesis de los compuestos de fórmula (I).

- 30 Un compuesto de fórmula (PP) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (QQ) mediante el tratamiento con un catalizador ácido adecuado en presencia de agua y opcionalmente en presencia de un codisolvente adecuado.

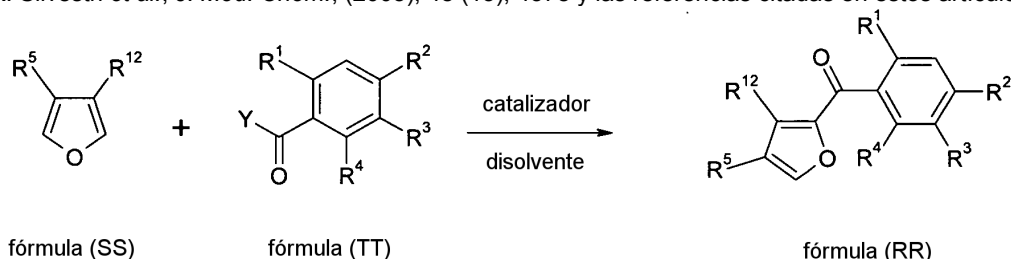


5 Por ejemplo, un compuesto de fórmula (QQ) se puede convertir en un compuesto de fórmula (PP) en presencia de una solución acuosa de un ácido tal como ácido fórmico, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido fosfórico, ácido polifosfórico y ácido pirofosfórico, opcionalmente en presencia de un codisolvente tal como acetona, butanona, dioxano o tetrahidrofurano mediante métodos similares a los descritos, por ejemplo, por K. Saito y H. Yamchika en US4371711. Preferentemente, el ácido es ácido polifosfórico o ácido fosfórico. Como alternativa, un compuesto de fórmula (PP) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (QQ) mediante una transposición en presencia de un catalizador de tipo ácido de Lewis tal como cloruro de zinc en un disolvente adecuado tal como agua, opcionalmente en presencia de un codisolvente adecuado tal como opcionalmente en presencia de un codisolvente tal como acetona, butanona, dioxano o tetrahidrofurano mediante procedimientos similares a los descritos en G. Piancatelli *et al.*, *Tetrahedron*, (1978), 34 (18), 2775.

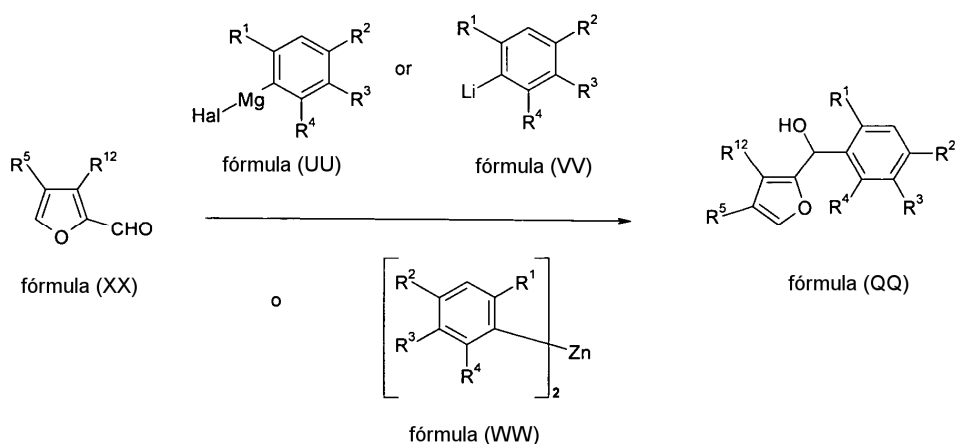
10 Un compuesto de fórmula (QQ) se puede preparar mediante la reducción de un compuesto de fórmula (RR) utilizando condiciones conocidas (remítase, por ejemplo, a R. Silvestri *et al.*, *J. Med. Chem.*, (2005), 48, 4378).



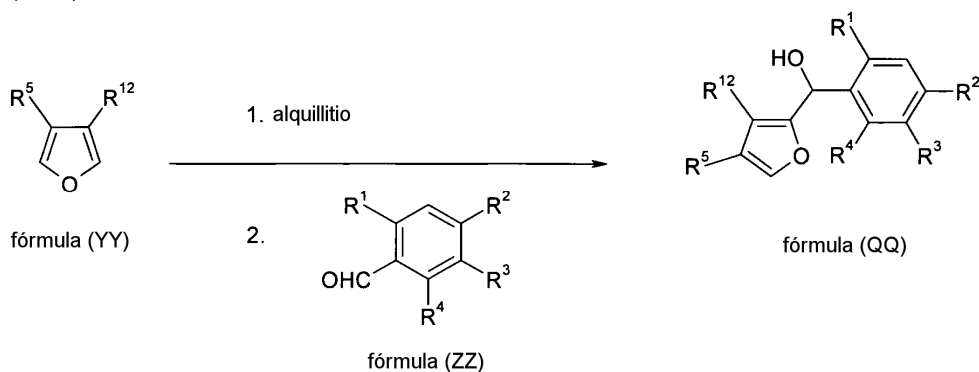
15 Los compuestos de fórmula (RR) se pueden preparar mediante la acilación de un furano de fórmula (SS) con un ácido carboxílico o cloruro de ácido adecuado de fórmula (TT) (donde Y es OH o cloro) o un reactivo similar (tal como un anhídrido de un ácido carboxílico o un tioéster adecuado), opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado (tal como un catalizador de tipo ácido de Lewis tal como cloruro de aluminio, dodecatungstosfosfato de aluminio, trifluorometanosulfonato de bismuto (III), trifluorometanosulfonato de indio (III) o trifluorometanosulfonato de escandio (III)), opcionalmente en un disolvente adecuado (tal como diclorometano, cloroformo, acetonitrilo, nitrometano y hexano), en condiciones conocidas (remítase, por ejemplo, a H. Firouzabadi, N. Iranpoor y F Nowrouzi, *Tetrahedron*, (2004), 60,10843, R. Silvestri *et al.*, *J. Med. Chem.*, (2005), 48 (13), 4378 y las referencias citadas en estos artículos).



25 Como alternativa, un compuesto de fórmula (QQ) se puede preparar mediante la adición de un reactivo organometálico adecuado tal como un haluro de arilmagnesio de fórmula (UU), donde Hal es un haluro tal como cloro, bromo o yodo, o un reactivo de arilzinc de fórmula (VV) o un reactivo de diarilzinc de fórmula (WW) a un furan-2-carboxaldehído de fórmula (XX) en un disolvente adecuado tal como éter dietílico o tetrahidrofurano de acuerdo con procedimientos conocidos (remítase, por ejemplo, a G. Panda *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2005), 46, 3097).

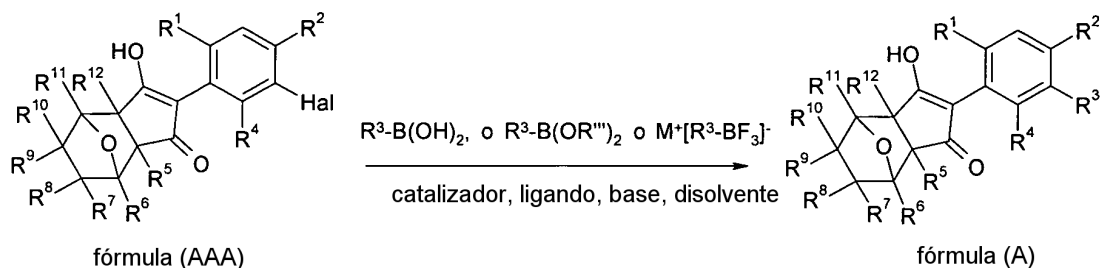


Se pueden preparar compuestos adicionales de fórmula (QQ) a partir de compuestos de fórmula (YY) mediante la reacción con un reactivo de alquil litio, tal como *n*-butillitio, opcionalmente en presencia de un aditivo tal como tetrametiletilendiamina, y en un disolvente adecuado tal como éter dietílico o tetrahidrofurano, y a continuación la reacción con un benzaldehído de fórmula (ZZ) según se describe, por ejemplo, en I. Gupta y M. Ravikanth, *J. Org. Chem.*, (2004), 69, 6796; A. Echavarran *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125 (19), 5757 y en T. Chandrashekar *et al.*, *J. Org. Chem.*, (2002), 67, 6309.



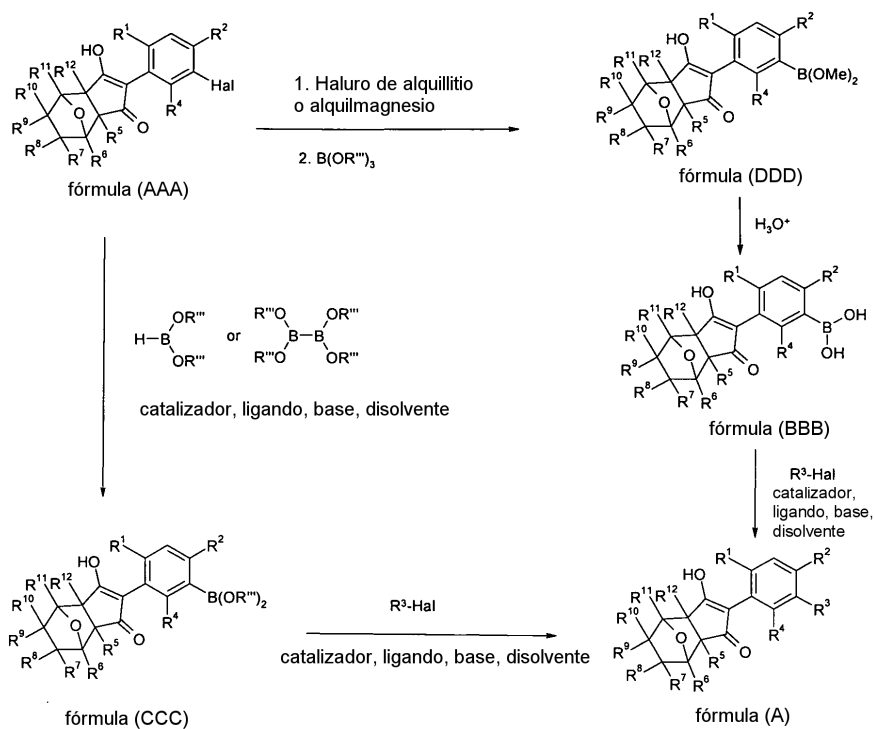
Los compuestos de fórmula (YY) y fórmula (ZZ) son conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos a partir de compuestos conocidos. Los compuestos de fórmula (ZZ) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (V) mediante métodos conocidos. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (V) se puede tratar con un haluro de alquil litio o alquilmagnesio, o con litio o magnesio, en un disolvente adecuado, preferentemente éter dietílico o tetrahidrofurano, a una temperatura comprendida entre -80 °C y 30 °C, y las especies de arilmagnesio o arillitio resultantes se pueden hacer reaccionar con un reactivo de formilación adecuado tal como *N,N*-dimetilformamida, *N*-formilmorfolina, *N*-formilpiperidina o un ortoformiato de trialquilo tal como ortoformiato de trietilo de acuerdo con procedimientos conocidos (remítase, por ejemplo, a J. Einhorn y J. Luche, *Tetrahedron Lett.*, (1986); 27 (16) 1793; G. Olah, L. Ohannesian y M. Arvanaghi, *J. Org. Chem.*, (1984), 49 (20), 3856; D. Nelson y E. Uschak, *J. Org. Chem.*, (1977), 42 (20), 3308; C. Dornfeld y G. Colman, *Org. Synth. Coll. Vol. 3*, (1955), 701; L. Smith y M. Bayliss, *J. Org. Chem.*, (1941), 6, 437). Como alternativa, un compuesto de fórmula (ZZ) se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (V) con monóxido de carbono y un dador de hidrógeno adecuado (tal como poli(metilhidrosiloxano), hidrógeno, ácido fórmico o formiato de sodio) en presencia de un catalizador adecuado (especialmente un catalizador de paladio tal como tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0), dibromuro de bis(trifenilfosfina)paladio (II), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) y acetato de paladio (II)), de acuerdo con métodos conocidos (remítase, por ejemplo, a M-Z. Cai, H. Zhao, J. Zhou y C-S. Song, *Synth. Commun.*, (2002), 32 (6), 923; T. Okano, N. Harada y J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1994), 67 (8), 2329; I. Pri-Bar y O. Buchman, *J. Org. Chem.*, (1984), 49 (21), 4009; A. Schoenberg y R. Heck., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), 96 (25), 7761).

En una estrategia adicional, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar mediante el acoplamiento cruzado de un haluro de arilo de fórmula (AAA), donde Hal es cloro, bromo o yodo, o un pseudohaluro tal como un resto de trifluorometanosulfonilo, con una pareja de acoplamiento adecuada tal como un ácido aril- o heteroarilborónico, R<sup>3</sup>-B(OH)<sub>2</sub>, o un éster adecuado, R<sup>3</sup>-B(OR<sup>m</sup>)<sub>2</sub>, de este, o una sal de tipo aril- o heteroariltrifluoroborato de un metal (especialmente potasio), M<sup>+</sup>[R<sup>3</sup>-BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, en presencia de un catalizador de paladio adecuado, un ligando adecuado y una base adecuada en presencia de un disolvente adecuado, en condiciones de Suzuki-Miyaura.



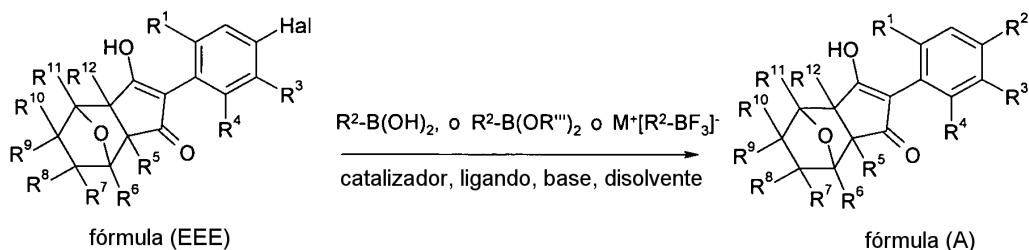
5 Como alternativa, un compuesto de fórmula (AAA) se puede convertir en un compuesto de fórmula (A), convirtiéndolo en primer lugar en un ácido arilborónico de fórmula (BBB), o una sal adecuada de este, o en un éster de tipo boronato de fórmula (CCC), y sometiénolo a continuación a un acoplamiento cruzado con un haluro de arilo o heteroarilo,  $R^3-Hal$  (donde Hal es cloro, bromo o yodo o un pseudohaluro tal como un resto de trifluorometanosulfonylo) en condiciones de Suzuki-Miyaura. La conversión de un compuesto de fórmula (AAA) en un compuesto de fórmula (BBB) se puede llevar a cabo mediante el tratamiento con al menos dos equivalentes de un agente metalante adecuado tal como un haluro de alquil litio o alquilmagnesio en un disolvente tal como tetrahidrofurano o éter dietílico, o mediante el tratamiento con al menos un equivalente de una base adecuada (tal como hidruro de sodio) y a continuación el tratamiento del anión resultante con al menos un equivalente de un agente metalante adecuado en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano o éter dietílico, y haciendo reaccionar la especie organometálica resultante con borato de trimetilo, para obtener un arilboronato de fórmula (DDD). Un arilboronato de fórmula (DDD) se puede hidrolizar en condiciones ácidas para obtener un ácido arilborónico de fórmula (BBB) para el acoplamiento en condiciones de Suzuki-Miyaura con el fin de obtener un compuesto de fórmula (A).

15

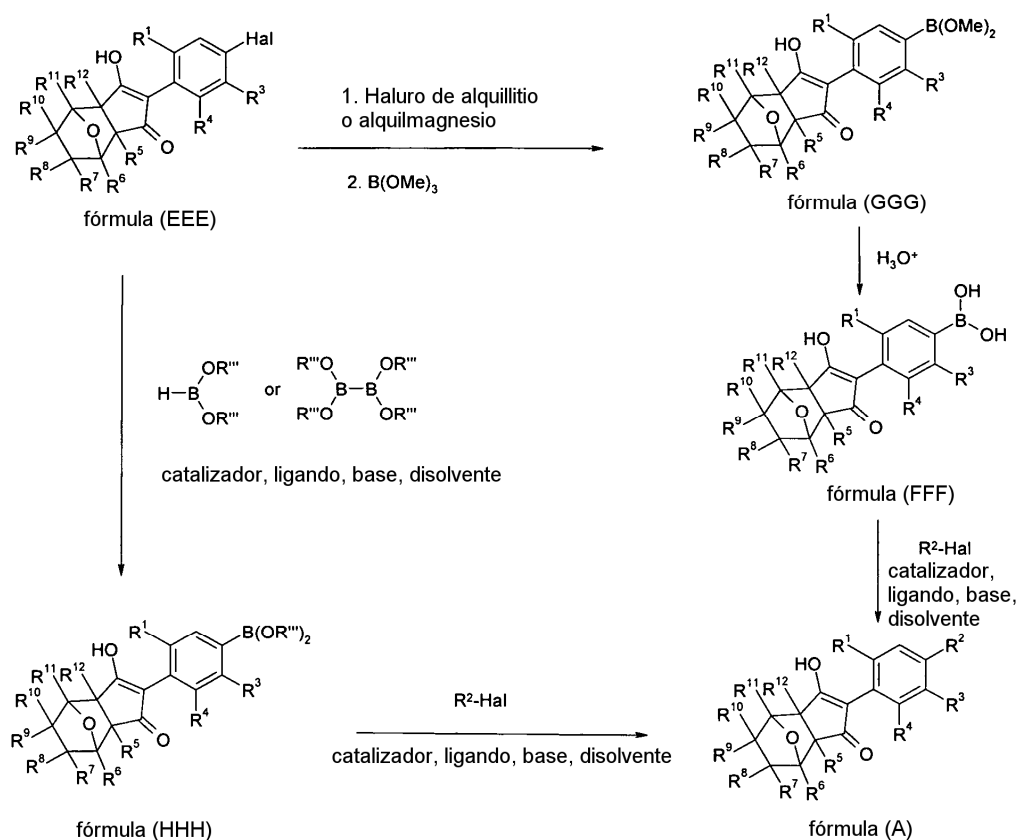


20 De forma similar, se pueden preparar otros compuestos de fórmula (A) mediante el acoplamiento cruzado de un haluro de arilo de fórmula (EEE), donde Hal es cloro, bromo o yodo, o un pseudohaluro tal como un resto de trifluorometanosulfonylo, con una pareja de acoplamiento adecuada tal como un ácido aril- o heteroarilborónico,  $R^2-B(OH)_2$ , o un éster adecuado,  $R^2-B(OR''')_2$ , de este, o una sal de tipo aril- o heteroariltrifluoroborato de un metal (especialmente potasio),  $M^+[R^2-BF_3]^-$ , en presencia de un catalizador de paladio adecuado, un ligando adecuado y una base adecuada en presencia de un disolvente adecuado, en condiciones de Suzuki-Miyaura.

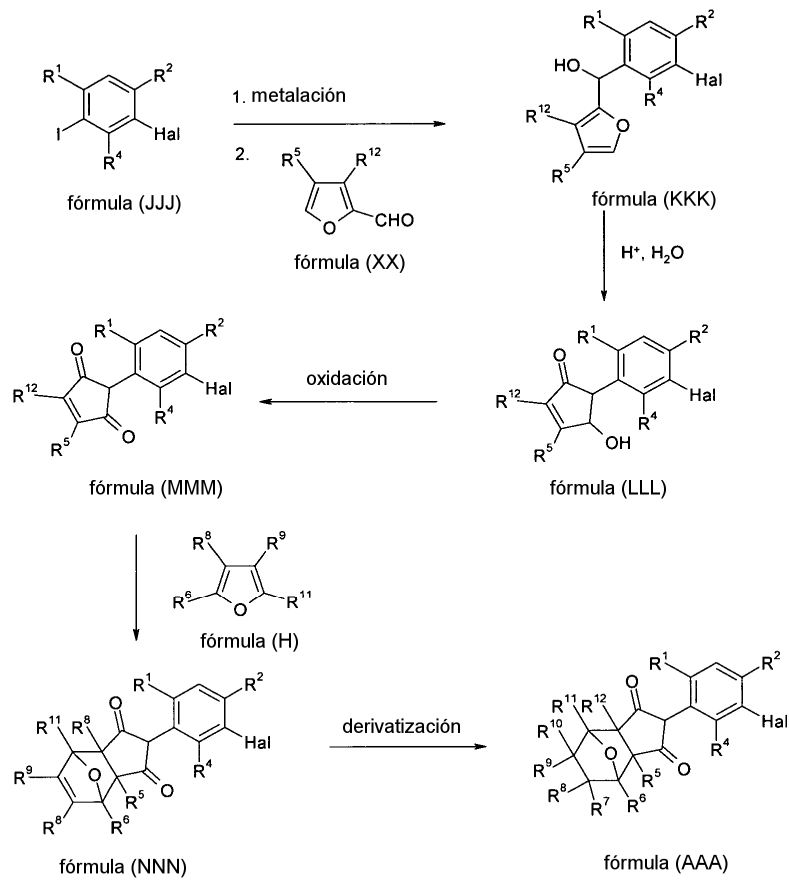




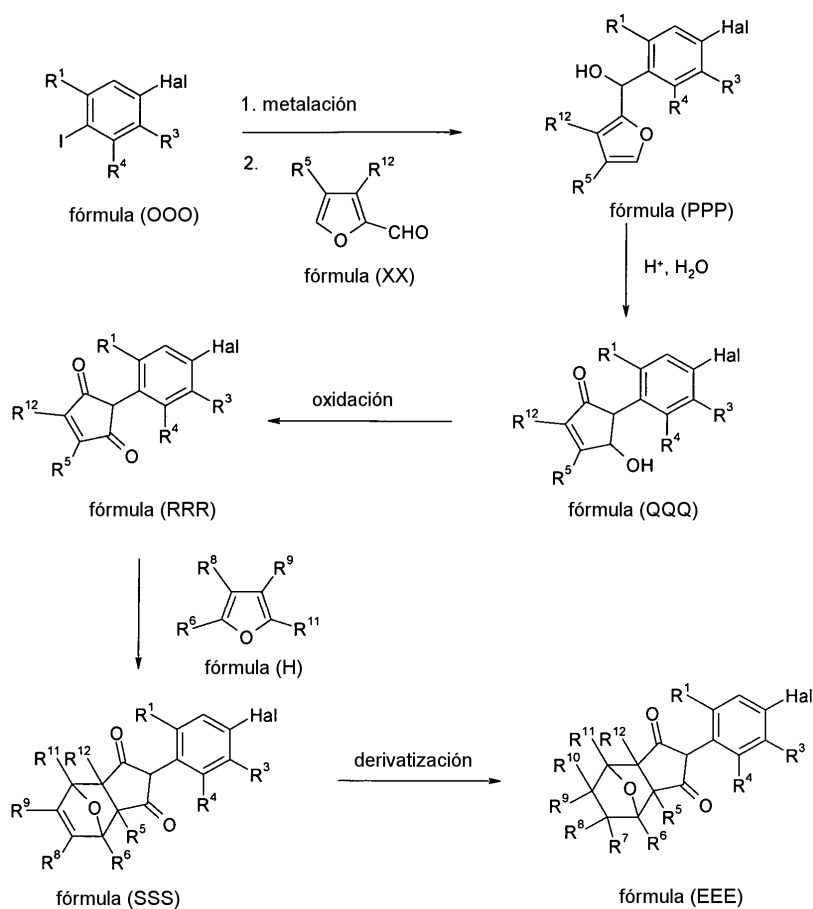
5 Como alternativa, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (EEE) pasando por un compuesto de fórmula (FFF) o un compuesto de fórmula (HHH) utilizando métodos similares a los descritos previamente para la síntesis de un compuesto de fórmula (A) a partir de un compuesto de fórmula (BBB) o un compuesto de fórmula (DDD).



10 Los compuestos de fórmula (AAA) y fórmula (EEE) se pueden preparar mediante procedimientos similares a los descritos previamente para preparar los compuestos de fórmula (A), utilizando los materiales de partida adecuados. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (AAA) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (JJJ) mediante procedimientos análogos a los descritos previamente.

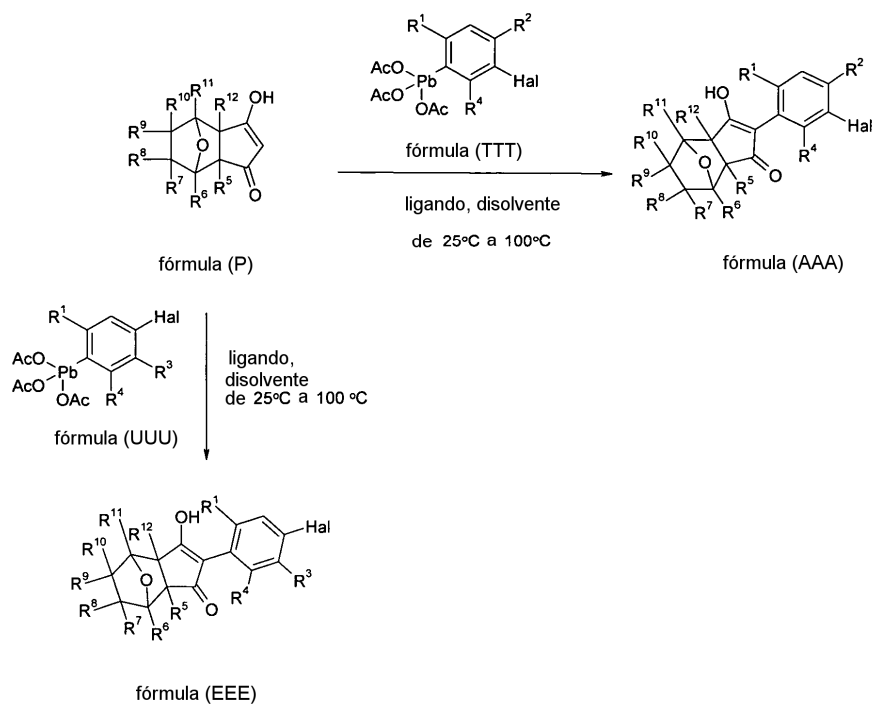


De un modo similar, un compuesto de fórmula (EEE) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (OOO).

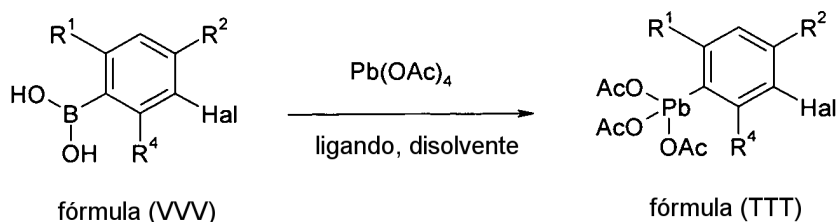


5 Los compuestos de fórmula (JJJ) y de fórmula (OOO) son compuestos conocidos (remítase, por ejemplo, a K. Okano *et al.*, *J. Am Chem. Soc.*, (2006), 128 (48), 15368; M. Gubler *et al.*, WO 2007/137962; E. Priestley *et al.*, WO 2007/076431; M. Lautens *et al.*, *J. Org. Chem.*, (2001), 66, 8127) o se pueden preparar mediante métodos conocidos a partir de compuestos conocidos.

10 Se pueden preparar compuestos adicionales de fórmula (AAA) y fórmula (EEE) haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (P) con un tricarboxilato de plomo arílico adecuado, en condiciones adecuadas, según se ha descrito, por ejemplo, para la preparación de un compuesto de fórmula (A) a partir de un compuesto de fórmula (P) y un compuesto de fórmula (FF).



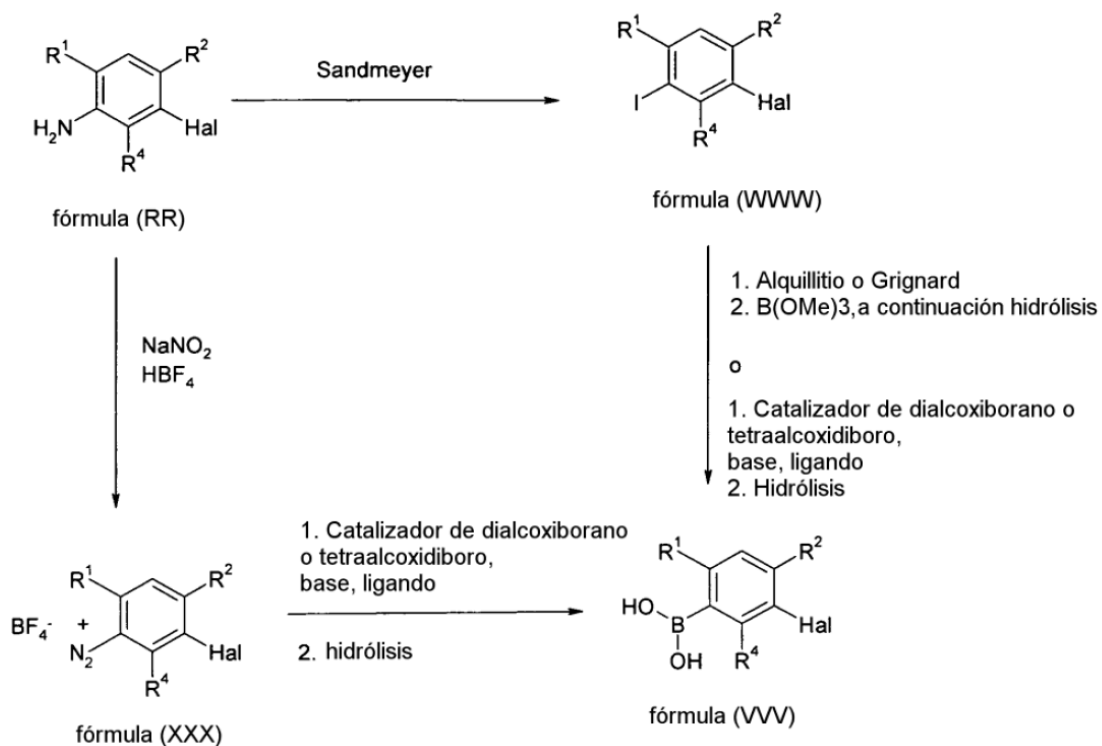
Un compuesto de fórmula (TTT) se puede preparar a partir de un ácido arilborónico de fórmula (VVV) mediante condiciones similares a las utilizadas para preparar un compuesto de fórmula (FF) a partir de un compuesto de fórmula (O).



5

Un compuesto de fórmula (VVV) se puede preparar a partir de un yoduro de arilo de fórmula (WWW) mediante métodos conocidos. La boración de yoduros de arilo se puede llevar a cabo en varias condiciones conocidas (remítase, por ejemplo, a W. Zhu y D. Ma, *Org. Lett.*, (2006), 6 (2), 261; M. Murata *et al.*, *Synthesis*, (2007), N.º 3, 351; K-T Wong *et al.*, *J. Org. Chem.*, (2002) 67, 1041), la hidrólisis de los arilboratos resultantes para obtener ácidos arilborónicos también son procesos conocidos (remítase, por ejemplo, a S. Coutts *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (1994), 35 (29), 5109; C. Hutton *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2004), 45, 6657). Un yoduro de arilo de fórmula (WWW) se puede preparar a partir de una anilina de fórmula (RR), en condiciones de Sandmeyer o condiciones relacionadas (remítase, por ejemplo, a P. Knochel *et al.*, *Synthesis*, (2007), N.º 1, 81 y las referencias citadas en este artículo).

10

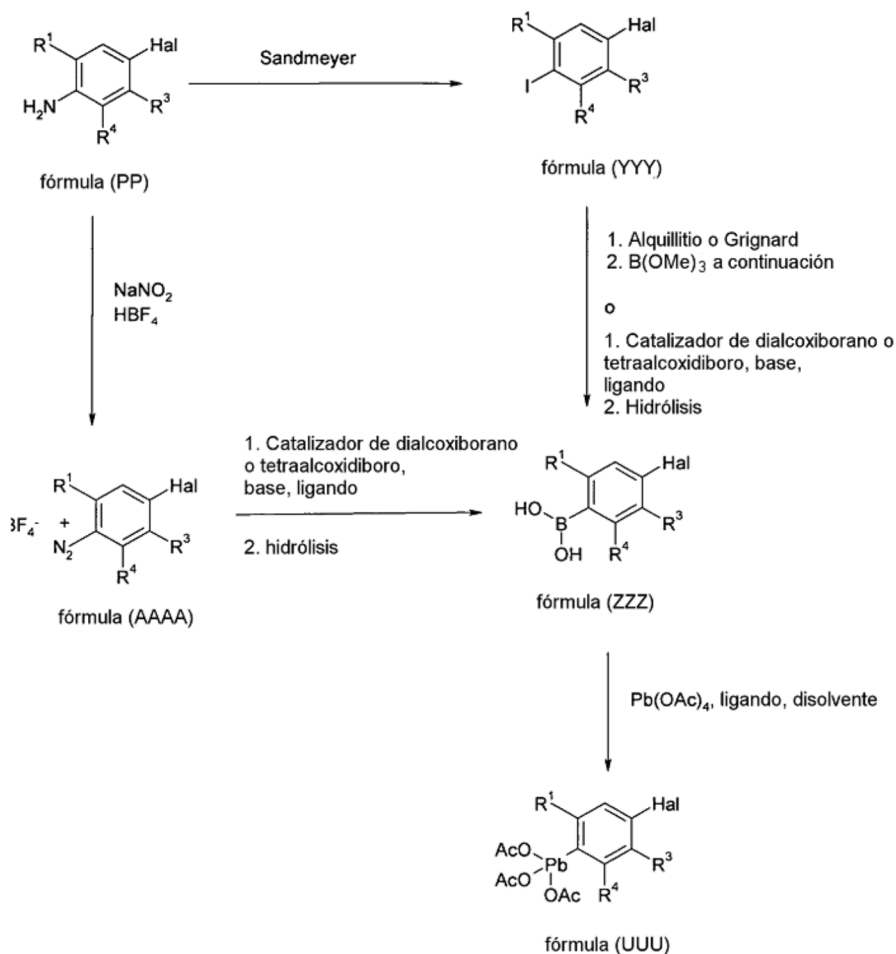


5

Como alternativa, un compuesto de fórmula (VVV) se puede preparar a partir de una anilina de fórmula (RR) mediante la formación de una sal de diazonio, para obtener una sal de arildiazonio de fórmula (XXX), y a continuación la boración de la sal de diazonio resultante de acuerdo con procedimientos descritos, por ejemplo, por D. Willis y R. Strongin (*Tetrahedron Lett.*, (2000), 41, 8683) y la hidrólisis del éster de tipo boronato resultante para obtener el ácido borbónico de fórmula (VVV) como anteriormente.

Se pueden utilizar procedimientos similares para preparar un compuesto de fórmula (UUU) a partir de una anilina de fórmula (PP).

10



Las anilinas de fórmula (PP) y fórmula (RR) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

- 5 Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención se pueden emplear como herbicidas en forma no modificada, tal como se obtienen en la síntesis, pero en general se formulan en composiciones herbicidas de varias formas utilizando adyuvantes de formulación tales como portadores, disolventes y sustancias tensioactivas. Las formulaciones pueden adoptar varias formas físicas, por ejemplo, forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, comprimidos prensados efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua, suspensiones en aceite, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones de cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua u otro disolvente orgánico miscible en agua como portador), películas poliméricas impregnadas u otras formas conocidas, por ejemplo, descritas en el Manual sobre desarrollo y empleo de las especificaciones de la FAO para productos destinados a la protección de plantas, 5.<sup>a</sup> edición, 1999. Tales formulaciones pueden utilizarse directamente o diluirse antes de usarlas. Las formulaciones diluidas se pueden preparar, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones se pueden preparar, por ejemplo, mezclando el principio activo con adyuvantes de formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los principios activos se pueden formular además con otros adyuvantes, por ejemplo, sólidos finamente divididos, aceites minerales, aceites vegetales, aceites vegetales modificados, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas o combinaciones de estos. Los principios activos también pueden estar contenidos en microcápsulas muy finas constituidas por un polímero. Las microcápsulas contienen los principios activos en un portador poroso. Esto permite liberar los principios activos en sus entornos en cantidades controladas (p. ej., liberación lenta). Las microcápsulas suelen tener un diámetro comprendido entre 0.1 y 500 micrómetros. Contienen principios activos en una cantidad comprendida entre aproximadamente un 25 y un 95% en peso del peso de la cápsula. Los principios activos pueden estar presentes en forma de un sólido monolítico, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida o en forma de una solución adecuada. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilonitrilo, poliácido, poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros con los que estará familiarizado un experto en la técnica a este respecto. Como alternativa, es posible formar microcápsulas muy finas en las que el

principio activo está presente en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero en tal caso la microcápsula no está encapsulada.

5 Los adyuvantes de formulación adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención son conocidos por sí mismos. Como portadores líquidos se pueden utilizar: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, cetona etil metílica, ciclohexanona, anhídridos de ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos del ácido acético, alcohol de diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butílico del dietilenglicol, éter etílico del dietilenglicol, éter metílico del dietilenglicol, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter metílico del dipropilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, éter butílico del etilenglicol, éter metílico del etilenglicol, gamma-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxipropanol, cetona isoamil metílica, cetona isobutil metílica, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, *m*-xileno, *n*-hexano, *n*-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, *o*-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG 400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico del propilenglicol, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metílico del propilenglicol, éter metílico del dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de peso molecular superior, tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-pirrolidona y similares. Generalmente el portador de elección para la dilución de los concentrados es agua. Algunos portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, kieselguhr, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montomorillonita de calcio, espigas de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, pumita, harina de madera, cáscaras de nuez molidas, lignina y materiales similares, como los descritos, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) y (d).

30 Se puede utilizar de forma favorable un gran número de sustancias tensioactivas tanto en las formulaciones sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un portador antes de usarlas. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas y se pueden utilizar como agentes emulsionantes, humectantes o de suspensión, o con otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquilsulfatos tales como laurilsulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonatos tales como dodecilsulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquileo-alquilfenol tales como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de óxido de alquileo-alcohol tales como etoxilato de alcohol tridecílico; jabones tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de tipo sulfosuccinato tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias tales como cloruro de lauriltrimetilamónio, ésteres de polietilenglicol y ácidos grasos tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de tipo mono- y dialquifosfato; y también otras sustancias descritas, por ejemplo, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1981.

45 Otros adyuvantes que se pueden utilizar normalmente en formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de la cristalización, sustancias modificadoras de la viscosidad, agentes de suspensión, tintes, antioxidantes, agentes espumantes, agentes absorbentes de la luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes de complejación, tampones y sustancias que neutralizan o modifican el pH, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, agentes que mejoran la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbiocidas y también fertilizantes líquidos y sólidos.

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

55 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir además un aditivo que comprenda un aceite de origen animal o vegetal, un aceite mineral, ésteres alquílicos de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados oleosos. La cantidad de aditivo oleoso utilizada en la composición de acuerdo con la invención está comprendida generalmente entre un 0.01 y un 10%, respecto a la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir a un tanque de pulverización con la concentración deseada después de haber preparado una mezcla de pulverización. Los aditivos oleosos preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo, aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, derivados metílicos, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo bovino. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos esencialmente un 80% en peso de ésteres alquílicos de aceites de pescado y un 15% en peso de aceite de colza metilado, y también un 5% en peso de emulsionantes y modificadores del pH habituales. Los aditivos oleosos especialmente preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, siendo especialmente importantes los derivados metílicos de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo, los ésteres metílicos del ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Estos ésteres se conocen como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado de tipo éster metílico de ácido graso preferido es Emery® 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros

derivados oleosos también se encuentran en el *Compendium of Herbicide Adjuvants*, 5.<sup>a</sup> edición, Universidad del Sur de Illinois, 2000.

5 La aplicación y acción de los aditivos oleosos se pueden mejorar adicionalmente combinándolos con sustancias tensioactivas tales como surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos. En las páginas 7 y 8 del documento WO 97/34485 se enumeran ejemplos de surfactantes aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados. Las sustancias tensioactivas preferidas son surfactantes aniónicos del tipo dodecibencilsulfonato, especialmente sus sales de calcio, y también surfactantes no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Se prefieren especialmente los alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados con un grado de etoxilación comprendido entre 5 y 40. Algunos ejemplos de surfactantes que se pueden 10 adquirir de proveedores comerciales son los de tipo Genapol (Clariant AG). También se prefieren los surfactantes de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados con óxido de polialquilo, los cuales se pueden adquirir de proveedores comerciales, p. ej., como Silwet L-77®, y también surfactantes perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total está comprendida generalmente entre un 1 y un 30% en peso. Algunos ejemplos de aditivos oleosos constituidos por mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de estos con surfactantes son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) y Actipron® (BP Oil UK Limited, RU).

Dichas sustancias tensioactivas también se pueden emplear en las formulaciones solas, es decir, sin aditivos oleosos. Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso/surfactante puede contribuir a una mejora 20 adicional de la acción. Algunos disolventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) y Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de tales disolventes puede estar comprendida entre un 10 y un 80% en peso del peso total. Tales aditivos oleosos, que pueden estar mezclados con disolventes, se describen, por ejemplo, en el documento US-A-4 834 908. Un aditivo oleoso que se puede adquirir de proveedores comerciales descrito en el citado documento se conoce con el nombre de MERGE® (BASF Corporation). Otros aditivos oleosos que se prefieren de acuerdo con la invención son SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada) y Adigor® (Syngenta Crop Protection 25 Canada).

Además de los aditivos oleosos enumerados anteriormente, para mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención también es posible añadir formulaciones de alquilpirrolidonas (p. ej., Agrimax®) a la mezcla de pulverización. También se pueden utilizar formulaciones de estructuras sintéticas tales como, por ejemplo, 30 poliacrilamida, compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (p. ej., Bond®, Courier® o Emerald®). También se pueden mezclar soluciones que contienen ácido propiónico, por ejemplo, Eurogkem Pen-e-trate®, en la mezcla de pulverización como agentes potenciadores de la actividad.

Las formulaciones herbicidas generalmente contienen de un 0.1 a un 99% en peso, especialmente de un 0.1 a un 95% 35 en peso, de un compuesto de fórmula I y de un 1 a un 99.9% en peso de un adyuvante de formulación, el cual incluye preferentemente de un 0 a un 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

La tasa de aplicación de los compuestos de fórmula I puede variar dentro de límites amplios y depende de la naturaleza 40 del suelo, el método de aplicación (pre- o posemergencia; revestimiento de semillas; aplicación a los surcos de las semillas; aplicación que no sea de labranza, etc.), la planta de cultivo, la maleza o hierba que se desee controlar, las condiciones climáticas predominantes y otros factores determinados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo deseado. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención generalmente se aplican con una tasa de 1-2000 g/ha, preferentemente 1-1000 g/ha y aún más preferentemente 1-500 g/ha.

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

Concentrados emulsionables:

principio activo: de un 1 a un 95%, preferentemente de un 60 a un 90%  
agente tensioactivo: de un 1 a un 30%, preferentemente de un 5 a un 20%  
portador líquido: de un 1 a un 80%, preferentemente de un 1 a un 35%

50 Polvos:

principio activo: de un 0.1 a un 10%, preferentemente de un 0.1 a un 5%  
portador sólido: de un 99.9 a un 90%, preferentemente de un 99.9 a un 99%

Concentrados en suspensión:

principio activo: de un 5 a un 75%, preferentemente de un 10 a un 50%  
agua: de un 94 a un 24%, preferentemente de un 88 a un 30%  
agente tensioactivo: de un 1 a un 40%, preferentemente de un 2 a un 30%

Polvos humectables:

principio activo: de un 0.5 a un 90%, preferentemente de un 1 a un 80%  
agente tensioactivo: de un 0.5 a un 20%, preferentemente de un 1 a un 15%  
portador sólido: de un 5 a un 95%, preferentemente de un 15 a un 90%

Gránulos:

principio activo: de un 0.1 a un 30%, preferentemente de un 0.1 a un 15%



portador sólido: de un 99.5 a un 70%, preferentemente de un 97 a un 85%

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención adicionalmente pero sin limitarla.

<u>F1. Concentrados emulsionables</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	5%	10%	25%	50%
dodecibenceno-sulfonato de calcio	6%	8%	6%	8%
éter poliglicólico de aceite de ricino (36 mol de óxido de etileno)	4%	-	4%	4%
éter poliglicólico del octilfenol (7-8 mol de óxido de etileno)	-	4%	-	2%
NMP	-	-	10%	20%
mezcla de hidrocarburos arom. C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	85%	78%	55%	16%

5 Se pueden preparar emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de estos concentrados diluyendo con agua.

<u>F2. Soluciones</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	5%	10%	50%	90%
1-metoxi-3-(3-metoxipropoxi)propano	-	20%	20%	-
polietilenglicol PM 400	20%	10%	-	-
NMP	-	-	30%	10%
mezcla de hidrocarburos arom. C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	75%	60%	-	-

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

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

10 El principio activo se mezcla exhaustivamente con los adyuvantes y la mezcla se muele exhaustivamente en un molino adecuado para obtener polvos humectables que se pueden diluir con agua para obtener suspensiones de cualquier concentración deseada.

<u>F4. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0.1%	5%	15%
ácido silícico muy disperso	0.9%	2%	2%
portador inorgánico (diámetro de 0.1-1 mm), p. ej., CaCO <sub>3</sub> o SiO <sub>2</sub>	99.0%	93%	83%

El principio activo se disuelve en cloruro de metileno, la solución se pulveriza sobre el portador y el disolvente se evapora posteriormente a presión reducida.

<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0.1%	5%	15%
polietilenglicol PM 200	1.0%	2%	3%
ácido silícico muy disperso	0.9%	1%	2%
portador inorgánico (diámetro de 0.1-1 mm), p. ej., CaCO <sub>3</sub> o SiO <sub>2</sub>	98.0%	92%	80%

15

El principio activo finamente molido se aplica de forma uniforme, en una mezcladora, sobre el portador humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos que no generan polvo.

<u>F6. Gránulos extrusores</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	0.1%	3%	5%	15%
lignosulfonato de sodio	1.5%	2%	3%	4%
carboximetilcelulosa	1.4%	2%	2%	2%
caolín	97.0%	93%	90%	79%

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

<u>F7. Polvos finos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0.1%	1%	5%
talco	39.9%	49%	35%
caolín	60.0%	50%	60%

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

F8. Concentrados en suspensión	a)	b)	c)	d)
principio activo	3%	10%	25%	50%
etilenglicol	5%	5%	5%	5%
éter poliglicólico del nonilfenol (15 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
lignosulfonato de sodio	3%	3%	4%	5%
carboximetilcelulosa	1%	1%	1%	1%
solución acuosa de formaldehído al 37%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
emulsión de aceite de silicona	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%
agua	87%	79%	62%	38%

5 Se crea una mezcla íntima del principio activo finamente molido y los adyuvantes para obtener un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden preparar suspensiones de cualquier concentración deseada por dilución con agua.

10 La invención se refiere además a un método para el control selectivo de gramíneas y malezas en cultivos de plantas útiles, y para el control no selectivo de malezas, que comprende tratar las plantas útiles o el área que se está cultivando o su emplazamiento con un compuesto de fórmula I.

15 Los cultivos de plantas útiles en los que se pueden utilizar las composiciones de acuerdo con la invención incluyen especialmente cereales, en particular trigo y cebada, arroz, maíz, colza, remolacha azucarera, caña de azúcar, soja, algodón, girasol, cacahuete y cultivos de plantación.

20 Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) como resultado de métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que sea tolerante, p. ej., a imidazolinonas, tales como imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®. Las malezas que se han de controlar pueden ser malezas monocotiledóneas o dicotiledóneas, tales como, por ejemplos, *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* y *Veronica*. El control de malezas monocotiledóneas, en particular *Agrostis*, *Avena*, *Setaria*, *Lolium*, *Echinochloa*, *Bromus*, *Alopecurus* y *Sorghum*, está ampliamente difundido.

30 También se debe sobreentender que los cultivos son aquellos que se han modificado para que sean resistentes a insectos nocivos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, el maíz Bt (resistente al barrenador de maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Algunos ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt -176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína producida de manera natural por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. En los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529 se describen ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas. Algunos ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican resistencia a un 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 el material de las semillas de estas pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a insectos que se alimentan de ellas (eventos transgénicos "combinados"). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 activa como insecticida y al mismo tiempo ser tolerantes a glifosato. Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye los cultivos que se obtienen como resultado de métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética que contienen los denominados rasgos agronómicos (p. ej., sabor mejorado, estabilidad de almacenamiento, contenido nutricional).

45 Se debe sobreentender que las áreas cultivadas incluyen terrenos en los que las plantas de cultivo ya se han cultivado así como también terrenos destinados al cultivo de tales plantas de cultivo.

50 Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también se pueden utilizar combinados con otros herbicidas. Las siguientes mezclas del compuesto de fórmula I son especialmente importantes. Preferentemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula I es uno de los compuestos enumerados en las Tablas 1-192 más adelante:

55 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 fórmula I + ametrina, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfuron, compuesto de fórmula I + aminopiralida, 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 + atrazina, fórmula I + aviglicina, fórmula I + azafenidina, compuesto de  
 fórmula I + azimsulfurón, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I + beflubutamida, compuesto de  
 fórmula I + benazolina, fórmula I + bencarbazona, compuesto de fórmula I + benfluralina, compuesto de fórmula I +  
 5 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 + benzofendizona, 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 fórmula I + bromacilo, compuesto de fórmula I + bromobutida, fórmula I + bromofenoxim,  
 10 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 +  
 15 CEPC, compuesto de fórmula I + clorflurenol, compuesto de fórmula I + clorflurenol-metilo, compuesto de 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 +  
 20 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 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,  
 25 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 fórmula I +  
 daimurón, compuesto de fórmula I + dalapón, compuesto de fórmula I + dazomet, compuesto de fórmula I + 2,4-DB,  
 30 compuesto de fórmula I + 3,4-DB, compuesto de fórmula I + 2,4-DEB, compuesto de fórmula I + desmedifam, fórmula I +  
 desmetrina, 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 fórmula I + metilsulfato de difenzoquat,  
 35 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 + dimetametrina,  
 compuesto de fórmula I + dimetenamida, compuesto de fórmula I + dimetenamida-P, compuesto de fórmula I +  
 dimetipina, compuesto de fórmula I + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula I + dinitramina, compuesto de fórmula I  
 + dinoterb, compuesto de fórmula I + difenamida, fórmula I + dipropetrina, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto  
 de fórmula I + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula I + ditiopir, compuesto de fórmula I + diurón, compuesto de  
 40 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, compuesto de  
 fórmula I + etalfluralina, compuesto de fórmula I + etametsulfurón, compuesto de fórmula I + etametsulfurón-metilo,  
 fórmula I + etefón, 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 + fentrazamida, compuesto de fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de  
 45 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, fórmula I + fluazolato, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I +  
 flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flucetosulfurón, compuesto de fórmula I + fluclorealina, compuesto de  
 50 fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flufenpir, compuesto de fórmula I + flufenpir-etilo, fórmula I +  
 flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula I + flumioxazina, fórmula I + flumipropina, compuesto de fórmula I +  
 fluometurón, compuesto de fórmula I + fluoroglicofén, compuesto de fórmula I + fluoroglicofén-etilo, fórmula I +  
 fluoxaprop, fórmula I + flupoxam, fórmula I + flupropacilo, compuesto de fórmula I + flupropanato, compuesto de fórmula  
 I + flupirsulfurón, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + flurenol, compuesto de  
 55 fórmula I + fluridona, compuesto de fórmula I + fluorocloridona, compuesto de fórmula I + fluoxipir, compuesto de fórmula  
 I + flurtamona, compuesto de fórmula I + flutiacet, compuesto de fórmula I + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula I +  
 fomesafén, compuesto de fórmula I + foramsulfurón, compuesto de fórmula I + fosamina, compuesto de fórmula I +  
 glufosinato, compuesto de fórmula I + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula I + glifosato, compuesto de fórmula I +  
 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 +  
 60 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 + imazaquina, compuesto de fórmula I  
 + imazetapir, compuesto de fórmula I + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + indanofán, compuesto de fórmula I +  
 yodometano, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de  
 65 fórmula I + ioxinilo, compuesto de fórmula I + isoproturón, compuesto de fórmula I + isourón, compuesto de fórmula I +  
 isoxabeno, compuesto de fórmula I + isoxaclortol, compuesto de fórmula I + isoxaflutol, fórmula I + isoxapirifop,

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 + metamidtrón, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metabenzotiazurón, fórmula I + metazol, compuesto de fórmula I + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula I + metildimrón, compuesto de fórmula I + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula I + metobenzurón, fórmula I + metobromurón, 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, fórmula I + NDA-402989, compuesto de fórmula I + neburón, compuesto de fórmula I + nicosulfurón, fórmula I + nipiraclófén, fórmula I + glifosato de *n*-metilo, 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 + oxadiazón, compuesto de fórmula I + oxasulfurón, compuesto de fórmula I + oxaziclomefona, compuesto de fórmula I + oxifluorfen, 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 + petoxamida, compuesto de fórmula I + aceites de petróleo, compuesto de fórmula I + fenmedifam, compuesto de fórmula I + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula I + picloram, compuesto de fórmula I + picolinafén, compuesto de fórmula I + pinoxadén, compuesto de fórmula I + piperofós, compuesto de fórmula I + arsenito de potasio, compuesto de fórmula I + azida de potasio, 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 + profluazol, compuesto de fórmula I + profoxidim, fórmula I + prohexadiona-calcio, 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 + propizamida, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfurón, compuesto de fórmula I + piraclonilo, compuesto de fórmula I + pirafufén, compuesto de fórmula I + pirafufén-etilo, fórmula I + pirasulfotol, compuesto de fórmula I + pirazolinato, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula I + pirazoxifén, compuesto de fórmula I + piribenzoxim, compuesto de fórmula I + piributicarb, compuesto de fórmula I + piridafol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piriftalida, compuesto de fórmula I + piriminobac, compuesto de fórmula I + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula I + pirimisulfán, compuesto de fórmula I + piritiobac, compuesto de fórmula I + piritiobac-sodio, fórmula I + piroxasulfona (KIH-485), fórmula I + piroxulam, compuesto de fórmula I + quinclozac, compuesto de fórmula I + quinmerac, compuesto de fórmula I + quinoclamina, compuesto de fórmula I + quizalofop, compuesto de fórmula I + quizalofop-P, compuesto de fórmula I + 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 de sodio, compuesto de fórmula I + clorato de sodio, compuesto de fórmula I + sulcotriona, compuesto de fórmula I + sulfentazona, 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, fórmula I + tebutam, compuesto de fórmula I + tebutiurón, fórmula I + tefuriltriona, compuesto de fórmula I + tembotriona, 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 + tiazafurón, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tiencarbazona, 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 + trialato, 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 + trinexapac-etilo 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.º de reg CAS 353292-31-6), 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 (N.º de reg CAS 352010-68-5) y compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona. Los componentes de las mezclas que acompañan al compuesto de fórmula I también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., en *The Pesticide Manual*, 12.ª Edición (BCPC), 2000.

65

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también pueden emplearse combinados con protectores.

Preferentemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula I es uno de los compuestos enumerados en las Tablas 1-192 más adelante. Se tienen en cuenta especialmente las siguientes mezclas con protectores:

5 compuesto de fórmula I + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula I + ácido cloquintocet y sus sales, compuesto de fórmula I + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula I + ácido fenclorazol y sus sales, compuesto de fórmula I + mefenpir-dietilo, compuesto de fórmula I + diácido mefenpir, compuesto de fórmula I + isoxadifén-etilo, compuesto de fórmula I + ácido isoxadifén, 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 + cipro sulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304,415, compuesto de fórmula I + diciclonona, compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA-24, compuesto de fórmula I + R-29148 y compuesto de fórmula I + PPG-1292. También se puede observar un efecto protector para las mezclas del compuesto de fórmula I + dimirón, 15 compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mecoprop y compuesto de fórmula I + mecoprop-P.

Los protectores y herbicidas mencionados anteriormente se describen, por ejemplo, en *The Pesticide Manual*, duodécima edición, Consejo Británico para la Protección de Cultivos, 2000. R-29148 se describe, por ejemplo, en P.B. Goldsbrough *et al.*, *Plant Physiology*, (2002), Vol. 130 págs. 1497-1505 y las referencias citadas en este artículo, PPG-20 1292 se describe en el documento WO09211761 y *N*-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se describe en el documento EP365484.

La tasa de aplicación del protector respecto al herbicida depende en gran medida del modo de aplicación. En el caso de un tratamiento de campo, en general se aplican entre 0.001 y 5.0 kg de protector/ha, preferentemente entre 0.001 y 0.5 25 kg de protector/ha, y en general entre 0.001 y 2 kg de herbicida/ha, pero preferentemente entre 0.005 y 1 kg/ha.

Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuadas para todos los métodos de aplicación habituales en agricultura tales como, por ejemplo, aplicación preemergencia, aplicación poseemergencia y revestimiento de semillas. Dependiendo del uso previsto, los protectores pueden utilizarse para pretratar el material seminal de la 30 planta de cultivo (revestimiento de la semilla o plántulas) o se pueden introducir en el suelo antes o después de la siembra y a continuación aplicar el compuesto (sin protección) de fórmula I, opcionalmente combinado con un coherbicida. Sin embargo, también se puede aplicar solo o junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas. Por lo tanto, el tratamiento de las plantas o el material seminal con el protector puede llevarse a cabo, en principio, independientemente del momento en el que se aplique el herbicida. Generalmente se prefiere el tratamiento de la planta mediante la aplicación simultánea del herbicida y el protector (p. ej., en forma de una mezcla en tanque). La 35 tasa de aplicación del protector respecto al herbicida depende en gran medida del modo de aplicación. En el caso de un tratamiento de campo, en general se aplican entre 0.001 y 5.0 kg de protector/ha, preferentemente entre 0.001 y 0.5 kg de protector/ha. En el caso de un revestimiento de semillas, en general se aplican entre 0.001 y 10 g de protector/kg de semilla, preferentemente entre 0.05 y 2 g de protector/kg de semilla. Cuando se aplica el protector en forma líquida, con 40 impregnación de las semillas, poco antes de la siembra, es conveniente utilizar soluciones del protector que contengan el principio activo con una concentración de 1 a 10 000 ppm, preferentemente de 100 a 1000 ppm.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención aún más pero sin limitarla.

#### 45 Ejemplos de preparación:

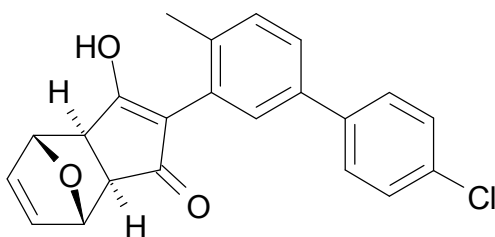
Los expertos en la técnica apreciarán que ciertos compuestos que se describen a continuación son β-cetoenoles y como tales pueden existir como un único tautómero o como una mezcla de tautómeros cetoenólicos y dicetónicos, tal como se describe, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons. Los 50 compuestos se muestran en la Tabla T1 como un único tautómero enólico, pero se debe inferir que esta descripción abarca tanto la forma dicetónica como cualesquiera enoles posibles que puedan originarse por tautomería. Asimismo, algunos de los compuestos en la Tabla T1 y la Tabla P1 se dibujan como enantiómeros únicos con fines simplificados, pero a menos que se especifiquen como enantiómeros únicos, se debe interpretar que estas estructuras representan una mezcla de enantiómeros.

55 En la sección experimental detallada, se elige el tautómero dicetónico a efectos de nomenclatura, incluso si el tautómero predominante está en forma enólica.

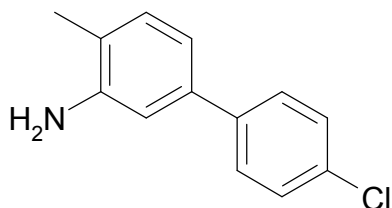
60 Cuando se observa más de un tautómero u otro isómero en la RMN de protón, los datos mostrados son para la mezcla de isómeros.

#### Ejemplo 1

Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4'-cloro-4-metilbifen-3-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.



Paso 1: Preparación de 3-amino-4'-cloro-4-metilbifenilo.



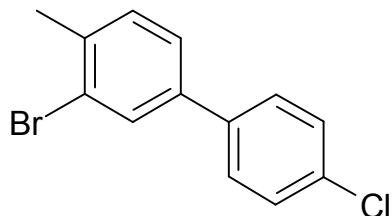
5

10

Se añade tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (3.7 g, 3 mmol) y ácido 4-clorofenilborónico (20.2 g, 0.13 mol) a una solución de 5-bromo-2-metilanilina (20 g, 0.1 mol) en 1,2-dimetoxietano (200 ml). Después de agitar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 20 °C, se añade una solución de carbonato de sodio acuoso al 20% (300 ml) y la mezcla resultante se calienta a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente, se diluye con agua (600 ml) y se extrae utilizando acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se secan con sulfato de sodio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente mediante cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con un 7% de acetato de etilo en hexano para obtener 3-amino-4'-cloro-4-metilbifenilo.

15

Paso 2: Preparación de 3-bromo-4'-cloro-4-metilbifenilo.



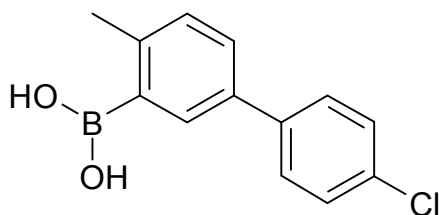
20

25

Se añade ácido bromhídrico (al 48% p en agua, 120 ml) gota a gota a una suspensión de 5-(4-clorofenil)-2-metilanilina (21 g, 0.09 mol) en agua (80 ml) y la mezcla se agita hasta que se disuelve el sólido. La mezcla se enfría hasta -5 °C y se añade una solución de nitrito de sodio (10.12 g, 0.14 mol) en agua (50 ml) gota a gota, manteniendo la temperatura a 0-5 °C. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora, a continuación se añade a una solución enfriada previamente de bromuro cuproso (17.9 g, 0.12 mol) en ácido bromhídrico (al 48% p en agua, 120 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se agita y se permite que se caliente hasta temperatura ambiente durante toda la noche. La mezcla se extrae con acetato de etilo y los extractos orgánicos se combinan, se secan con sulfato de sodio anhidro, se filtran y se concentra el filtrado a presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente mediante cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con un 2% de acetato de etilo en hexano para obtener 3-bromo-4'-cloro-4-metilbifenilo.

30

Paso 3: Preparación del ácido 4'-cloro-4-metilbifen-3-ilborónico.

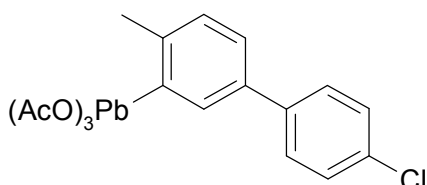


35

Se disuelve 5-(4-clorofenil)-2-metil-1-bromobenceno (5.0 g, 0.02 mol) en tetrahidrofurano (125 ml) y la temperatura se fija a -78 °C. Se añade *n*-butillitio (solución 1.33 molar en hexanos, 17.3 ml) gota a gota durante 30 minutos, manteniendo la temperatura a aproximadamente -78 °C. La mezcla de reacción se agita durante una hora y media a -78

°C, a continuación se añade borato de trimetilo (2.58 g, 0.024 mol) gota a gota y la mezcla de reacción se agita durante tres horas y media, permitiendo que se caliente hasta 0 °C. A continuación, se añade gota a gota una solución de ácido clorhídrico acuoso 2 N (50 ml) y, una vez se completa la adición, la mezcla se agita durante 2 horas. La mezcla se concentra a presión reducida para eliminar la mayor parte del tetrahidrofurano, a continuación se diluye con agua (~ 80 ml) y se extrae con éter dietílico. Los extractos orgánicos se combinan, se secan con sulfato de sodio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente mediante cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con un 7% de acetato de etilo en hexano para obtener el ácido 4'-cloro-4-metilbifen-3-ilborónico.

Paso 4: Preparación de triacetato de 4'-cloro-4-metilbifen-3-ilplomo.



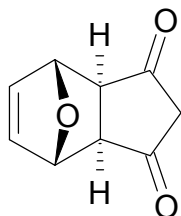
Paso 4a

A una mezcla de tetraacetato de plomo (2.44 g, 5.50 mmol) y diacetato mercúrico (0.16 g, 0.50 mmol), purgada completamente con nitrógeno, se añade cloroformo anhidro (6 ml). Esta mezcla se calienta hasta 40 °C y se añade el ácido 4'-cloro-4-metilbifen-3-ilborónico (1.23 g, 5.00 mmol) en una porción y la suspensión se calienta a esta temperatura durante 5 horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la mezcla se concentra hasta un volumen pequeño, a continuación se lava disgregándola con hexano y se filtra para proporcionar el triacetato de 4'-cloro-4-metilbifen-3-ilplomo crudo.

Paso 4b

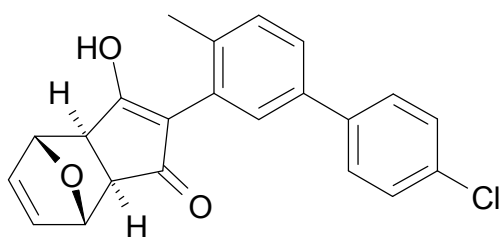
El triacetato de 4'-cloro-4-metilbifen-3-ilplomo crudo (1.50 g) se disuelve en cloroformo anhidro (20ml), a lo que se añade carbonato de potasio anhidro en polvo (0.59 g, 4.24 mmol) y a continuación se agita rápidamente durante 5 minutos. Se eliminan los sólidos mediante filtración y la solución orgánica se concentra para proporcionar el triacetato de 4'-cloro-4-metilbifen-3-ilplomo puro.

Paso 5: Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.



Se añade furano (13.9 ml, 0.19 mol) a ciclopenten-1,4-diona (18.4 g, 0.19 mol) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 días. La mezcla se diluye con metanol y la (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona se recolecta mediante filtración y se utiliza sin purificación adicional en el siguiente paso.

Paso 6: Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.



A una mezcla de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona (374 mg, 2.3 mmol) y fenantrolina (610 mg, 5 mmol) en atmósfera de nitrógeno, se añade tolueno anhidro (20 ml) y triacetato de 4'-cloro-4-metilbifen-3-ilplomo (2.0 g, 3.4 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 3.5 horas, a continuación se enfría hasta temperatura ambiente, se acidifica hasta pH 1 con ácido clorhídrico acuoso 2 N (20 ml), se añade acetato de etilo (20 ml) y se filtra la mezcla para eliminar los sólidos. El filtrado se vierte en un embudo de separación y se extrae con

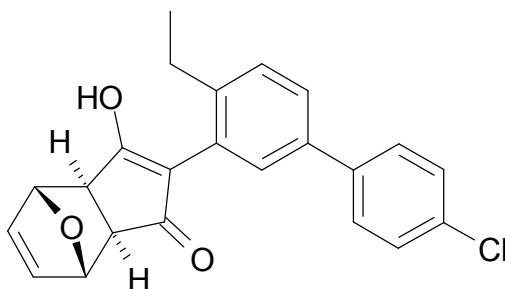
acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida. El producto crudo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.

5 1H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> 7.31 - 7.10 (7H, m), 6.54 - 6.49 (2H, m), 5.17 (1H, s), 5.13 (1H, s), 3.16 (1H, d), 2.77 (1H, d), 2.26 (3H, s).

### Ejemplo 2

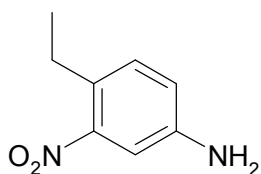
Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4'-cloro-4-etilbifen-3-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.

10



Paso 1: Preparación de 4-etil-3-nitroanilina.

15

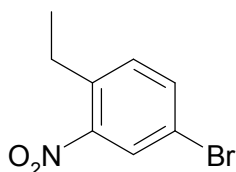


20

Se añade nitrato de amonio (39.6 g, 0.49 mol) en porciones a una solución enfriada (baño de hielo) de 4-etilanilina (20 g, 0.16 mol) en ácido sulfúrico concentrado (100 ml), manteniendo la temperatura entre -10 °C y 0 °C con refrigeración externa. La mezcla de reacción se agita durante dos horas, a continuación se vierte sobre hielo picado y el precipitado se recolecta mediante filtración. Se añade agua al sólido, la solución se hace neutra mediante la adición de una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan con sulfato de sodio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida para obtener 4-etil-3-nitroanilina.

25

Paso 2: Preparación de 4-bromo-1-etil-2-nitrobenceno.



30

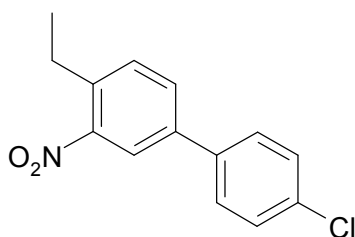
Se añade ácido bromhídrico (al 48% p en agua, 240 ml) gota a gota a una suspensión de 4-etil-3-nitroanilina (20 g, 0.12 mol) en agua (80 ml) y la mezcla se agita hasta que se disuelve el sólido. La mezcla se enfría hasta -5 °C y se añade gota a gota una solución de nitrito de sodio (19.8 g, 0.28 mol) en agua (100 ml), manteniendo la temperatura a 0-5 °C. Una vez se completa la adición, se retira el baño de refrigeración y la mezcla de reacción se agita durante una hora a temperatura ambiente. La mezcla se añade gota a gota a una solución enfriada previamente de bromuro cuproso (22.4 g, 0.16 mol) en ácido bromhídrico (al 48% p en agua) a 0 °C. La mezcla de reacción se agita y se permite que se caliente hasta temperatura ambiente durante tres horas. La mezcla se extrae con éter dietílico y los extractos orgánicos se combinan, se secan con sulfato de sodio anhidro, se filtran y se concentra el filtrado a presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente mediante cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con hexano para obtener 4-bromo-1-etil-2-nitrobenceno.

35

40

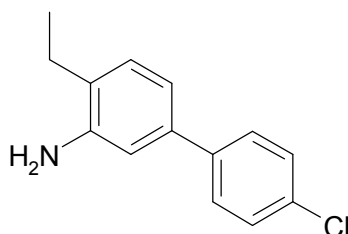
Paso 3: Preparación de 4'-cloro-4-etil-3-nitrobifenilo.





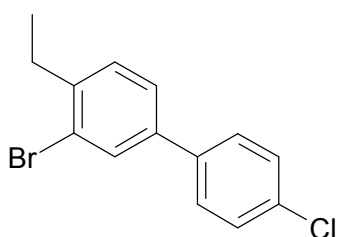
5 A 4-bromo-1-etil-2-nitrobenceno (20.0 g, 87 mmol) en 1,2-dimetoxietano (150 ml), se añade, a temperatura ambiente, ácido 4-clorofenilborónico (14.98 g, 96 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (2.0 g, 1.74 mmol) y se hace burbujear nitrógeno gaseoso a través de la mezcla. Después de agitar durante 10 minutos a 20 °C, se añade una solución de carbonato de sodio (73.8 g, 0.696 mol) en agua (350 ml) y la mezcla se calienta a reflujo durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra a través de tierra de diatomeas y se lava con acetato de etilo (200 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación y se separan las dos fases. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida para obtener 4'-cloro-4-etil-3-nitrobifenilo (23.84 g) como un aceite marrón, que se utiliza sin purificación adicional en el siguiente paso.

Paso 4: Preparación de 3-amino-4'-cloro-4-etilbifenilo.



15 Se suspende 4-(4-clorofenil)-1-etil-2-nitrobenceno (22.6 g, 86 mmol) en metanol (250 ml) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente. Se añade agua (100 ml) y a continuación zinc en polvo (39.0 g, 0.60 mol) y cloruro de amonio (13.8 g, 0.26 mol) y la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra a través de tierra de diatomeas y el filtrado se evapora a presión reducida para eliminar la mayor parte del metanol. El residuo se reparte entre acetato de etilo y agua, y la fase acuosa se vuelve a extraer con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se lavan con agua y salmuera, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida para obtener 3-amino-4'-cloro-4-etilbifenilo (15.0 g) como un sólido incoloro. El producto se utiliza directamente sin purificación adicional en el Paso 5.

25 Paso 5: Preparación de 3-bromo-4'-cloro-4-etilbifenilo.



30 Paso 5a

Se añade 3-amino-4'-cloro-4-etilbifenilo (60.0 g, 0.26 mol) en porciones a una mezcla de ácido bromhídrico (al 48% p en agua, 350 ml) y agua (250 ml), y una vez se completa la adición la mezcla se calienta hasta 40 °C y se agita durante 20 minutos, antes de enfriarla hasta 5 °C en un baño de hielo. Se añade una solución de nitrito de sodio (20.65 g, 0.30 mol) en agua (100 ml) gota a gota durante 45 minutos y una vez se completa la adición la mezcla se agita a 5 °C durante 45 minutos más.

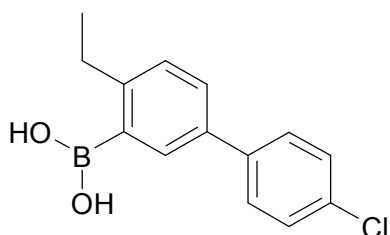
35 Paso 5b

40 Al mismo tiempo, se calienta y agita ácido bromhídrico (al 48% p in agua, 400 ml) a 70 °C, se añade sulfato de cobre pentahidratado (74.75 g, 0.30 mol) en una porción, la mezcla se agita a 70 °C durante dos minutos para obtener una solución de color lila oscuro y a continuación se añade cobre en polvo (26.44 g, 0.42 mol) en una porción, lo cual da como resultado una suspensión de color rosa.

## Paso 5c

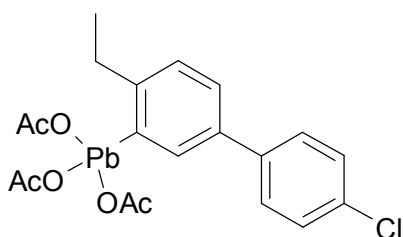
5 La mezcla que contiene la sal de diazonio (preparada en el Paso 5a) se añade en porciones durante 70 minutos a la mezcla agitada preparada en el Paso 5b a 70 °C (entre las adiciones, la mezcla que contiene la sal de diazonio se mantiene enfriada en un baño de hielo). Una vez completada la adición, la mezcla se agita a 70 °C durante 30 minutos más y a continuación se permite que se enfríe hasta temperatura ambiente y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se lavan con agua y salmuera, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida. La purificación mediante cromatografía en columna de gel de sílice proporciona 3-bromo-4'-cloro-4-etilbifenilo.

Paso 6: Preparación del ácido 4'-cloro-4-etilbifen-3-ilborónico.



15 Se disuelve 3-bromo-4'-cloro-4-etilbifenilo (10 g, 0.03 mol) en tetrahidrofurano (250 ml) y la temperatura se fija a -78 °C. Se añade *n*-butillitio (solución 1.33 molar en hexanos, 34.6 ml) gota a gota durante 30 minutos, manteniendo la temperatura alrededor de -78 °C. La mezcla de reacción se agita durante una hora y media, a continuación se añade borato de trimetilo (4.9 g, 0.05 mol) gota a gota y la mezcla de reacción se agita durante dos horas. Se añade gota a gota una solución de ácido clorhídrico acuoso 2 N (100 ml) y, una vez se completa la adición, la mezcla se agita durante dos horas. La mezcla se concentra para eliminar la mayor parte del tetrahidrofurano, a continuación se diluye con agua y se extrae con éter dietílico. Los extractos orgánicos se lavan con agua y salmuera, se combinan, se secan con sulfato de sodio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente mediante cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con un 7% de acetato de etilo en hexano para obtener el ácido 4'-cloro-4-etilbifen-3-ilborónico.

Paso 7: Preparación de triacetato de 4'-cloro-4-etilbifen-3-ilplomo.

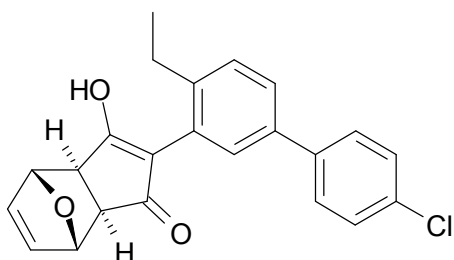


30 Paso 7a  
A una mezcla de tetraacetato de plomo (2.15 g, 4.85 mmol) y diacetato mercúrico (0.15 g, 0.47 mmol), purgada completamente con nitrógeno, se añade cloroformo anhidro (6 ml). Esta mezcla se calienta hasta 40 °C y se añade el ácido 4'-cloro-4-etilbifen-3-ilborónico (1.17 g, 4.50 mmol) en una porción y la suspensión se calienta a esta temperatura durante 5 horas. A continuación, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se concentra hasta un volumen pequeño, se lava disgregándola con hexanos y se filtra para obtener el triacetato de 4'-cloro-4-etilbifen-3-ilplomo crudo.

Paso 7b

40 El triacetato de 4'-cloro-4-etilbifen-3-ilplomo crudo (1.50 g) se disuelve en cloroformo anhidro (20 ml), a lo que se añade carbonato de potasio anhidro en polvo (0.58 g, 4.16 mmol) y a continuación se agita rápidamente durante 5 minutos. Se eliminan los sólidos mediante filtración y la solución orgánica se concentra para proporcionar el triacetato de 4'-cloro-4-etilbifen-3-ilplomo puro.

45 Paso 8: Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4'-cloro-4-etilbifen-3-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.



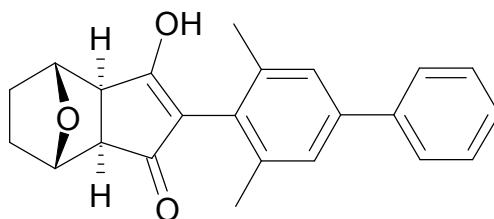
5 A una mezcla de (1RS,2SR,6RS,7SR)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona (1.7 g, 0.01 mol), 4-dimetilaminopiridina (5.0 g, 0.04 mol) y triacetato de 4'-cloro-4-etilbifen-3-ilplomo (9.2 g, 0.015 mol) en atmósfera de nitrógeno, se añade cloroformo anhidro (50 ml). La mezcla de reacción se calienta a 40 °C durante 5 horas y a continuación se enfría hasta temperatura ambiente. La mezcla se diluye con acetato de etilo (50 ml), se acidifica con ácido clorhídrico acuoso 2 N (50 ml) y la mezcla se filtra para eliminar los sólidos. El filtrado se vierte en un embudo de separación y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida. El producto crudo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4'-cloro-4-etilbifen-3-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.

10 1H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> 7.52 - 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.25 (1H, m), 6.51 (2H, s), 5.10 (2H, s a), 2.81 (2H, s a), 2.53 (2H, c), 1.15 - 1.12 (3H, m).

15

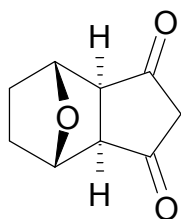
### Ejemplo 3

Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(3,5-dimetilbifen-4-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.



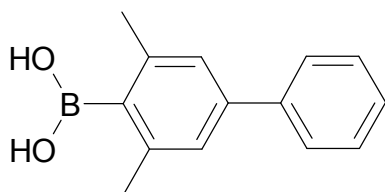
20

Paso 1: Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.



25 La (1RS,2SR,6RS,7SR)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona (2.1 g, 12.8 mmol), preparada en el Ejemplo 1, Paso 5, se disuelve en metanol caliente (180 ml) y se permite que la mezcla se enfríe hasta temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se hidrogena en presencia de paladio sobre carbón al 5% (aprox. 50 mg) a 3.5 bar durante 4 horas. El catalizador se elimina mediante filtración a través de tierra de diatomeas y el filtrado se concentra a presión reducida para proporcionar (1RS,2SR,6RS,7SR)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

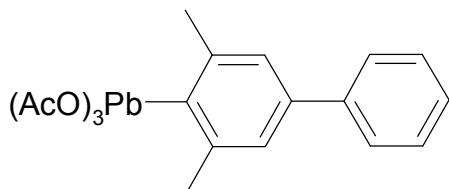
30 Paso 2: Preparación del ácido 3,5-dimetilbifen-4-ilborónico.



35 Se añade *t*-butillitio (solución 1.7 M en hexano, 36.2 ml, 61.6 mmol) gota a gota a una solución de 3,5-dimetilbifenilo (7.27g, 28 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (150 ml) a -78 °C en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a -78 °C durante 30 minutos y a continuación se añade borato de trimetilo (9.54 ml, 84 mmol). La mezcla resultante

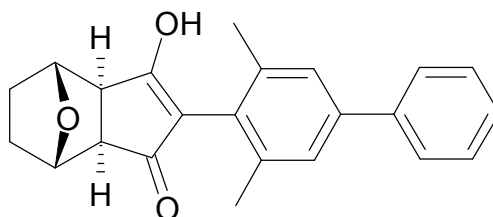
se agita a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos y a continuación se permite que se caliente hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se acidifica con una solución acuosa de ácido clorhídrico al 10% y se extrae con éter dietílico. Las fases orgánicas se combinan, se secan con sulfato de magnesio anhidro se filtran y se evapora el filtrado a sequedad para obtener un sólido amarillo. El producto crudo se lava disgregándolo con isohexano y se filtra para obtener el ácido 3,5-dimetilbifen-4-ilborónico.

Paso 3: Preparación de triacetato de 3,5-dimetilbifen-4-ilplomo.



A una solución de tetraacetato de plomo (4.3 g, 9.7 mmol) en cloroformo anhidro (15 ml) a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se añade ácido 3,5-dimetilbifen-4-ilborónico (2.0 g, 8.8 mmol) en una porción en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas, a continuación se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra y se lava el sólido residual con cloroformo (50 ml). El filtrado se filtra a través de un lecho de carbonato de potasio sobre tierra de diatomeas y el filtrado se evapora para proporcionar triacetato de 3,5-dimetilbifen-4-ilplomo. El reactivo se diluye en cloroformo y se utiliza como una solución patrón.

Paso 4: Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(3,5-dimetilbifen-4-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

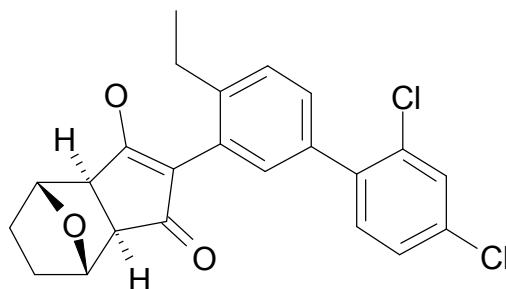


A una mezcla de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona (166 mg, 1 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (610 mg, 5 mmol) en atmósfera de nitrógeno, se añade cloroformo anhidro (5.6 ml) y la mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se disuelven todos los sólidos. A continuación, se añade a esta solución tolueno anhidro (2 ml) y triacetato de 3,5-dimetilbifen-4-ilplomo (solución 0.5 M en cloroformo anhidro, 2.4 ml, 1.2 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 1 hora, a continuación se enfría hasta temperatura ambiente, se acidifica hasta pH 1 con ácido clorhídrico acuoso 2 N, se filtra y se extrae con diclorometano. Los extractos orgánicos se combinan, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evapora el filtrado a presión reducida. El producto crudo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(3,5-dimetilbifen-4-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

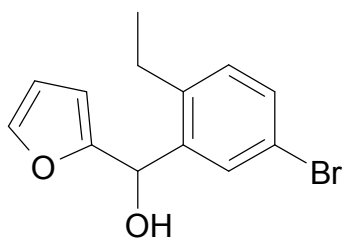
$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $d_4$ -MeOH)  $\delta_{\text{H}}$  7.60 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.39 - 7.31 (3H, m), 4.64 (2H, m), 2.90 (2H, s), 2.19 (6H, s), 1.88 - 1.82 (2H, m), 1.73 - 1.67 (2H, m).

#### Ejemplo 4

Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(2',4'-dicloro-4-etilbifen-3-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona

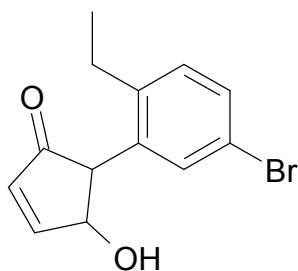


Paso 1: Preparación de (5-bromo-2-etilfenil)furan-2-ilmetanol



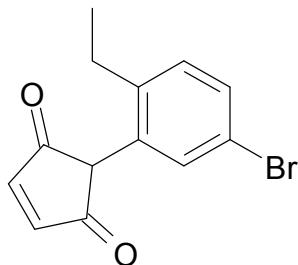
Se disuelve 4-bromo-2-yodoetilbenceno (50.0 g, 0.161 mol) en tetrahidrofurano anhidro (250 ml) y se enfría hasta  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno. Se añade cloruro de isopropilmagnesio (solución 2 M en tetrahidrofurano, 100 ml, 0.200 mmol) gota a gota con agitación enérgica durante 40 minutos, manteniendo la temperatura interna por debajo de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  con refrigeración externa. Cuando se completa la adición, la reacción se agita a  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos y a continuación se permite que se caliente hasta temperatura ambiente durante 1 hora y 20 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se enfría hasta  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se añade una solución de 2-furaldehído (16 ml, 18.6 g, 190 mmol) en tetrahidrofurano (50 ml) gota a gota durante 40 minutos. Al completar la adición, se permite que la reacción se caliente hasta temperatura ambiente y se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Se añade una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (~500 ml) y la mezcla se extrae en acetato de etilo. Las soluciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan con sulfato de magnesio anhidro y se concentran a presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (5-bromo-2-etilfenil)furan-2-ilmetanol.

Paso 2: Preparación de 5-(5-bromo-2-etilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona.



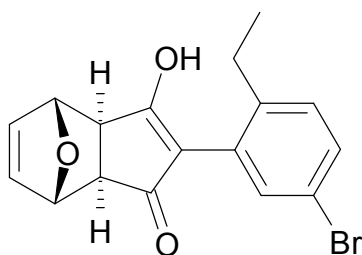
Una solución de (5-bromo-2-etilfenil)furan-2-ilmetanol (40.73 g, 0.145 mol) en acetona (1150 ml) y agua (170 ml) se calienta hasta  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se añaden 30 gotas de ácido polifosfórico. La mezcla se agita a  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 44 horas y a continuación se enfría hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se concentra a presión reducida para eliminar la mayor parte de la acetona, a continuación se añade acetato de etilo (500 ml) y la mezcla de reacción se reparte. La fase acuosa se extrae en acetato de etilo y las soluciones orgánicas se combinan, se lavan con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y salmuera, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se concentra el filtrado a presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 5-(5-bromo-2-etilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona.

Paso 3: Preparación de 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-en-1,3-diona.



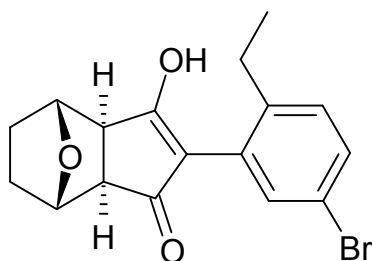
Se añade el reactivo de Jones (75 ml de una solución 1.67 M, 125 mmol) gota a gota durante 30 minutos a una solución enfriada (baño de hielo) de 5-(5-bromo-4-etilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona (33 g, 117 mmol) en acetona (400 ml). La mezcla se agita durante 20 minutos, a continuación se retira el baño de refrigeración y la mezcla se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añade isopropanol (150 ml) a la suspensión densa de color amarillo y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla se diluye con acetato de etilo y se lava con salmuera, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el filtrado a presión reducida para obtener 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-en-1,3-diona.

Paso 4: Preparación de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.



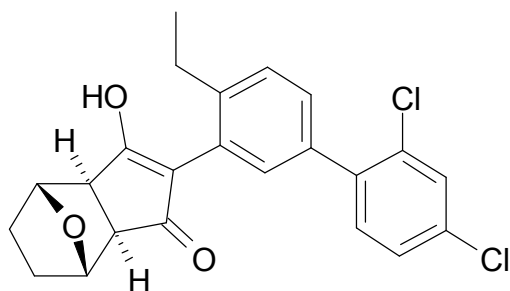
Se añade furano (4.0 ml, 55.0 mmol) y yoduro de magnesio (1.00 g, 3.6 mmol) a una solución de 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-en-1,3-diona (5.0 g, 17.9 mmol) en diclorometano (20 ml) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 días. Se añade una cantidad adicional de furano (1.3 ml, 17.8 mmol) y se continúa agitando durante 18 horas, a continuación se añade una cantidad adicional de furano (1.3 ml, 17.8 mmol) y la mezcla se agita durante 48 horas y a continuación se deja en reposo a temperatura ambiente durante 5 días. La mezcla de reacción se disuelve en metanol y se concentra a presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.

Paso 5: Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.



Una solución de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona (3.00 g, 8.6 mmol) en metanol (250 ml) se hidrogena a 3.5 bar con paladio sobre carbón al 5% durante 2 horas a temperatura ambiente. El catalizador se elimina mediante filtración a través de tierra de diatomeas y el disolvente se evapora a presión reducida para obtener (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

Paso 6: Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2',4'-dicloro-4-etilbifen-3-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona

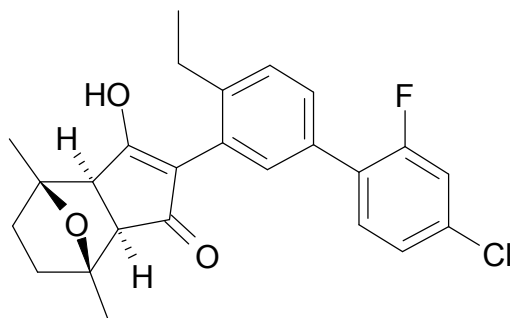


Una mezcla de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona (104 mg, 0.3 mmol), ácido 2,4-diclorofenilborónico (114 mg, 0.6 mmol) y fluoruro de cesio (449 mg, 3.0 mmol) en 1,2-dimetoxietano desgasificado (1.5 ml) se agita en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 40 minutos. Se añade un complejo de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio (II) con diclorometano (39 mg, 0.06 mmol), a continuación se añade una cantidad adicional de 1,2-dimetoxietano (1 ml) y la mezcla de reacción se calienta hasta 80 °C durante 16 horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, a continuación se diluye con diclorometano y se filtra a través de un lecho pequeño de tierra de diatomeas. El filtrado se concentra a presión reducida y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2',4'-dicloro-4-etilbifen-3-il)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

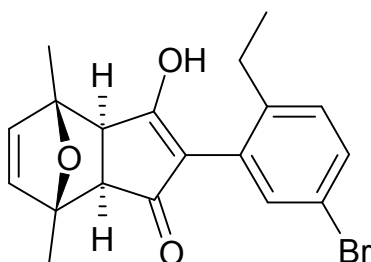
<sup>1</sup>H RMN (400MHz, d<sub>4</sub>-MeOH) δ<sub>H</sub> 7.52 – 7.51 (1H, m), 7.35 – 7.32 (4H, m), 7.03 (1H, s), 4.61 – 4.60 (2H, m), 2.84 (2H, s), 2.52 (2H, c), 1.82 – 1.79 (2H, m), 1.67 – 1.64 (2H, m), 1.12 (3H, t)

#### Ejemplo 5:

Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifen-3-il)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

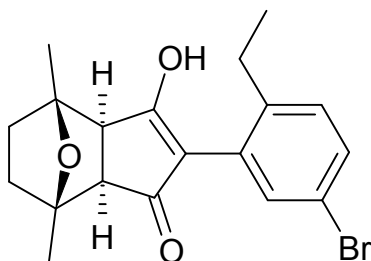


5 Paso 1: Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.



10 Se añade 2,5-dimetilfurano (2.3 ml, 21.6 mmol) y yoduro de magnesio (0.40 g, 1.4 mmol) a una solución de 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-en-1,3-diona (2.0 g, 7.2 mmol) en diclorometano (10 ml) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 días. La mezcla de reacción se concentra a presión reducida y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona.

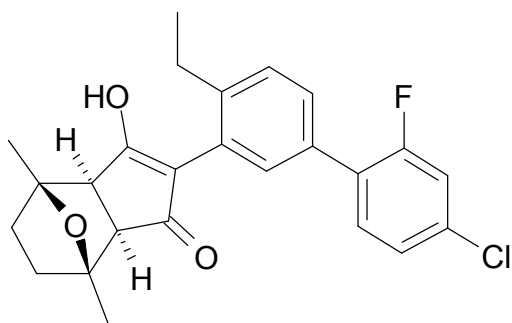
Paso 2: Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.



15 Una solución de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona (1.63 g, 4.3 mmol) en metanol (200 ml) se hidrogena a 3.5 bar con paladio sobre carbón al 5% durante 1 hora y 30 minutos a temperatura ambiente. El catalizador se elimina mediante filtración a través de tierra de diatomeas y el disolvente se evapora a presión reducida. Al lavar disgregando con éter dietílico se obtiene (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

20 Paso 3: Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifen-3-il)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

25



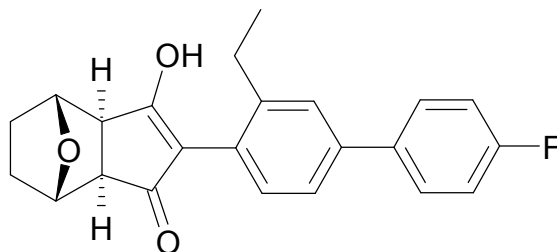
5 Una mezcla de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(5-bromo-2-etilfenil)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-diona (113 mg, 0.3 mmol), ácido 4-cloro-2-fluorofenilborónico (103 mg, 0.6 mmol) y fluoruro de cesio (449 mg, 3.0 mmol) en 1,2-dimetoxietano desgasificado (1.5 ml) se agita en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 40 minutos. Se añade un complejo de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaldio (II) con diclorometano (48 mg, 0.06 mmol), a continuación se añade una cantidad adicional de 1,2-dimetoxietano (1 ml) y la mezcla de reacción se calienta hasta 80 °C durante 18 horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, a continuación se diluye con diclorometano y se filtra a través de un lecho pequeño de tierra de diatomeas. El filtrado se evapora y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifen-3-il)-1,7-dimetil-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

10 <sup>1</sup>H RMN (400MHz, d<sub>4</sub>-MeOH) 7.45 – 7.43 (1H, m), 7.38 – 7.31 (2H, m), 7.16 – 7.13 (3H, m), 2.78 (2H, s a), 2.54 (2H, m a), 1.75 – 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.15 (3H, t)

15

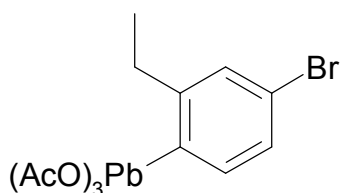
#### Ejemplo 6

Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(3-etil-4'-fluorobifen-4-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.



20 Paso 1: Preparación de triacetato de 4-bromo-2-etilfenilplomo.

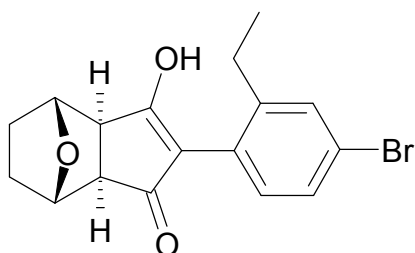
20



25 Se añade cloroformo anhidro (30 ml) a una mezcla de tetraacetato de plomo (8.52 g, 19.3 mmol) y diacetato mercúrico (0.28 g, 0.875 mmol) en atmósfera de nitrógeno y la mezcla de reacción se agita y se calienta hasta 40 °C. Se añade ácido 4-bromo-2-etilfenilborónico (4.0 g, 17.5 mmol) en una porción y la mezcla se agita a 40 °C durante 4 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta 0 °C y se añade carbonato de potasio (2.66 g, 19.3 mmol) en porciones. La mezcla se agita durante 5 minutos, a continuación se filtra a través de un lecho pequeño de tierra de diatomeas y se lava con cloroformo. El filtrado se concentra a presión reducida para obtener triacetato de 4-bromo-2-etilfenilplomo.

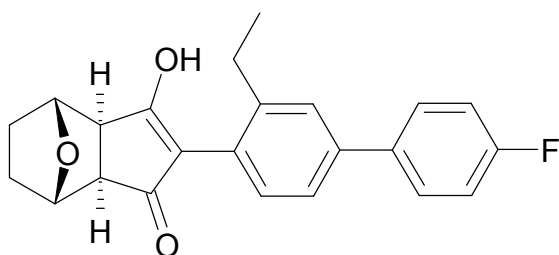
30 Paso 2: Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.





5 Se añade 4-dimetilaminopiridina (3.67 g, 30.0 mmol) y tolueno (10 ml) a una solución de (1RS,2SR,6RS,7SR)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona (1.0 g, 6.0 mmol) en cloroformo (40 ml) y la mezcla de reacción se calienta hasta 80 °C. Se añade triacetato de 4-bromo-2-etilfenilplomo (5.13 g, 9.04 mmol) en porciones durante 20 minutos y una vez se completa la adición la mezcla de reacción se agita a 80 °C durante 4 horas más. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se añade ácido clorhídrico acuoso 2 M (40 ml) y la mezcla se agita enérgicamente durante 15 minutos, a continuación se filtra a través de un lecho pequeño de tierra de diatomeas y se lava con diclorometano (40 ml). La fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con diclorometano. Las soluciones orgánicas se combinan, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se concentra el filtrado a presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

Paso 3: Preparación de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(3-etil-4'-fluorobifen-4-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.



15 Una mezcla de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4-bromo-2-etilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona (200 mg, 0.57 mmol), ácido 4-fluorofenilborónico (112 mg, 0.80 mmol) y fluoruro de cesio (260 mg, 1.71 mmol) se agita conjuntamente en 1,2-dimetoxietano desgasificado (5 ml) a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno durante 40 minutos a temperatura ambiente. Se añade un complejo de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio (II) con diclorometano (74 mg, 0.09 mmol) y la mezcla de reacción se calienta hasta 80 °C durante 20 horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra a través de un lecho de tierra de diatomeas y se lava con ácido clorhídrico acuoso 2 M y diclorometano. Se recolecta la fase orgánica y se extrae la fase acuosa con diclorometano. Las soluciones orgánicas se combinan, se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se concentra el filtrado a presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(3-etil-4'-fluorobifen-4-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3,5-diona.

30 <sup>1</sup>H RMN (400MHz, d<sub>4</sub>-MeOH) δ<sub>H</sub> 7.62 (2H, m), 7.46 (1H, m), 7.39 (1H, dd), 7.15 (2H, m), 7.06 (1H, d), 4.61 (2H, m), 2.85 (2H, s), 2.53 (2H, c), 1.78-1.86 (2H, m) 1.63-1.70 (2H, m), 1.12 (3H, t)

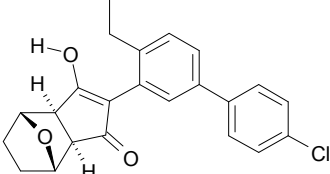
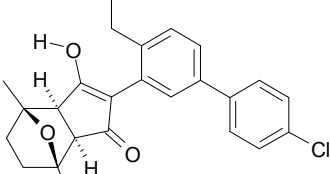
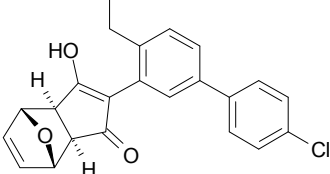
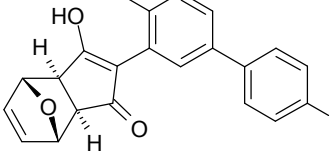
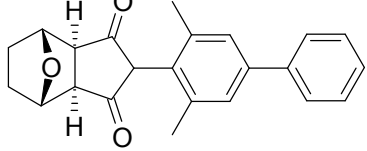
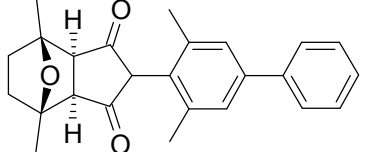
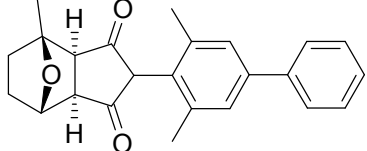
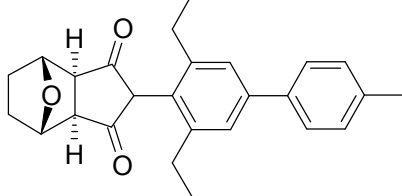
Los compuestos adicionales de la siguiente Tabla T1 se preparan mediante métodos similares empleando los materiales de partida adecuados.

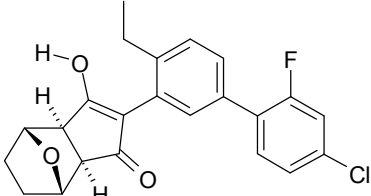
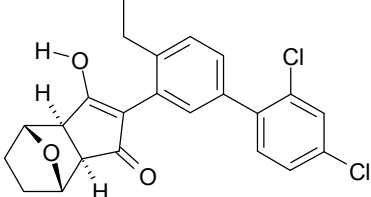
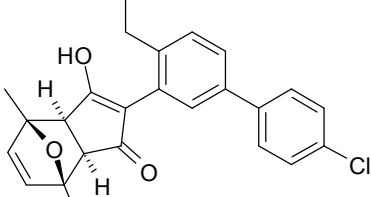
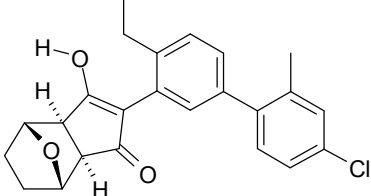
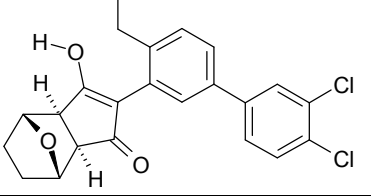
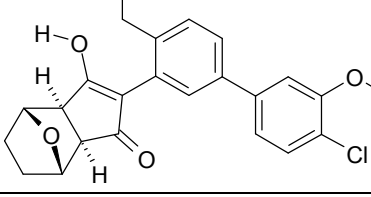
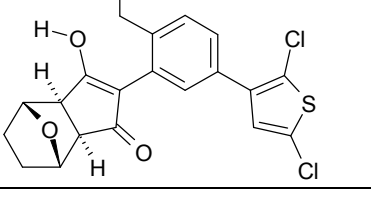
35 Cuando se observa más de un tautómero o confórmero rotacional en el espectro de RMN de protón, los datos mostrados son para la mezcla de isómeros y confórmeros.

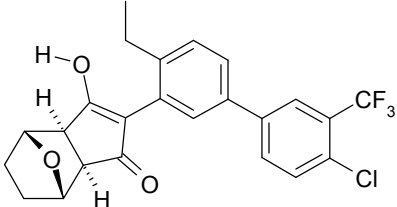
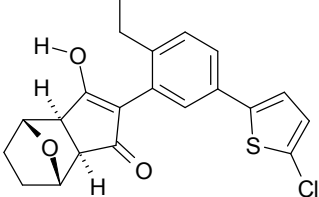
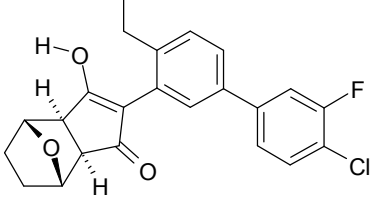
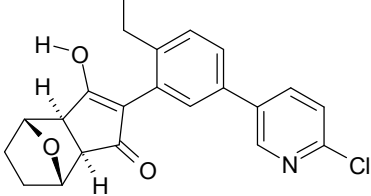
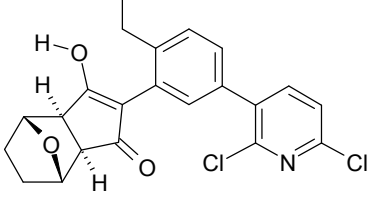
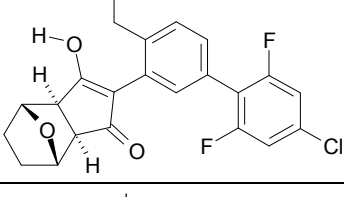
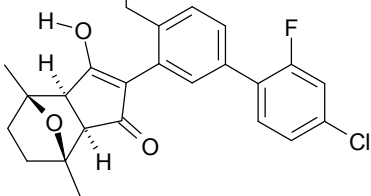
Tabla T1

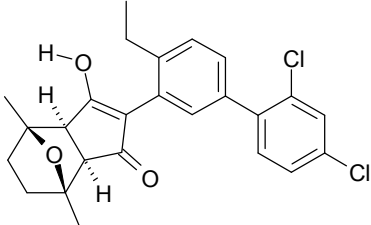
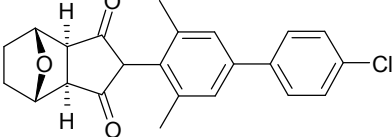
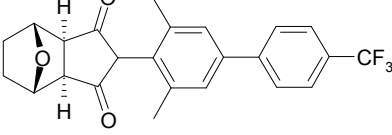
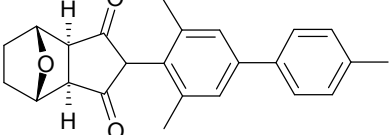
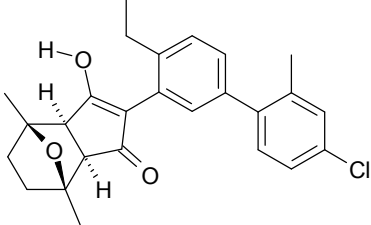
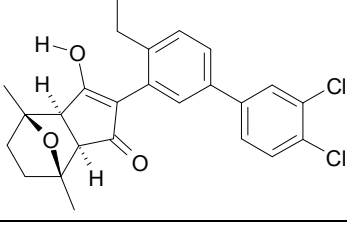
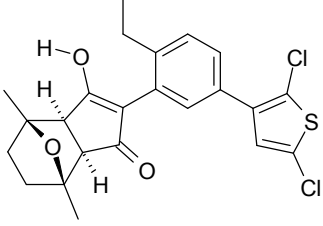
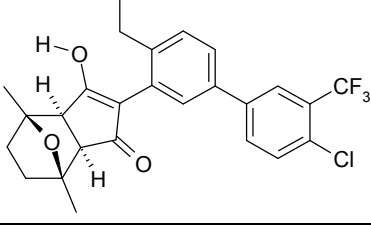
Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
T1		δ <sub>H</sub> 7.52 – 7.19 (7H, m), 4.62 – 4.58 (2H, m), 2.69- 2.67 (2H, m), 2.12 (3H, s), 1.76 – 1.73 (2H, m), 1.47 – 1.41 (2H, m).

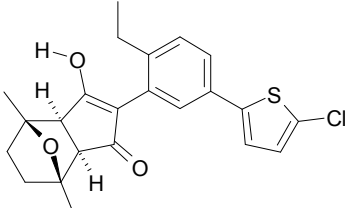
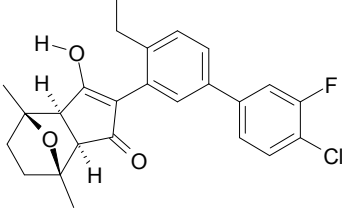
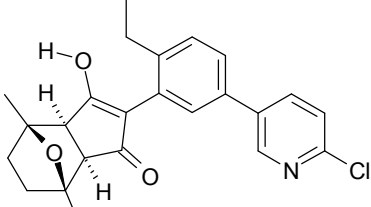
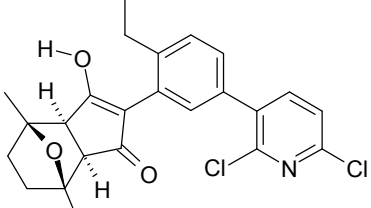
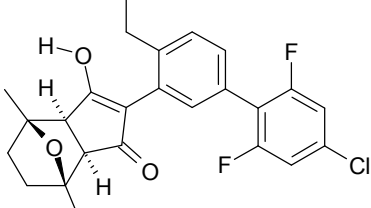
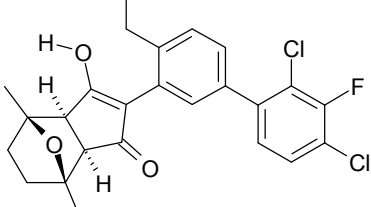
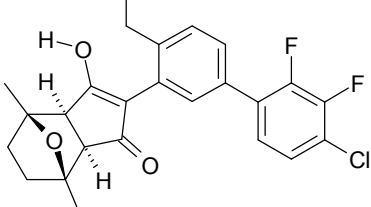
ES 2 635 110 T3

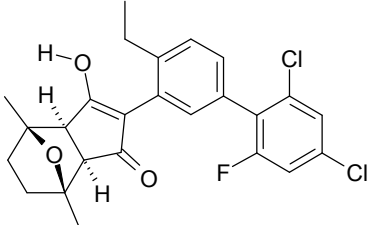
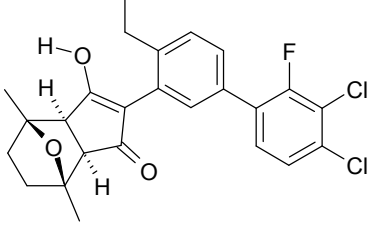
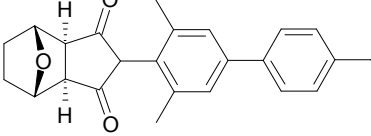
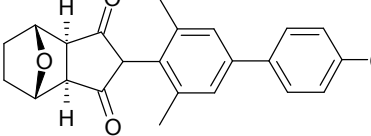
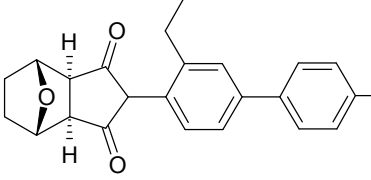
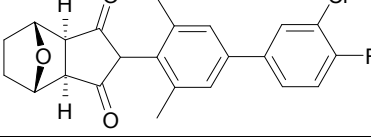
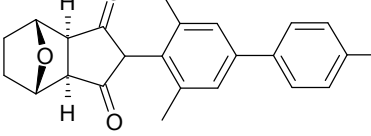
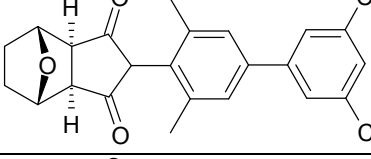
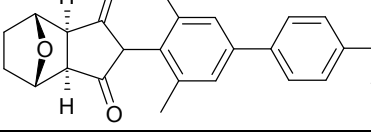
Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
T2		$\delta_H$ 7.61 – 7.18 (7H, m), 4.62 (2H, s a), 2.85 (2H, s a), 2.52 (2H, c), 1.86 - 1.78 (2H, m), 1.68 – 1.63 (2H, m), 1.11 (3H, t).
T3		$\delta_H$ 7.51 – 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.23 (1H, s aparente), 2.81 (2H, s a), 2.60 - 2.53 (2H, m), 1.75 – 1.72 (4H, m), 1.58 (6H, s), 1.16 (3H, t).
T4		$\delta_H$ 7.52 - 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.25 (1H, m), 6.51 (2H, s), 5.10 (2H, s a), 2.81 (2H, s a), 2.53 (2H, c), 1.15 - 1.12 (3H, m).
T5		$\delta_H$ 7.31 - 7.10 (7H, m), 6.54 - 6.49 (2H, m), 5.17 (1H, s), 5.13 (1H, s), 3.16 (1H, d), 2.77 (1H, d), 2.26 (3H, s).
T6		(d <sub>4</sub> -MeOH) $\delta_H$ 7.60 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.39 - 7.31 (3H, m), 4.64 (2H, m), 2.90 (2H, s), 2.19 (6H, s), 1.88 – 1.82 (2H, m), 1.73 - 1.67 (2H, m).
T7		$\delta_H$ 7.55 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.36 - 7.30 (3H, m), 3.03 (1H, d), 2.69 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.18 (3H, s), 1.80-1.70 (4H, m), 1.57 (d, 6H).
T8		$\delta_H$ 7.56 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.36-7.31 (3H, m), 4.70 (0.5H, d), 4.66 (0.5H, d), 3.08 (0.5H, d), 2.94 (0.5H, d), 2.83 (0.5H, d), 2.62 (0.5H, d), 2.23 (3H, d), 2.18 (H, s), 2.04 - 1.94 (1H, m), 1.69 - 1.59 (6H, m).
T9		$\delta_H$ 7.47 (2H, d), 7.32 (2H, d), 7.24 (2H, d), 6.99 (1H, s a), 4.72(2H,s), 2.96 (1H, s a), 2.73 (1H, s a), 2.47 (4H, m a), 2.39 (3H, s), 1.84 (2H, s a), 1.58 (2H, d), 1.1 (6H, m).

Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
T10		(d <sub>4</sub> -MeOH) δ <sub>H</sub> 7.48 – 7.41 (2H, m), 7.34 (1H, d), 7.26 – 7.24 (2H, m), 7.15 (1H, s), 4.61 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.51 (2H, c), 1.82 – 1.80 (2H, m), 1.65 (2H, d), 1.11 (3H, t).
T11		(d <sub>4</sub> -MeOH) δ <sub>H</sub> 7.52 – 7.51 (1H, m), 7.35 – 7.32 (4H, m), 7.03 (1H, s), 4.61 – 4.60 (2H, m), 2.84 (2H, s), 2.52 (2H, c), 1.82 – 1.79 (2H, m), 1.67 – 1.64 (2H, m), 1.12 (3H, t).
T12		(d <sub>4</sub> -MeOH) δ <sub>H</sub> 7.59 - 7.56 (2H, m), 7.51 (1H, dd), 7.42 - 7.39 (2H, m), 7.35 (1H, d), 7.26 (1H, d), 6.36 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.54 (2H, c), 1.63 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T13		δ <sub>H</sub> 7.28 (1H, s), 7.17 – 7.11 (4H, m), 6.96 (1H, s), 4.63 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.51 – 2.46 (2H, m), 2.22 (3H, s), 1.79 (2H, m a), 1.55 (2H, d), 1.10 (3H, t).
T14		δ <sub>H</sub> 7.60 (1H, s), 7.38 – 7.36 (3H m a), 7.29 – 7.27 (1H m a), 7.20 (1H, s a), 4.65 (2H, s), 2.70 (2H, s a), 2.50 – 2.40 (2H, m a), 1.77 (2H, s a), 1.49 (2H, s a), 1.09 (3H, s a).
T15		δ <sub>H</sub> 7.41 (1H, d), 7.31 (2H, t), 7.22 (1H, s a), 7.09 – 7.04 (2H, m), 4.66 (2H, s), 3.91 (3H, s), 2.75 (2H, s), 2.50 – 2.45 (2H, c), 1.82 – 1.80 (2H, m), 1.56 (2H, d), 1.09 (3H, t).
T16		δ <sub>H</sub> 7.42 (1H, d), 7.28 (1H, d), 7.15 (1H, s), 6.87 (1H, s), 4.65 (2H, s), 2.71 (2H, s), 2.50 – 2.48 (2H, m), 1.77 (2H, s a), 1.50 (2H, s a), 1.13 – 1.08 (3H, m a).

Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
T17		$\delta_H$ 7.86 (1H, s), 7.65 (1H, s), 7.51 – 7.30 (4H, m), 4.70 (2H, s), 2.77 – 2.55 (4H, m), 1.82 (2H, s a), 1.55 (2H, s a), 1.15 (3H, s aparente a).
T18		$\delta_H$ 7.56 – 7.54 (1H, m a), 7.36 – 7.34 (1H, m), 7.22 – 7.18 (1H, m), 6.98 (1H, s), 6.82 (1H, s), 4.67 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.47 – 2.40 (2H, m), 1.79 (2H, s), 1.52 (2H, s), 1.09 (3H, s aparente a).
T19		$\delta_H$ 7.41 – 7.38 (1H, m), 7.35 (1H, d), 7.30 (2H, d), 7.24 – 7.21 (2H, m a), 4.66 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.51 – 2.46 (2H, m), 1.80 – 1.78 (2H, m), 1.52 (2H, d), 1.10 (3H, t).
T20		$\delta_H$ 7.79 – 7.71 (2H, m), 7.22 – 7.20 (2H, m), 7.08 – 7.02 (2H, m a), 4.75 (2H, s), 2.58 – 2.53 (4H, m), 1.85 – 1.84 (2H, m a), 1.58 (2H, d), 1.08 (3H, t).
T21		$\delta_H$ 7.65 – 7.63 (1H, m), 7.32 – 7.26 (3H, m), 7.06 (1H, s), 4.64 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.50 – 2.48 (2H, m), 1.80 – 1.79 (2H, m), 1.54 – 1.53 (2H, m), 1.12 – 1.07 (3H, m).
T22		$\delta_H$ 7.37 – 7.32 (2H, m), 7.13 (1H, s a), 6.98 (2H, d), 4.69 (2H, s), 2.75 – 2.53 (4H, m), 1.81 (2H, s a), 1.55 (2H, s a), 1.14 (3H, t).
T23		$(d_4\text{-MeOH}) \delta_H$ 7.45 – 7.43 (1H, m), 7.38 – 7.31 (2H, m), 7.16 – 7.13 (3H, m), 2.78 (2H, s a), 2.54 (2H, m a), 1.75 – 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.15 (3H, t)

Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
T24		(d <sub>4</sub> -MeOH) δ <sub>H</sub> 7.52 (1H), 7.37 – 7.34 (4H, m), 7.05 (1H, s), 2.85 (2H, s), 2.56 – 2.54 (2H, m), 1.85 – 1.81 (2H, m), 1.69 – 1.66 (2H, m), 1.52 (6H, s), 1.14 (3H, t)
T25		(d <sub>4</sub> -MeOH) δ <sub>H</sub> 7.58 (2H, d), 7.40 (2H, d), 7.28 (2H, s), 4.61 (2H, m), 2.87 (2H, s), 2.15 (6H, s), 1.82 (2H, m), 1.67 (2H, m)
T26		(d <sub>6</sub> -DMSO) δ <sub>H</sub> 7.80 (2H, d), 7.74 (2H, d), 7.31 (2H, s), 4.46 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.04 (6H, d), 1.61 (2H, m), 1.51 (2H, m)
T27		(d <sub>3</sub> -Acetonitrilo) δ <sub>H</sub> 7.55 (2H, d), 7.33 (2H, s), 7.28 (2H, d), 4.60 (2H, d), 2.85 (2H, s), 2.16 (6H, d), 1.80 (2H, m), 1.65 (2H, m)
T28		δ <sub>H</sub> 7.29 (1H, d), 7.20 – 7.07 (4H, m), 6.91 (1H, s), 2.73 (2H, s a), 2.52 (2H, m a), 2.22 (3H, s), 1.68 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.13 (3H, t).
T29		δ <sub>H</sub> 7.59 (1H, s), 7.43 (2H, d), 7.34 (2H, d), 7.17 (1H, s), 2.76 (2H, s a), 2.52 (2H, m a), 1.71 (4H, s), 1.54 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T30		δ <sub>H</sub> 7.45 (1H, d), 7.35 (1H, d), 7.17 (1H, d), 6.87 (1H, s), 2.78 (2H, s a), 2.57 – 2.53 (2H, m a), 1.75 – 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.14 (3H, t).
T31		δ <sub>H</sub> 7.80 (1H, s), 7.59 (1H, d), 7.46 (2H, dd), 7.35 (1H, d), 7.18 (1H, s), 2.76 (2H, s a), 2.50 (2H, s aparente a), 1.69 (4H, s), 1.54 (6H, s), 1.12 (3H, t).

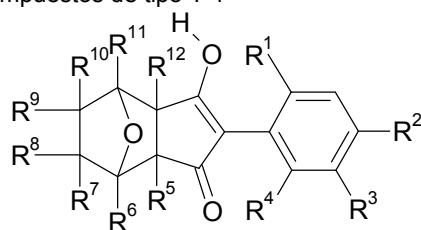
Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
T32		$\delta_H$ 7.35 (1H, d), 7.22 (1H, d), 7.11 (1H, s), 6.96 (1H, d), 6.82 (1H, d), 2.68 (2H, s), 2.44 (2H, s aparente a), 1.64 (4H, s), 1.51 (6H, s), 1.07 (3H, t).
T33		$\delta_H$ 7.42 – 7.21 (5H, m), 7.14 (1H, s), 2.71 (2H, s a), 2.49 – 2.47 (2H, m a), 1.68 (4H, s), 1.52 (6H, s), 1.10 (3H, t).
T34		$\delta_H$ 7.67 (1H, d), 7.51 (1H, s), 7.15 (2H, s a), 6.94 – 6.88 (2H, m), 2.57 (4H, m a), 1.76 – 1.72 (4H, m a), 1.63 (6H, s a), 1.09 (3H, t).
T35		$\delta_H$ 7.63 (1H, d), 7.38 (2H, s), 7.29 (1H, d), 7.12 (1H, s), 2.81 (2H, s a), 2.57 (2H, m a), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.17 (3H, t).
T36		$\delta_H$ 7.42 – 7.37 (2H, m), 7.11 (1H, s), 7.01 – 6.99 (2H, m), 2.60 – 2.53 (3H, m), 2.00 (1H, s), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.17 (3H, t).
T37		$\delta_H$ 7.40 (1H, d), 7.35 – 7.33 (1H, m), 7.16 – 7.13 (2H, m), 7.10 – 7.06 (1H, m), 2.72 (2H, s a), 2.50 – 2.49 (2H, m a), 1.68 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T38		$\delta_H$ 7.32 – 7.27 (2H, m a), 7.04 – 7.02 (3H, m a), 2.82 – 2.67 (2H, m a), 2.51 (2H, s), 1.69 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.13 (3H, t).

Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
T39		$\delta_H$ 7.41 (1H, d), 7.31 – 7.29 (2H, m), 7.10 (1H, dd), 7.01 (1H, s a), 2.79 (2H, s a), 2.61 – 2.53 (2H, m), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.18 (3H, t).
T40		(d <sub>6</sub> -acetona) $\delta_H$ 7.50 – 7.43 (3H, m), 7.36 (1H, d), 7.19 (1H, s), 2.83 (2H, s a), 2.58 (2H, c), 1.81 – 1.77 (2H, m), 1.63 – 1.60 (2H, m), 1.50 (6H, s), 1.13 (3H, t).
T41		(d <sub>6</sub> -DMSO) $\delta_H$ 7.55 (2H, d), 7.28 (2H, d), 7.26 (2H, s), 4.52 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.64 (2H, c), 2.07 (6H, d), 1.68 (2H, m), 1.57 (2H, m), 1.21 (3H, t).
T42		(d <sub>6</sub> -DMSO) $\delta_H$ 7.57 (2H, d), 7.24 (2H, s), 7.01 (2H, d), 4.52 (2H, s), 3.79 (3H, s), 2.80 (2H, s), 2.08 (6H, d), 1.67 (2H, m), 1.57 (2H, m).
T43		(d <sub>4</sub> -metanol) $\delta_H$ 7.61 (2H, dd), 7.49 (1H, d), 7.39-7.45 (3H, m), 7.08 (1H, dd), 4.62 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.54 (2H, c), 1.79-1.86 (2H, m), 1.67 (2H, m), 1.13 (3H, t).
T44		$\delta_H$ 7.50 (2H, d), 7.40 (1H, m), 7.10 (2H, d), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.10 (6H, d), 1.70 (2H, m), 1.40 (2H, d).
T45		$\delta_H$ 7.50 (2H, d), 7.20 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T46		$\delta_H$ 7.50 (1H, d), 7.40 (1H, s), 7.35 (1H, d), 7.10 (2H, d), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.10 (6H, s), 1.70 (2H, m), 1.40 (2H, d).
T47		$\delta_H$ 7.50 (2H, d), 7.40 (2H, s), 7.20 (2H, s), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.65 (2H, m), 1.50 (2H, d), 1.20 (9H, s).

Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
T48		δ <sub>H</sub> 7.60 (2H, d), 7.30 (2H, d), 7.20 (2H, s), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, m), 2.50 (3H, s), 2.00 (6H, d), 1.65 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T49		δ <sub>H</sub> 7.60 (1H, s), 7.50 (1H, d), 7.40 (1H, m), 7.35 (1H, m), 7.30 (2H, s), 4.50 (2H, m), 2.70 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T50		δ <sub>H</sub> 7.60 (2H, m), 7.20 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T51		δ <sub>H</sub> 7.50 (2H, m), 7.20 (2H, s), 7.15 (2H, d), 4.40 (2H, m), 3.70 (2H, m), 2.40 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.80 (1H, m), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d), 1.08 (6H, d).
T52		δ <sub>H</sub> 7.70 (2H, m), 7.30 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T53		(d <sub>4</sub> -metanol) δ <sub>H</sub> 7.62 (2H, m), 7.46 (1H, m), 7.39 (1H, dd), 7.15 (2H, m), 7.06 (1H, d), 4.61 (2H, m), 2.85 (2H, s), 2.53 (2H, c), 1.78-1.86 (2H, m), 1.63-1.70 (2H, m), 1.12 (3H, t).

Los compuestos de las siguientes Tablas 1-192 se pueden obtener de manera análoga.

La Tabla 1 abarca 252 compuestos de tipo T-1



T-1

donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

Número de compuesto	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1.001	fenilo	H
1.002	2-fluorofenilo	H
1.003	3-fluorofenilo	H
1.004	4-fluorofenilo	H
1.005	2-clorofenilo	H
1.006	3-clorofenilo	H



## ES 2 635 110 T3

Número de compuesto	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1.007	4-clorofenilo	H
1.008	2-bromofenilo	H
1.009	3-bromofenilo	H
1.010	4-bromofenilo	H
1.011	2-metilfenilo	H
1.012	3-metilfenilo	H
1.013	4-metilfenilo	H
1.014	4-etilfenilo	H
1.015	4-isopropilfenilo	H
1.016	4-isobutilfenilo	H
1.017	4- <i>tert</i> -butilfenilo	H
1.018	2-cianofenilo	H
1.019	3-cianofenilo	H
1.020	4-cianofenilo	H
1.021	2-metoxifenilo	H
1.022	3-metoxifenilo	H
1.023	4-metoxifenilo	H
1.024	2-trifluorometilfenilo	H
1.025	3-trifluorometilfenilo	H
1.026	4-trifluorometilfenilo	H
1.027	4-trifluorometoxifenilo	H
1.028	4-difluorometoxifenilo	H
1.029	4-metiltiofenilo	H
1.030	4-metilsulfonilfenilo	H
1.031	4-metilsulfonilfenilo	H
1.032	4-trifluorometiltiofenilo	H
1.033	4-trifluorometilsulfonilfenilo	H
1.034	4-trifluorometilsulfonilfenilo	H
1.035	2,3-difluorofenilo	H
1.036	2,4-difluorofenilo	H
1.037	2,5-difluorofenilo	H
1.038	2,6-difluorofenilo	H
1.039	3,4-difluorofenilo	H
1.040	3,5-difluorofenilo	H
1.041	2,3-diclorofenilo	H
1.042	2,4-diclorofenilo	H
1.043	2,5-diclorofenilo	H
1.044	2,6-diclorofenilo	H
1.045	3,4-diclorofenilo	H
1.046	3,5-diclorofenilo	H
1.047	2,3,4-triclorofenilo	H
1.048	2,3,5-triclorofenilo	H
1.049	2,3,6-triclorofenilo	H
1.050	2,4,5-triclorofenilo	H
1.051	2,4,6-triclorofenilo	H
1.052	3,4,5-triclorofenilo	H
1.053	2-cloro-3-fluorofenilo	H
1.054	2-cloro-4-fluorofenilo	H
1.055	2-cloro-4-fluorofenilo	H
1.056	2-cloro-4-fluorofenilo	H
1.057	3-cloro-2-fluorofenilo	H
1.058	3-cloro-4-fluorofenilo	H
1.059	3-cloro-5-fluorofenilo	H
1.060	4-cloro-2-fluorofenilo	H
1.061	4-cloro-3-fluorofenilo	H
1.062	5-cloro-2-fluorofenilo	H
1.063	4-cloro-2-metilfenilo	H
1.064	4-cloro-3-metilfenilo	H
1.065	4-cloro-2-trifluorometilfenilo	H
1.066	4-cloro-3-trifluorometilfenilo	H
1.067	4-cloro-2-cianofenilo	H

## ES 2 635 110 T3

Número de compuesto	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1.068	4-cloro-3-cianofenilo	H
1.069	4-cloro-2-metoxifenilo	H
1.070	4-cloro-3-metoxifenilo	H
1.071	4-fluoro-2-metilfenilo	H
1.072	4-fluoro-3-metilfenilo	H
1.073	4-fluoro-2-trifluorometilfenilo	H
1.074	4-fluoro-3-trifluorometilfenilo	H
1.075	2-fluoro-4-trifluorometilfenilo	H
1.076	3-fluoro-4-trifluorometilfenilo	H
1.077	2,3,4-trifluorofenilo	H
1.078	2,3,5-trifluorofenilo	H
1.079	2,3,6-trifluorofenilo	H
1.080	2,4,5-trifluorofenilo	H
1.081	2,4,6-trifluorofenilo	H
1.082	3,4,5-trifluorofenilo	H
1.083	3,4-dicloro-2-fluorofenilo	H
1.084	3,4-dicloro-5-fluorofenilo	H
1.085	4,5-dicloro-2-fluorofenilo	H
1.086	2-cloro-3,4-difluorofenilo	H
1.087	2-cloro-4,5-difluorofenilo	H
1.088	2-cloro-4,6-difluorofenilo	H
1.089	3-cloro-4,5-difluorofenilo	H
1.090	3,4-metilenodioxifenilo	H
1.091	benzo[1,3]diox-5-ilo	H
1.092	2,3-dihidrobenzo[1,4]dioxin-6-ilo	H
1.093	2-naftilo	H
1.094	2-piridilo	H
1.095	3-piridilo	H
1.096	4-piridilo	H
1.097	3-cloropiridin-2-ilo	H
1.098	4-cloropiridin-2-ilo	H
1.099	5-cloropiridin-2-ilo	H
1.100	6-cloropiridin-2-ilo	H
1.101	2-cloropiridin-3-ilo	H
1.102	4-cloropiridin-3-ilo	H
1.103	2-cloropiridin-4-ilo	H
1.104	3-cloropiridin-4-ilo	H
1.105	2-cloropiridin-5-ilo	H
1.106	3-cloropiridin-5-ilo	H
1.107	3-metilpiridin-2-ilo	H
1.108	4-metilpiridin-2-ilo	H
1.109	5-metilpiridin-2-ilo	H
1.110	6-metilpiridin-2-ilo	H
1.111	2-metilpiridin-3-ilo	H
1.112	4-metilpiridin-3-ilo	H
1.113	2-metilpiridin-4-ilo	H
1.114	3-metilpiridin-4-ilo	H
1.115	2-metilpiridin-5-ilo	H
1.116	3-metilpiridinil-5-ilo	H
1.117	2-trifluorometilpiridin-5-ilo	H
1.118	3-trifluorometilpiridin-5-ilo	H
1.119	2,6-dicloropiridin-3-ilo	H
1.120	2-cloro-4-metilpiridin-5-ilo	H
1.121	6-cloro-2-metilpiridin-3-ilo	H
1.122	5-clorotiofen-2-ilo	H
1.123	2-clorotiofen-3-ilo	H
1.124	2,5-diclorotiofen-3-ilo	H
1.125	1-metilpirazol-4-ilo	H
1.126	4-cloropirazol-1-ilo	H
1.127	H	fenilo
1.128	H	2-fluorofenilo

## ES 2 635 110 T3

Número de compuesto	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1.129	H	3-fluorofenilo
1.130	H	4-fluorofenilo
1.131	H	2-clorofenilo
1.132	H	3-clorofenilo
1.133	H	4-clorofenilo
1.134	H	2-bromofenilo
1.135	H	3-bromofenilo
1.136	H	4-bromofenilo
1.137	H	2-metilfenilo
1.138	H	3-metilfenilo
1.139	H	4-metilfenilo
1.140	H	4-etilfenilo
1.141	H	4-isopropilfenilo
1.142	H	4-isobutilfenilo
1.143	H	4- <i>tert</i> -butilfenilo
1.144	H	2-cianofenilo
1.145	H	3-cianofenilo
1.146	H	4-cianofenilo
1.147	H	2-metoxifenilo
1.148	H	3-metoxifenilo
1.149	H	4-metoxifenilo
1.150	H	2-trifluorometilfenilo
1.151	H	3-trifluorometilfenilo
1.152	H	4-trifluorometilfenilo
1.153	H	4-trifluorometoxifenilo
1.154	H	4-difluorometoxifenilo
1.155	H	4-metiltiofenilo
1.156	H	4-metilsulfinilfenilo
1.157	H	4-metilsulfonilfenilo
1.158	H	4-trifluorometiltiofenilo
1.159	H	4-trifluorometilsulfinilfenilo
1.160	H	4-trifluorometilsulfonilfenilo
1.161	H	2,3-difluorofenilo
1.162	H	2,4-difluorofenilo
1.163	H	2,5-difluorofenilo
1.164	H	2,6-difluorofenilo
1.165	H	3,4-difluorofenilo
1.166	H	3,5-difluorofenilo
1.167	H	2,3-diclorofenilo
1.168	H	2,4-diclorofenilo
1.169	H	2,5-diclorofenilo
1.170	H	2,6-diclorofenilo
1.171	H	3,4-diclorofenilo
1.172	H	3,5-diclorofenilo
1.173	H	2,3,4-triclorofenilo
1.174	H	2,3,5-triclorofenilo
1.175	H	2,3,6-triclorofenilo
1.176	H	2,4,5-triclorofenilo
1.177	H	2,4,6-triclorofenilo
1.178	H	3,4,5-triclorofenilo
1.179	H	2-cloro-3-fluorofenilo
1.180	H	2-cloro-4-fluorofenilo
1.181	H	2-cloro-4-fluorofenilo
1.182	H	2-cloro-4-fluorofenilo
1.183	H	3-cloro-2-fluorofenilo
1.184	H	3-cloro-4-fluorofenilo
1.185	H	3-cloro-5-fluorofenilo
1.186	H	4-cloro-2-fluorofenilo
1.187	H	4-cloro-3-fluorofenilo
1.188	H	5-cloro-2-fluorofenilo
1.189	H	4-cloro-2-metilfenilo

## ES 2 635 110 T3

Número de compuesto	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1.190	H	4-cloro-3-metilfenilo
1.191	H	4-cloro-2-trifluorometilfenilo
1.192	H	4-cloro-3-trifluorometilfenilo
1.193	H	4-cloro-2-cianofenilo
1.194	H	4-cloro-3-cianofenilo
1.195	H	4-cloro-2-metoxifenilo
1.196	H	4-cloro-3-metoxifenilo
1.197	H	4-fluoro-2-metilfenilo
1.198	H	4-fluoro-3-metilfenilo
1.199	H	4-fluoro-2-trifluorometilfenilo
1.200	H	4-fluoro-3-trifluorometilfenilo
1.201	H	2-fluoro-4-trifluorometilfenilo
1.202	H	3-fluoro-4-trifluorometilfenilo
1.203	H	2,3,4-trifluorofenilo
1.204	H	2,3,5-trifluorofenilo
1.205	H	2,3,6-trifluorofenilo
1.206	H	2,4,5-trifluorofenilo
1.207	H	2,4,6-trifluorofenilo
1.208	H	3,4,5-trifluorofenilo
1.209	H	3,4-dicloro-2-fluorofenilo
1.210	H	3,4-dicloro-5-fluorofenilo
1.211	H	4,5-dicloro-2-fluorofenilo
1.212	H	2-cloro-3,4-difluorofenilo
1.213	H	2-cloro-4,5-difluorofenilo
1.214	H	2-cloro-4,6-difluorofenilo
1.215	H	3-cloro-4,5-difluorofenilo
1.216	H	3,4-metilenodioxifenilo
1.217	H	benzo[1,3]diox-5-ilo
1.218	H	2,3-dihidrobenczo[1,4]dioxin-6-ilo
1.219	H	2-naftilo
1.220	H	2-piridilo
1.221	H	3-piridilo
1.222	H	4-piridilo
1.223	H	3-cloropiridin-2-ilo
1.224	H	4-cloropiridin-2-ilo
1.225	H	5-cloropiridin-2-ilo
1.226	H	6-cloropiridin-2-ilo
1.227	H	2-cloropiridin-3-ilo
1.228	H	4-cloropiridin-3-ilo
1.229	H	2-cloropiridin-4-ilo
1.230	H	3-cloropiridin-4-ilo
1.231	H	2-cloropiridin-5-ilo
1.232	H	3-cloropiridin-5-ilo
1.233	H	3-metilpiridin-2-ilo
1.234	H	4-metilpiridin-2-ilo
1.235	H	5-metilpiridin-2-ilo
1.236	H	6-metilpiridin-2-ilo
1.237	H	2-metilpiridin-3-ilo
1.238	H	4-metilpiridin-3-ilo
1.239	H	2-metilpiridin-4-ilo
1.240	H	3-metilpiridin-4-ilo
1.241	H	2-metilpiridin-5-ilo
1.242	H	3-metilpiridinil-5-ilo
1.243	H	2-trifluorometilpiridin-5-ilo
1.244	H	3-trifluorometilpiridin-5-ilo
1.245	H	2,6-dicloropiridin-3-ilo
1.246	H	2-cloro-4-metilpiridin-5-ilo
1.247	H	6-cloro-2-metilpiridin-3-ilo
1.248	H	5-clorotiofen-2-ilo
1.249	H	2-clorotiofen-3-ilo
1.250	H	2,5-diclorotiofen-3-ilo











La Tabla 88 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metoximetilo, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

5 La Tabla 89 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es etoximetilo, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 90 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metoxietilo, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

10 La Tabla 91 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metilo, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

15 La Tabla 92 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es etilo, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

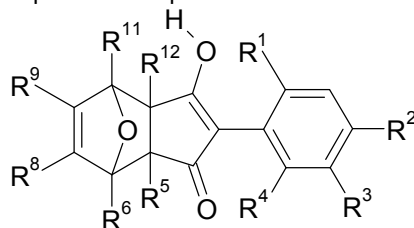
La Tabla 93 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metoximetilo, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

20 La Tabla 94 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es etoximetilo, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 95 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metoxietilo, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

25 La Tabla 96 abarca 252 compuestos de tipo T-1 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metilo, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> son hidrógeno, R<sup>11</sup> es metilo, R<sup>12</sup> es hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 97 abarca 252 compuestos de tipo T-2



T-2

30 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 98 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

35 La Tabla 99 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es etilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

40 La Tabla 100 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metoximetilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 101 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es etoximetilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

45 La Tabla 102 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metoxietilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 103 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

50 La Tabla 104 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es etilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

55 La Tabla 105 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metoximetilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.



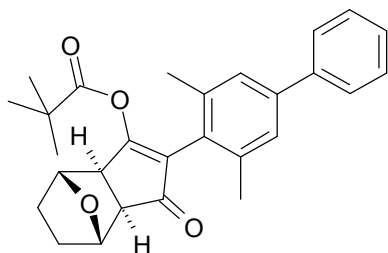




- La Tabla 172 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metoximetilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 5 La Tabla 173 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es etoximetilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- La Tabla 174 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metoxietilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 10 La Tabla 175 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- La Tabla 176 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es etilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 15 La Tabla 177 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metoximetilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- La Tabla 178 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es etoximetilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 20 La Tabla 179 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metoxietilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- La Tabla 180 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es ciclopropilo, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metilo, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son hidrógeno, R<sup>11</sup> es metilo, R<sup>12</sup> es hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 25 La Tabla 181 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 30 La Tabla 182 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- La Tabla 183 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es etilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 35 La Tabla 184 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metoximetilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- La Tabla 185 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es etoximetilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 40 La Tabla 186 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metoxietilo, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 45 La Tabla 187 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- La Tabla 188 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es etilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 50 La Tabla 189 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metoximetilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- La Tabla 190 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es etoximetilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 55 La Tabla 191 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno, R<sup>8</sup> es metoxietilo, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.
- 60 La Tabla 192 abarca 252 compuestos de tipo T-2 donde R<sup>1</sup> es cloro, R<sup>4</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> es hidrógeno, R<sup>6</sup> es metilo, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son hidrógeno, R<sup>11</sup> es metilo, R<sup>12</sup> es hidrógeno y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definen en la Tabla 1.

Ejemplo 7

65 Preparación de 2,2-dimetilpropionato de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(3,5-dimetilbifenil-4-il)-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en-3-ilo



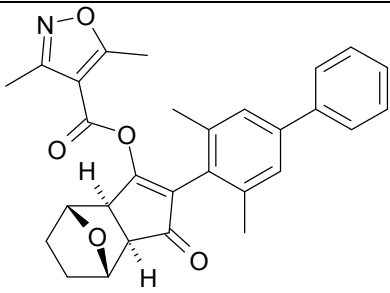
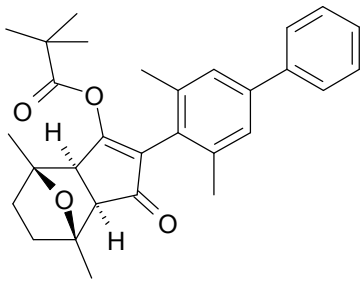
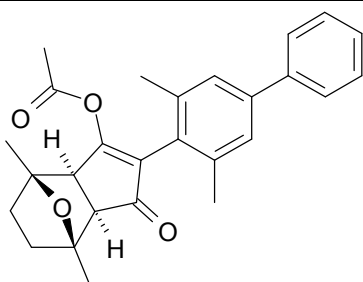
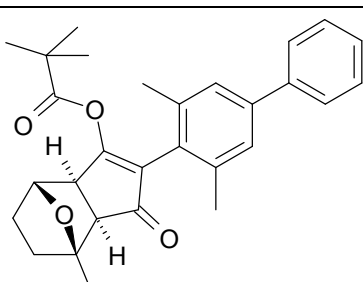
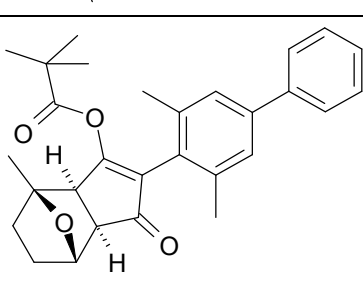
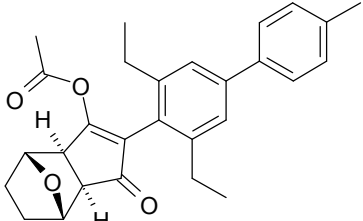
5 A una solución de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(3,5-dimetilbifenil-4-il)-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano-3,5-diona (80 mg, 0.23 mmol) en diclorometano (5 ml) y trietilamina (140  $\mu$ l, 1 mmol), se añade cloruro de pivaloilo (124  $\mu$ l, 1 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añade gel de sílice a la mezcla de reacción cruda, se evapora el disolvente a presión reducida y se purifica el residuo mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,2-dimetilpropionato de (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(3,5-dimetilbifenil-4-il)-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano-3-en-3-ilo.

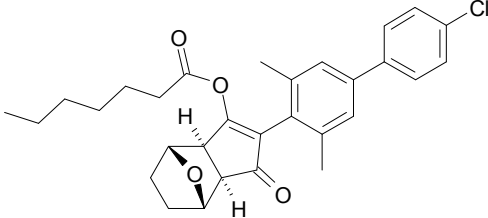
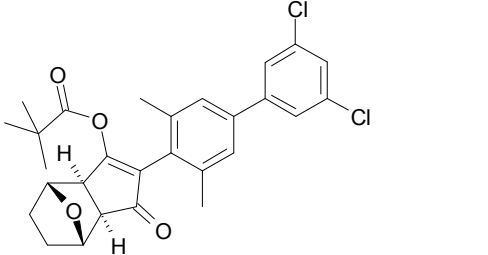
10 <sup>1</sup>H RMN (400MHz)  $\delta_H$  7.62 (2H, d). 7.46 (t, 2H). 7.37 (1H, t). 7.32 (1H, s). 7.30 (1H, s). 4.82 (1H, d). 4.64 (1H, d). 3.53 (1H, d). 2.87 (1H, d). 2.25 (3H, s). 2.19 (3H, s). 2.00-1.86 (2H, m). 1.73-1.63 (2H, m). 1.16 (9H, s).

Los compuestos adicionales de la siguiente Tabla P1 se preparan mediante métodos similares empleando los materiales de partida adecuados.

15 Tabla P1

Número de compuesto	Estructura	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique de otro modo) u otros datos físicos
P1		$\delta_H$ 7.62 (2H, d), 7.46 (t, 2H), 7.37 (1H, t), 7.32 (1H, s), 7.30 (1H, s), 4.82 (1H, d), 4.64 (1H, d), 3.53 (1H, d), 2.87 (1H, d), 2.25 (3H, s), 2.19 (3H, s), 2.00-1.86 (2H, m), 1.73-1.63 (2H, m), 1.16 (9H, s).
P2		$\delta_H$ 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.77 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.52 (1H, d), 2.82 (1H, d), 2.63 (1H, sept.), 2.20 (3H, s), 2.14 (3H, s), 1.95-1.81 (2H, m), 1.67-1.58 (2H, m), 1.13 (3H, d), 1.06 (3H, d).
P3		$\delta_H$ 7.57 (2H, d), 7.42 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.28 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.76 (1H, d), 4.61 (1H, d), 3.58 (1H, d), 2.82 (1H, d), 2.20 (3H, s), 2.17 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.95-1.81 (2H, m), 1.67-1.58 (2H, m).

P4		$\delta_{\text{H}}$ 7.55 (2H, d), 7.42 (2H, t), 7.33 (1H, t), 7.29 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.81 (1H, d), 4.67 (1H, d), 3.81 (1H, d), 2.87 (1H, d), 2.36 (3H, s), 2.22 (3H, s), 2.20 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.99-1.84 (2H, m), 1.77-1.62 (1H, m).
P5		$\delta_{\text{H}}$ 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 3.48 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.12 (3H, s), 1.84-1.67 (4H, m), 1.57 (6H, d), 1.06 (9H, s).
P6		$\delta_{\text{H}}$ 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.29 (1H, s), 7.27 (1H, s), 3.63 (1H, d), 2.79 (1H, d), 2.23 (3H, s), 2.15 (3H, s), 2.13 (3H, s), 1.85-1.69 (4H, m), 1.57 (6H, d).
P7		$\delta_{\text{H}}$ 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.49 (1H, d), 3.58 (1H, d), 2.70 (1H, d), 2.21 (3H, s), 2.14 (3H, s), 2.03-1.97 (1H, m), 1.72-1.61 (3H, m), 1.58 (3H, s), 1.11 (9H, s).
P8		$\delta_{\text{H}}$ 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.72 (1H, d), 3.38 (1H, d), 2.94 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.12 (3H, s), 1.80-1.61 (4H, m), 1.60 (3H, s), 1.07 (9H, s).
P9		$\delta_{\text{H}}$ 7.47 (2H, d), 7.30 (2H, dd), 7.20 (2H, d), 4.70 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.60 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.39-2.49 (4H, m), 2.37 (3H, s), 2.17 (3H, s), 1.90-1.84 (2H, m), 1.67-1.60 (2H, m), 1.15-1.08 (6H, m).

P10		$\delta_H$ 7.54 (2H, d), 7.42 (2H, d), 7.28 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.80 (1H, d), 4.65 (1H, d), 3.56 (1H, d), 2.85 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.19 (3H, s), 1.99-1.85 (2H, m), 1.72-1.54 (4H, m), 1.40-1.22 (5H, m), 0.94-0.84 (4H, m).
P11		$\delta_H$ 7.50 (1H, d), 7.40 (1H, s), 7.30 (1H, d), 7.20 (2H, d), 4.80 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.50 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.20 (3H, s), 2.10 (3H, s), 1.85 (2H, m), 1.60 (2H, m), 1.10 (9H, s).

Ejemplos biológicos:

5 Se sembraron plantas monocotiledóneas y dicotiledóneas de prueba en suelo estándar en macetas. Tras el cultivo durante un día (preemergencia) o después de 10 días del cultivo (posemurgencia) en condiciones controladas en un invernadero, las plantas se pulverizaron con una solución pulverizadora acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en 0.6 ml de acetona y 45 ml de solución de formulación que contenía un 10.6% de Emulsogen EL (Número de registro 61791-12-6), un 42.2% de *N*-metilpirrolidona, un 42.2% de éter monometílico del dipropilenglicol (Número de registro 34590-94-8) y un 0.2% de X-77 (Número de registro 11097-66-8). A continuación, las plantas de prueba se cultivaron en un invernadero en condiciones óptimas hasta que, 15 días después para la posemurgencia y 20 días para la preemergencia, se evaluó la prueba (100 = daños totales en la planta; 0 = sin daños en la planta).

Plantas de prueba:

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

15

Actividad preemergencia

Número de compuesto	Tasa g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	250	70	40	50	80	70	90
T3	250	70	80	80	100	100	100
T4	250	60	50	60	100	100	100
T6	250	50	0	70	100	80	100
T7	250	90	40	40	100	100	100
T8	250	90	50	80	100	100	100
T9	250	70	50	80	50	60	100
T10	250	70	70	80	100	100	100
T11	250	70	60	80	100	90	100
T12	250	70	20	60	100	100	90
T13	250	40	20	30	80	80	70
T14	250	10	20	40	100	90	90
T15	250	20	10	20	80	90	100
T17	250	0	0	20	80	90	90
T18	250	50	20	80	90	100	90
T19	250	70	70	60	90	100	90
T21	250	50	50	60	100	90	100
T23	250	40	60	70	100	100	100
T24	250	10	30	30	100	100	100
T26	250	0	0	0	70	70	70
T27	250	0	30	30	40	40	60
T28	250	0	30	40	20	30	0
T29	250	10	0	30	50	40	0
T31	250	0	50	20	10	30	60



Número de compuesto	Tasa g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T32	250	30	0	60	100	30	70
T33	250	20	0	50	80	70	70
T37	250	20	30	50	80	100	80
T38	250	0	30	50	90	30	100
T40	250	10	10	0	70	100	50
P1	250	100	70	100	90	100	100
P2	250	100	70	90	100	100	80
P3	250	100	60	100	100	100	80
P4	250	100	50	90	100	100	100
P5	250	100	0	70	100	100	70
P6	250	80	30	70	100	100	100
P7	250	100	90	100	100	100	90
P8	250	100	90	100	100	100	90
P9	250	50	60	70	60	40	100

Actividad posemergencia

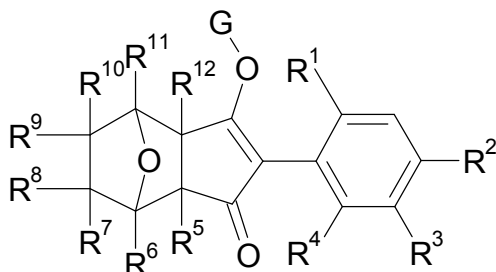
Número de compuesto	Tasa g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	125	100	100	80	100	100	100
T3	125	100	90	80	90	90	90
T4	125	80	60	80	100	100	100
T6	125	80	30	50	60	30	70
T7	125	70	60	60	90	80	100
T8	125	100	90	70	100	100	100
T9	125	80	20	80	70	80	100
T10	125	90	90	90	100	100	100
T11	125	100	90	50	100	90	100
T12	125	100	100	80	100	100	100
T13	125	50	30	40	80	10	100
T14	125	90	80	30	100	100	100
T15	125	100	90	40	100	100	100
T17	125	90	90	40	100	100	100
T18	125	100	100	70	100	100	100
T19	125	100	100	90	100	100	100
T21	125	80	80	40	90	100	100
T23	125	100	100	70	90	90	100
T24	125	90	90	60	100	100	100
T26	125	30	20	30	100	90	90
T27	125	70	40	70	70	60	70
T28	125	90	90	50	100	70	100
T29	125	90	90	50	100	100	100
T31	125	90	80	40	100	100	100
T32	125	70	70	60	70	70	100
T33	125	100	100	80	100	100	100
T37	125	90	100	70	100	100	100
T38	125	100	90	50	80	100	100
T40	125	60	40	30	80	100	100
P1	125	100	50	90	80	80	100
P2	125	100	80	90	100	90	100
P3	125	100	80	100	90	80	100
P4	125	100	90	90	80	80	100
P5	125	70	20	40	90	100	100

Número de compuesto	Tasa g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
P6	125	70	50	60	100	90	100
P7	125	100	100	80	100	100	100
P8	125	100	100	80	100	100	100
P9	125	80	80	80	90	100	100

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I

5



(I),

donde

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

15  $R^2$  y  $R^3$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , haloalquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$ , alqueniloxi  $C_3-C_6$ , haloalqueniloxi  $C_3-C_6$ , alquiniloxi  $C_3-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alquiltio  $C_1-C_6$ , alquilsulfonilo  $C_1-C_6$ , alquilsulfonilo  $C_1-C_6$ , alcoxisulfonilo  $C_1-C_6$ , haloalcoxisulfonilo  $C_1-C_6$ , ciano, nitro, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, donde al menos uno de los grupos  $R^2$  y  $R^3$  es arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido;

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

$R^5$  y  $R^{12}$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , alquiltio  $C_1-C_3$ , halógeno o (alcoxi  $C_1-C_6$ )carbonilo; o

25  $R^5$  y  $R^{12}$  se unen juntos para formar un anillo carbocíclico de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno o azufre; y

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

y donde:

30

$R^6$  y  $R^{11}$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, formilo, ciano o nitro; o

$R^6$  y  $R^{11}$  son, independientemente el uno del otro, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  o cicloalquenilo  $C_3-C_7$ ; o metilo sustituido con alcoxi  $C_1-C_3$ ; o

35  $R^6$  y  $R^{11}$  son, independientemente el uno del otro, un grupo  $COR^{13}$ ,  $CO_2R^{14}$  o  $CONR^{15}R^{16}$ ,  $CR^{17}=NOR^{18}$ ,  $CR^{19}=NNR^{20}R^{21}$ ,  $NHR^{22}$ ,  $NR^{22}R^{23}$  u  $OR^{24}$ ; donde

$R^{13}$  es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  o cicloalquenilo  $C_3-C_7$ ;

40  $R^{14}$  es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_3-C_6$ , alquinilo  $C_3-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  o cicloalquenilo  $C_3-C_7$ ; y

$R^{15}$  es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_3-C_6$ , alquinilo  $C_3-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  o cicloalquenilo  $C_3-C_7$ ; y

45  $R^{16}$  es fenilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_3-C_6$ , alquinilo  $C_3-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalquenilo  $C_3-C_7$ , alquilsulfonilo  $C_1-C_6$ , amino, alquilamino  $C_1-C_6$  o di(alquil  $C_1-C_6$ )amino; o

$R^{15}$  y  $R^{16}$  se unen para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y

$R^{17}$  y  $R^{19}$  son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_3$  o cicloalquilo  $C_3-C_6$ ;

50  $R^{18}$ ,  $R^{20}$  y  $R^{21}$  son, independientemente los unos de los otros, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_3-C_6$ , alquinilo  $C_3-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ , (alquil  $C_1-C_6$ )carbonilo, (alcoxi  $C_1-C_6$ )carbonilo, (alquil  $C_1-C_6$ )tiocarbonilo, aminocarbonilo, (alquil  $C_1-C_6$ )aminocarbonilo o di(alquil  $C_1-C_6$ )aminocarbonilo; y

55  $R^{22}$  es fenilcarbonilo, fenoxicarbonilo, fenilaminocarbonilo, feniltiocarbonilo, fenilsulfonilo, heteroarilcarbonilo, heteroariloxicarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroariltiocarbonilo o heteroarilsulfonilo, donde todos estos

sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; y

R<sup>23</sup> es fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o

R<sup>22</sup> y R<sup>23</sup> se unen para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y

R<sup>24</sup> es fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, aminocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sililo;

y donde:

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son, independientemente los unos de los otros, hidrógeno, halógeno, hidroxilo, formilo, amino, ciano o nitro; o

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son, independientemente los unos de los otros, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquenilo C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>, tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sililo o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); o

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son, independientemente los unos de los otros, un grupo COR<sup>13A</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>14A</sup> o CONR<sup>15A</sup>R<sup>16A</sup>, CR<sup>17A</sup>=NOR<sup>18A</sup>, CR<sup>19A</sup>=NNR<sup>20A</sup>R<sup>21A</sup>, NR<sup>22A</sup>R<sup>23A</sup> u OR<sup>24A</sup>, donde

R<sup>13A</sup> es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>;

R<sup>14A</sup> es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>; y

R<sup>15A</sup> es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>; y

R<sup>16A</sup> es fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino; o

R<sup>15A</sup> y R<sup>16A</sup> se unen para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y

R<sup>17A</sup> y R<sup>19A</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>18A</sup>, R<sup>20A</sup> y R<sup>21A</sup> son, independientemente los unos de los otros, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo; y

R<sup>22A</sup> y R<sup>23A</sup> son, independientemente el uno del otro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o heteroarilo; o

R<sup>22A</sup> y R<sup>23A</sup> se unen para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y

R<sup>24A</sup> es fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tiocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sililo;

o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> forman juntos una unidad =O, o forman una unidad =CR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, o forman una unidad =NR<sup>27</sup>, o forman junto con el átomo de carbono al cual están unidos un anillo de 3-8 miembros, que contiene opcionalmente un heteroátomo

seleccionado entre O, S y N, y opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno; fenilo; fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, aminocarbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, halógeno, ciano o con nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, halógeno, ciano o con nitro; donde

R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, ciano o nitro; o

R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> son, independientemente el uno del otro, fenilo, heteroarilo o heterociclilo de 3-7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, *N*-fenil-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, *N*-fenil(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, *N*-heteroaril-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo, *N*-heteroaril(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>; o

R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> se unen juntos para formar un anillo de 5-8 miembros que contiene opcionalmente un heteroátomo seleccionado entre O, S y N y opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; y

R<sup>27</sup> es nitro o ciano; o

R<sup>27</sup> es fenoxi, fenilamino, heteroariloxi o heteroarilamino, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos; o alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquiniloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, *N*-fenil-*N*-(alquil





5 C<sub>8</sub>)aminoxi(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (dialquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)aminocarbonil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) carbonilamino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), *N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)carbonil-*N*-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), (trialquil C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)silil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), fenil(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), heteroaril(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), fenoxi(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), heteroariloxi(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro), haloalqueno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>; fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno o con nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halógeno, ciano o con nitro;

15 y donde:

«arilo» se refiere a fenilo o naftilo; y  
 «heteroarilo» se refiere a un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo y que está constituido por un único anillo o por dos anillos fusionados.

25 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>1</sup> es metilo, etilo, vinilo, etinilo, ciclopropilo, difluorometoxi o trifluorometoxi.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

30 4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, fluoro, cloro, bromo o ciano, heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, fluoro, cloro, bromo o ciano.

35 5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, donde:  
 R<sup>2</sup> es hidrógeno; y R<sup>3</sup> es fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, fluoro, cloro, bromo o ciano;  
 o R<sup>2</sup> es fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, fluoro, cloro, bromo o ciano; y R<sup>3</sup> es hidrógeno.

40 6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, donde todo grupo fenilo en R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> está sustituido con fluoro, cloro o bromo en la posición 4.

7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>4</sup> es hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o etinilo.

45 8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>5</sup> y R<sup>12</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

50 9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, metilo o metilo sustituido con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

10. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

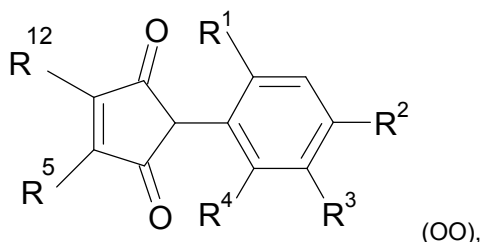
55 11. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> forman juntos una unidad =O o =NR<sup>27</sup>, donde R<sup>27</sup> es alcoxi C<sub>1</sub>-3.

12. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> forman juntos un enlace.

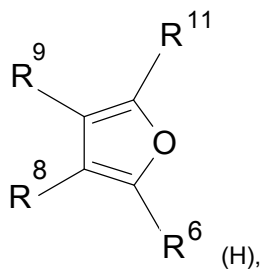
60 13. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde G denota hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalinotérreo, o un grupo protector según se define en la reivindicación 1.

14. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde, cuando G es un grupo protector, entonces G es un grupo -C(X<sup>a</sup>)-R<sup>a</sup> o -C(X<sup>b</sup>)-X<sup>c</sup>-R<sup>b</sup>, donde los significados de X<sup>a</sup>, R<sup>a</sup>, X<sup>b</sup>, X<sup>c</sup> y R<sup>b</sup> son como se definen en la reivindicación 1.

65 15. Un proceso para preparar un compuesto de fórmula I según se define en la reivindicación 1, donde G es H y R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> forman un enlace, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (OO)



donde R<sup>1</sup>-R<sup>5</sup> y R<sup>12</sup> son como se definen en la reivindicación 1, con un compuesto de fórmula (H)



donde R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>11</sup> son como se definen en la reivindicación 1, en presencia o ausencia de un ácido de Lewis como catalizador y en presencia o ausencia de un disolvente.

10

16. Una composición herbicida, que, además de comprender adyuvantes de formulación, comprende una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula I según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

15

17. Una composición de acuerdo con la reivindicación 16, que, además de comprender el compuesto de fórmula I, comprende un herbicida adicional como componente de la mezcla y, opcionalmente, un protector.

20

18. Un método para controlar gramíneas y malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula I según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, o de una composición que comprende tal compuesto, a las plantas o al emplazamiento de estas.

19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, que comprende aplicar una cantidad eficaz como herbicida de una composición que comprende el compuesto a las plantas o al emplazamiento de estas, y donde los cultivos de plantas útiles son trigo, cebada, arroz, maíz, colza, remolacha azucarera, caña de azúcar, soja, algodón, girasol o cacahuete.