

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 189**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 43/54</b>	(2006.01)	<b>G02B 7/02</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/90</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/40</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/58</b>	(2006.01)		
<b>C07D 403/04</b>	(2006.01)		
<b>C07D 409/14</b>	(2006.01)		
<b>C07D 401/14</b>	(2006.01)		
<b>C07D 401/04</b>	(2006.01)		
<b>C07C 409/14</b>	(2006.01)		
<b>C07D 403/14</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2013 PCT/EP2013/066392**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15018431**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2013 E 13745413 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 3030081**

54 Título: **Pirazolilpirrolinonas y su uso como herbicidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.11.2017**

73 Titular/es:  
**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (50.0%)  
Schwarzwaldallee 215  
4058 Basel, CH y  
SYNGENTA LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:  
**CLOUGH, JOHN MARTIN;  
BOEHMER, JUTTA ELISABETH;  
PHADTE, MANGALA;  
SONAWANE, RAVINDRA;  
LONGSTAFF, ADRIAN;  
MORRIS, JAMES ALAN;  
DESSON, TIMOTHY ROBERT;  
HOTSON, MATTHEW BRIAN;  
RUSSELL, SALLY;  
LING, KENNETH;  
BARNETT, SUSAN PATRICIA;  
BACON, DAVID PHILIP;  
MOSELEY, DONN WARWICK;  
MOUND, WILLIAM RODERICK y  
DOWLING, ALAN JOHN**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 642 189 T3

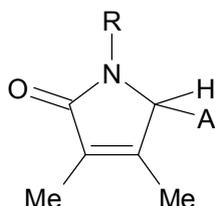
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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**

Pirazolilpirrolinonas y su uso como herbicidas

5 La presente invención se refiere a ciertos derivados de pirrolona sustituidos, a procesos para su preparación, composiciones herbicidas que los comprenden y su uso en el control de plantas o la inhibición del crecimiento vegetal.

Se describen pirrolonas herbicidas de fórmula



donde A es hidroxilo, halógeno u OAcilo; y R es un grupo arilo, aralquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, en la solicitud de patente suiza CH633678.

10 Sigue existiendo un problema que consiste en proporcionar pirrolonas herbicidas alternativas.

Otro problema que sigue existiendo consiste en proporcionar compuestos herbicidas con una potencia mejorada en comparación con los compuestos conocidos.

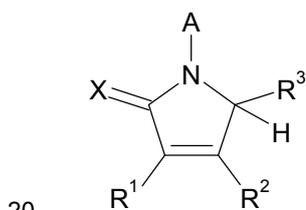
Otro problema que sigue existiendo consiste en proporcionar compuestos herbicidas con un espectro de acción mejorado en comparación con los compuestos conocidos.

15 Otro problema que sigue existiendo consiste en proporcionar compuestos herbicidas con una selectividad mejorada en comparación con los compuestos conocidos.

La presente invención hace frente a estos y otros problemas de la técnica.

**Compendio de la invención**

En un primer aspecto, la invención proporciona compuestos herbicidas de fórmula (I)

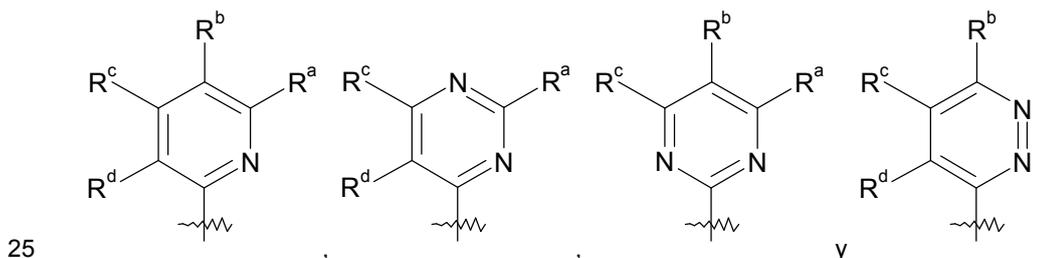


(I)

donde

X se selecciona entre S y O;

A se selecciona entre



R<sup>6</sup> se selecciona entre hidrógeno y halógeno;

R<sup>b</sup> se selecciona entre hidrógeno, formilo, hidroxilo, halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cianocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-

5  $C_6$ ), (alcoxi  $C_1-C_6$ )(alcoxi  $C_1-C_6$ ), (alquiltio  $C_1-C_6$ )(alquilo  $C_1-C_6$ ), cianoalcoxi  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , cianoalqueno  $C_2-C_6$ , cianoalqueno  $C_2-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , haloalqueno  $C_2-C_6$ , haloalqueno  $C_2-C_6$ , haloalqueno  $C_2-C_6$ , (alcoxi  $C_1-C_6$ )(alqueno  $C_2-C_6$ ), (alcoxi  $C_1-C_6$ )(alqueno  $C_2-C_6$ ), alquilsulfino  $C_1-C_6$ , alquilsulfino  $C_1-C_6$ , haloalquiltio  $C_1-C_6$ , haloalquilsulfino  $C_1-C_6$ , haloalquilsulfino  $C_1-C_6$ , alquilsulfino  $C_1-C_6$ , (alquilo  $C_1-C_6$ )carbonilo, (haloalquilo  $C_1-C_6$ )carbonilo, un grupo  $R^{10}O(O)C-$ , (alqueno  $C_2-C_6$ )carbonilo, (alquilo  $C_2-C_6$ )carbonilo, (haloalqueno  $C_2-C_6$ )carbonilo, (haloalquilo  $C_2-C_6$ )carbonilo, (alcoxi  $C_1-C_6$ )carbonilo, (alqueno  $C_1-C_6$ )oxycarbonilo, (alquilo  $C_1-C_6$ )oxycarbonilo, (haloalcoxi  $C_1-C_6$ )carbonilo, tri(alquilo  $C_1-C_6$ )silil(alqueno  $C_2-C_6$ ), un grupo  $R^5R^6N-$ , un grupo  $R^5C(O)N(R^6)-$ , un grupo  $R^5S(O_2)N(R^6)-$ , un grupo  $R^5R^6NC(O)-$ , un grupo  $R^5R^6NC(O)O-$ , un grupo  $R^5R^6NSO_2-$ , un grupo arilo  $C_6-C_{10}$  opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$ , un grupo heteroarilo  $C_5-C_{10}$  opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$ ; un grupo arilo  $C_6-C_{10}$  opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$ ; un grupo arilo  $C_6-C_{10}$  opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$ , un grupo bencilo  $C_6-C_{10}$  opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$ , un grupo bencilo  $C_6-C_{10}$  opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$  y un grupo heterociclilo  $C_3-C_6$  opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independiente entre alquilo  $C_1-C_4$ ; o  $R^b$  y  $R^c$  junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituidos con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo  $C_1-C_6$ ;

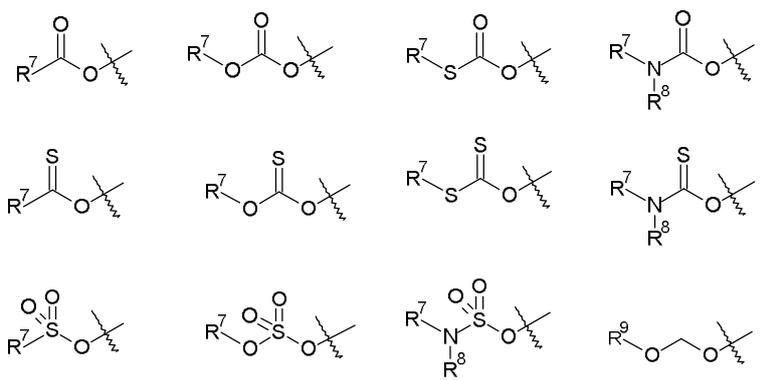
25  $R^c$  se selecciona entre hidrógeno, formilo, halógeno, ciano, alquilo  $C_1-C_6$ , cianoalquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , cianoalquilo  $C_3-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , cianoalcoxi  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , cianoalqueno  $C_2-C_6$ , cianoalqueno  $C_2-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , (alcoxi  $C_1-C_6$ )(alquilo  $C_1-C_6$ ), alqueno  $C_2-C_6$ , haloalqueno  $C_2-C_6$ , haloalqueno  $C_2-C_6$ , haloalqueno  $C_2-C_6$ , (alquiltio  $C_1-C_6$ )(alquilo  $C_1-C_6$ ), haloalquiltio  $C_1-C_6$ , alquiltio  $C_1-C_6$ , alquilsulfino  $C_1-C_6$ , alquilsulfino  $C_1-C_6$ , haloalquiltio  $C_1-C_6$ , haloalquilsulfino  $C_1-C_6$ , haloalquilsulfino  $C_1-C_6$ , (alquilo  $C_1-C_6$ )carbonilo, (haloalquilo  $C_1-C_6$ )carbonilo, (alcoxi  $C_1-C_6$ )carbonilo(alquilo  $C_1-C_6$ ), un grupo  $R^5R^6N-$  y, cuando  $R^b$  no sea hidrógeno, nitro; o  $R^b$  y  $R^c$  junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo  $C_1-C_6$ ;

$R^d$  se selecciona entre hidrógeno, ciano y halógeno;

$R^1$  se selecciona entre cloro, bromo y alcoxi  $C_1-C_3$ ;

35  $R^2$  se selecciona entre alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_3$ ;

$R^3$  se selecciona entre halógeno, hidroxilo o cualquiera de los siguientes grupos



40  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , cianoalquilo  $C_1-C_6$ , cianoalquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$  y alqueno  $C_2-C_6$ , o  $R^5$  y  $R^6$  junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo  $C_1-C_6$ ;

45  $R^7$  y  $R^8$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , heteroarilo de 5 a 10 miembros que puede ser mono- o bicíclico que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre N, O y S, opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$  y alcoxi  $C_1-C_3$ ; arilo  $C_6-C_{10}$

5 opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo de 3-6 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>9</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o bencilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

R<sup>10</sup> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

o un N-óxido o sal de estos.

10 En un segundo aspecto, la invención proporciona composiciones herbicidas que comprenden un compuesto de la invención junto con al menos un adyuvante o diluyente aceptable en agricultura.

En un tercer aspecto, la invención proporciona el uso de un compuesto o una composición de la invención para emplear como herbicida.

15 En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar a dichas malezas o al emplazamiento de dichas malezas, o a dichas plantas de cultivo útiles, un compuesto o una composición de la invención.

En un quinto aspecto, la invención se refiere a procesos útiles en la preparación de compuestos de la invención.

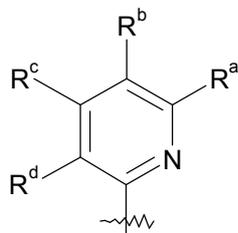
En un sexto aspecto, la invención se refiere a intermedios útiles en la preparación de compuestos de la invención.

#### Descripción detallada

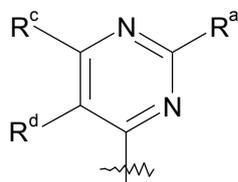
20 En realizaciones particularmente preferidas de la invención, los grupos preferidos para X, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup>, en cualquiera de sus combinaciones, son los que se exponen a continuación.

Preferentemente, X es O.

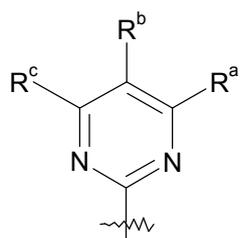
En una realización, A es



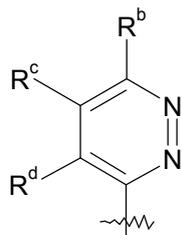
En otra realización, A es



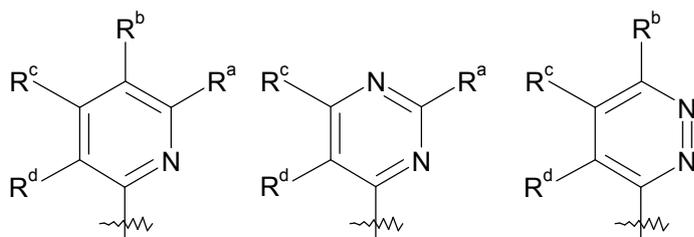
En otra realización, A es



En otra realización, A es

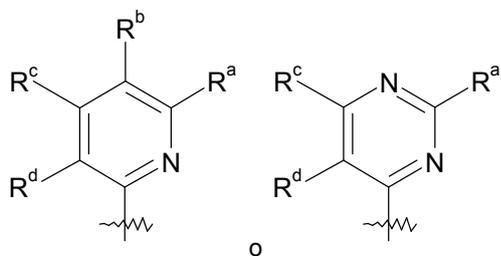


En una realización preferida, A es



5

En una realización más preferida, A es



En una realización preferida, A es 5-[2-etoxivinil]-4-(trifluorometil)piridin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 5-(1,2-dimetilprop-1-enil)-4-(trifluorometil)piridin-2-ilo.

10 En una realización preferida, A es 3-fluoro-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 5-(2-metilprop-1-enil)-4-(trifluorometil)piridin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 5-[prop-1-enil]-4-(trifluorometil)piridin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 5-metilsulfanilpiridin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 5-bromo-4-metilpiridin-2-ilo.

15 En una realización preferida, A es 6-cloro-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 4-metilpiridin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 5-metilpiridin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 4-metilsulfinilpiridin-2-ilo.

- En una realización preferida, A es 5-metoxipiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-bromo-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-cloropiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-metoxipiridin-2-ilo.
- 5 En una realización preferida, A es 5-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-trifluorometoxipiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-cianopiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-fluoropiridin-2-ilo.
- 10 En una realización preferida, A es 4-cloropiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4,5-dicloropiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-bromopiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-fluoropiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-cloro-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- 15 En una realización preferida, A es 5-metoxi-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-ciano-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-metil-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-vinil-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-(1-propen-1-il)-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- 20 En una realización preferida, A es 4-(2-fluoroetil)piridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-(2,2-difluoroetil)piridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-(2,2-difluorometil)piridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-(2-fluoro-2-metiletil)piridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-(1-fluoroetil)piridin-2-ilo.
- 25 En una realización preferida, A es 4-(1,1-difluoroetil)piridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-(1,1-difluorometil)piridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-(1-fluoro-1-metiletil)piridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-bromo-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-metoxicarbonil-4-trifluorometilpiridin-2-ilo.
- 30 En una realización preferida, A es 5-isopropoxicarbonil-4-isopropilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-*tert*-butilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-metilsulfinilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4,5-bistrifluorometilpiridin-2-ilo.
- En una realización preferida, A es 4-acetil-2-piridilo.
- 35 En una realización preferida, A es 5-*tert*-butoxicarbonil-4-(trifluorometil)-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-(*tert*-butilcarbamoil)-4-(trifluorometil)-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-isopropoxicarbonil-4-(trifluorometil)-2-piridilo.

- En una realización preferida, A es 4-[cloro(difluoro)metil]-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 4-(1-ciano-1-metiletil)-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 4-cloro-5-etoxicarbonil-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-(*tert*-butilcarbamoil)-4-isopropil-2-piridilo.
- 5 En una realización preferida, A es 4-(trifluorometoxi)-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-[metoxi(metil)carbamoil]-4-(trifluorometil)-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-(*tert*-butilcarbamoil)-4-cloro-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-(*tert*-butilcarbamoil)-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-[(1-ciano-1-metiletil)carbamoil]-2-piridilo.
- 10 En una realización preferida, A es 5-(2,2-dimetilpropanoilamino)-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-[2,2-dimetilpropanoil(metil)amino]-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-[(1-ciano-1-metiletil)carbamoil]-4-isopropil-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 5-(*tert*-butilcarbamoil)-4-metil-2-piridilo.
- En una realización preferida, A es 6-cloropiridazin-3-ilo.
- 15 En una realización preferida, A es 5-metil-6-metoxipiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-metoxipiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-trifluorometilpiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-metilpiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-fenilpiridazin-3-ilo.
- 20 En una realización preferida, A es 6-cloro-5-*tert*-butilpiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-cloro-5-isopropilpiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-cloro-5-(1-fluoro-1-metiletil)piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-cloro-5-(1,1-difluoroetil)piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-cloro-5-etilpiridazin-3-ilo.
- 25 En una realización preferida, A es 6-(*tert*-butilcarbamoil)piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-[(1-ciano-1-metiletil)carbamoil]piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-cloro-5-(trifluorometil)piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-cloro-5-(1-fluoroetil)piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-(1-fluoro-1-metiletil)-6-prop-1-inilpiridazin-3-ilo.
- 30 En una realización preferida, A es 6-(1-etoxivinil)-5-(1-fluoro-1-metiletil)piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-ciano-5-(1-fluoro-1-metiletil)piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-(1-fluoro-1-metiletil)-6-metilpiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-(1,1-difluoroetil)-6-metoxipiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-(1,1-difluoroetil)-6-prop-1-inilpiridazin-3-ilo.
- 35 En una realización preferida, A es 5-(1,1-difluoroetil)-6-(1-etoxivinil)piridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 5-(1,1-difluoroetil)-6-metilpiridazin-3-ilo.
- En una realización preferida, A es 6-ciano-5-(1,1-difluoroetil)piridazin-3-ilo.

En una realización preferida, A es 6-cloro-5-(difluorometil)piridazin-3-ilo.

En una realización preferida, A es 6-(1,1-dimetilprop-2-ylcarbamoyl)piridazin-3-ilo.

En una realización preferida, A es 6-trifluorometilpirimidin-4-ilo.

En una realización preferida, A es 6-*tert*-butilpirimidin-4-ilo.

5 En una realización preferida, A es 6-ciclopropilpirimidin-4-ilo.

En una realización preferida, A es 6-isopropoxipirimidin-4-ilo.

En una realización preferida, A es 6-(1-ciano-1-metiletil)pirimidin-4-ilo.

En una realización preferida, A es 6-(1,1-difluoroetil)pirimidin-4-ilo.

En una realización preferida, A es 6-(1-cianociclopropil)pirimidin-4-ilo.

10 En una realización preferida, A es 6-isopropilpirimidin-4-ilo.

En una realización preferida, A es 6-(1-fluoro-1-metiletil)pirimidin-4-ilo.

En una realización preferida, A es 4-*tert*-butilpirimidin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 4-trifluorometilpirimidin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 4-(1-ciano-1-metiletil)pirimidin-2-ilo.

15 En una realización preferida, A es 4-*tert*-butil-5-cianopirimidin-2-ilo.

En una realización preferida, A es 5-etoxicarbonil-4-(trifluorometil)pirimidin-2-ilo.

Preferentemente, R<sup>a</sup> se selecciona entre hidrógeno y flúor, aún más preferentemente, R<sup>a</sup> es hidrógeno.

Preferentemente, R<sup>b</sup> se selecciona entre hidrógeno, formilo, hidroxilo, halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 20 cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cianocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), cianoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo  
 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquiniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,  
 haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-  
 25 C<sub>6</sub>)(alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alquilsulfínilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilsulfínilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 haloalquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfoniloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, un grupo  
 R<sup>10</sup>O(O)C-, (alquenil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquinil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (haloalquenil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (haloalquinil C<sub>2</sub>-  
 30 C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboniloxi, (alquenil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)oxycarboniloxi, (alquinil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)oxycarboniloxi, (haloalcoxi C<sub>1</sub>-  
 C<sub>6</sub>)carboniloxi, tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silil(alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>N-, un grupo R<sup>5</sup>C(O)N(R<sup>6</sup>)-, un grupo  
 R<sup>5</sup>S(O<sub>2</sub>)N(R<sup>6</sup>)-, un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>NC(O)-, un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>NSO<sub>2</sub>-, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>  
 35 opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano,  
 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente  
 sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi  
 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; un grupo ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos  
 40 seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y  
 haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo bencilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados  
 independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un  
 grupo benciloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre  
 halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y un grupo heterociclilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>  
 45 opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independiente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> junto con  
 los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6  
 50 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N,  
 y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Más preferentemente, R<sup>b</sup> se selecciona entre hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio 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>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,  
 45 alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alquilsulfínilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, un  
 grupo R<sup>10</sup>O(O)C-, un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>NC(O)-, un grupo R<sup>5</sup>C(O)N(R<sup>6</sup>)-, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con  
 de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,  
 haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos  
 seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y  
 haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; un grupo heterociclilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados  
 50 independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Más preferentemente,  $R^b$  se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , cianoalquilo  $C_1-C_4$ , alquenilo  $C_2-C_4$ , un grupo  $R^{10}O(O)C-$ , un grupo  $R^5R^6NC(O)-$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_4$ .

Incluso más preferentemente,  $R^b$  se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_3$ , alquenilo  $C_1-C_4$  o haloalquilo  $C_1-C_4$ .

- 5 Incluso más preferentemente,  $R^b$  se selecciona entre hidrógeno, ciano, bromo, cloro, fluoro, metilo, vinilo, 1-propen-1-ilo, trifluorometilo, trifluorometoxi, metoxi o isopropoxicarbonilo.

Aún más preferentemente,  $R^b$  es hidrógeno, cloro o trifluorometilo.

- 10 Preferentemente,  $R^c$  se selecciona entre hidrógeno, formilo, halógeno, ciano, alquilo  $C_1-C_6$ , cianoalquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , cianocicloalquilo  $C_3-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , cianoalcoxi  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$ , cianoalquenilo  $C_2-C_6$ , cianoalquinilo  $C_2-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , (alcoxi  $C_1-C_6$ )(alquilo  $C_1-C_6$ ), alquinilo  $C_2-C_6$ , haloalquenilo  $C_2-C_6$ , haloalquinilo  $C_2-C_6$ , haloalquenilo  $C_2-C_6$ , (alquiltio  $C_1-C_6$ )(alquilo  $C_1-C_6$ ), haloalquinilo  $C_2-C_6$ , alquiltio  $C_1-C_6$ , alquilsulfino  $C_1-C_6$ , alquilsulfono  $C_1-C_6$ , haloalquiltio  $C_1-C_6$ , haloalquilsulfino  $C_1-C_6$ , haloalquilsulfono  $C_1-C_6$ , (alquil  $C_1-C_6$ )carbonilo, (haloalquil  $C_1-C_6$ )carbonilo, un grupo  $R^5R^6N-$  y, cuando  $R^b$  no sea hidrógeno, nitro; o  $R^b$  y  $R^c$  junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo  $C_1-C_6$ .

- 15 Más preferentemente,  $R^c$  se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_1-C_6$ , (alquil  $C_1-C_6$ )carbonilo, haloalquilo  $C_1-C_6$ , cianoalquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$  o un grupo  $R^5R^6N-$ .

Más preferentemente,  $R^c$  se selecciona entre hidrógeno, ciano, halógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o haloalquilo  $C_1-C_4$ .

Incluso más preferentemente,  $R^c$  se selecciona entre halógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o haloalquilo  $C_1-C_4$ .

Incluso más preferentemente,  $R^c$  se selecciona entre bromo, cloro, fluoro, 1-fluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, difluorometilo, 1-fluoro-1-metiletilo, metilo, isopropilo, *tert*-butilo o trifluorometilo.

- 25 Aún más preferentemente,  $R^c$  es isopropilo, *tert*-butilo o trifluorometilo.

Preferentemente,  $R^d$  se selecciona entre hidrógeno, ciano, fluoro o cloro. Más preferentemente,  $R^d$  se selecciona entre hidrógeno, cloro y fluoro. Aún más preferentemente,  $R^d$  es hidrógeno.

Preferentemente,  $R^1$  es bromo, cloro o metoxi.

Preferentemente,  $R^2$  es metilo, etilo, metoxi o etoxi.

- 30 Preferentemente, (i)  $R^1$  es bromo y  $R^2$  es metilo, (ii)  $R^1$  es bromo y  $R^2$  es metoxi, (iii)  $R^1$  es cloro y  $R^2$  es metilo, (iv)  $R^1$  es metoxi y  $R^2$  es metilo, o (v)  $R^1$  y  $R^2$  son ambos metoxi. Incluso más preferentemente, (i)  $R^1$  es bromo y  $R^2$  es metilo, (ii)  $R^1$  es bromo y  $R^2$  es metoxi, (iii)  $R^1$  es cloro y  $R^2$  es metilo, o (iv)  $R^1$  es metoxi y  $R^2$  es metilo. Aún más preferentemente, (i)  $R^1$  es cloro y  $R^2$  es metilo o (ii)  $R^1$  es metoxi y  $R^2$  es metilo.

- 35 Preferentemente,  $R^3$  es halógeno, hidroxilo o (alquil  $C_1-C_6$ )carbonilo. Más preferentemente,  $R^3$  es hidroxilo o halógeno. Aún más preferentemente,  $R^3$  es hidroxilo.

- 40 Preferentemente,  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$  y alquinilo  $C_2-C_6$ , o  $R^5$  y  $R^6$  junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo de 3-6 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo  $C_1-C_6$ . Más preferentemente,  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  y haloalquilo  $C_1-C_4$ . Aún más preferentemente, cuando tanto  $R^5$  como  $R^6$  están presentes, uno de los grupos  $R^5$  y  $R^6$  se selecciona entre hidrógeno o metilo y el otro es alquilo  $C_1-C_4$ , preferentemente *t*-butilo.

Preferentemente,  $R^{10}$  se selecciona entre alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$  y alquinilo  $C_2-C_6$ .

- 45 En una realización particularmente preferida, X es O; A,  $R^b$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se han descrito anteriormente,  $R^a$  y  $R^d$  son hidrógeno, y  $R^c$  es (i) alquilo  $C_1-C_6$ , (ii) haloalquilo  $C_1-C_6$ , (iii) halógeno o (iv) ciano.

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

- 50 Los compuestos herbicidas de esta invención pueden contener un átomo de carbono asimétrico, y algunos de los

- compuestos de esta invención pueden contener uno o más centros asimétricos y, por lo tanto, pueden producir isómeros ópticos y diastereómeros. Aunque se muestren sin referencia a la estereoquímica, la presente invención incluye tales isómeros ópticos y diastereómeros; así como también los estereoisómeros *R* y *S* enantioméricamente puros, resueltos y racémicos; así como también otras mezclas de los estereoisómeros *R* y *S*, y sus sales farmacéuticamente aceptables. Se reconoce que un isómero óptico, incluidos un diastereoisómero y un enantiómero, o un estereoisómero puede presentar propiedades favorables en comparación con el otro. Por lo tanto, cuando se describe y reclama la invención, si se describe una mezcla racémica, se contempla claramente que se describen y reivindican también ambos isómeros ópticos, incluidos los diastereómeros y enantiómeros, o los estereoisómeros sustancialmente exentos unos de otros.
- 5 El término "alquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática e incluye cadenas lineales y ramificadas, p. ej., de 1 a 6 átomos de carbono tales como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, isopentilo, *neo*-pentilo, *n*-hexilo e isohexilo.
- 10 El término "alqueno", tal como se utiliza en la presente, se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática que contiene al menos un doble enlace, y preferentemente un doble enlace, e incluye cadenas lineales y ramificadas, p. ej., de 2 a 6 átomos de carbono tales como etenilo (vinilo), prop-1-enilo, prop-2-enilo (alilo), isopropenilo, but-1-enilo, but-2-enilo, but-3-enilo, 2-metilpropenilo.
- 15 El término "alquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática que contiene al menos un triple enlace, y preferentemente un triple enlace, e incluye cadenas lineales y ramificadas, p. ej., de 2 a 6 átomos de carbono tales como etinilo, prop-1-inilo, prop-2-inilo (propargilo) but-1-inilo, but-2-inilo y but-3-inilo.
- 20 El término "cicloalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado y cíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono anulares. Algunos ejemplos de grupos cicloalquilo son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.
- 25 El término "alcoxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, *n*-propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi, *t*-butoxi, *n*-pentoxi, isopentoxi, *neo*-pentoxi, *n*-hexiloxi e isohexiloxi.
- El término "alquenoiloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es alqueno tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alquenoiloxi son etenoiloxi, propenoiloxi, isopropenoiloxi, but-1-eniloxi, but-2-eniloxi, but-3-eniloxi, 2-metilpropenoiloxi, etc.
- 30 El término "alquinoiloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es alquino tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alquinoiloxi son etinoiloxi, propinoiloxi, but-1-iniloxi, but-2-iniloxi y but-3-iniloxi.
- El término "alcoxilalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -ROR, donde cada R es independientemente un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.
- 35 El término "alcoxilalqueno", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -ROR', donde R' es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente y R es un grupo alqueno tal como se ha definido anteriormente.
- El término "alcoxilalquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -ROR', donde R' es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente y R es un grupo alquino tal como se ha definido anteriormente.
- 40 El término "cianoalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquilo sustituido con uno o más grupos ciano.
- El término "cianoalqueno", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alqueno sustituido con uno o más grupos ciano.
- El término "cianoalquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquino sustituido con uno o más grupos ciano.
- 45 El término "cianocicloalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo cicloalquilo sustituido con uno o más grupos ciano.
- El término "cianoalcoxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es cianoalquilo tal como se ha definido anteriormente.
- Los términos "halógeno", "haluro" y "halo" se refieren a yodo, bromo, cloro y flúor.
- 50 El término "haloalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado con un átomo halógeno tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos haloalquilo incluyen clorometilo, diclorometilo, triclorometilo,

fluorometilo, difluorometilo y trifluorometilo. Los grupos haloalquilo preferidos son los grupos fluoroalquilo (es decir, grupos haloalquilo que contienen flúor como único halógeno). Los grupos haloalquilo que se prefieren aún más son los grupos perfluoroalquilo, es decir, grupos alquilo en los que todos los átomos de hidrógeno han sido reemplazados con átomos de flúor.

- 5 El término "haloalquenilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquenilo tal como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado con un átomo halógeno tal como se ha definido anteriormente.

10 El término "haloalquinilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado con un átomo halógeno tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalcoxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalqueniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquenilo tal como se ha definido anteriormente.

- 15 El término "haloalquiniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquinilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquiltio", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -SR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los grupos "alquiltio" incluyen, sin carácter limitante, metiltio, etiltio, propiltio, *tert*-butiltio y similares.

- 20 El término "alquiltioalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -RSR, donde cada R es independientemente un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalquiltio", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -SR, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

- 25 El término "alquilsulfinilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquilsulfonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)<sub>2</sub>R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalquilsulfinilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)R, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

- 30 El término "haloalquilsulfonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)<sub>2</sub>R, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquilsulfiniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OS(O)<sub>2</sub>R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

- 35 El término "alquilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -C(O)R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos alquilcarbonilo incluyen etanoílo, propanoílo, *n*-butanoílo, etc.

El término "alquenilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -C(O)R, donde R es un grupo alquenilo tal como se ha definido anteriormente.

- 40 El término "alquinilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -C(O)R, donde R es un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalquilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -C(O)R, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalquenilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -C(O)R, donde R es un grupo haloalquenilo tal como se ha definido anteriormente.

- 45 El término "haloalquinilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -C(O)R, donde R es un grupo haloalquinilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alcoxycarboniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OC(O)OR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alcoxycarboniloxi son metoxycarboniloxi, etoxycarboniloxi, propoxycarboniloxi, but-1-oxycarboniloxi, but-2-oxycarboniloxi y but-3-oxycarboniloxi.

El término "alqueniloxicarboniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}$ , donde R es un grupo alquenilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquiniloxicarboniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}$ , donde R es un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente.

- 5 El término "haloalcoxycarboniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}$ , donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "trialquilsililalquinilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{RSi}(\text{R}')_3$ , donde R es un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente y cada R' se selecciona independientemente entre un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

- 10 El término "formilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ .

Los términos "hidroxi" o "hidroxilo", tal como se utilizan en la presente, se refieren al grupo  $-\text{OH}$ .

El término "nitro", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{NO}_2$ .

El término "ciano", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{CN}$ .

- 15 El término "arilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado de 6 a 10 átomos de carbono con un anillo único (p. ej., fenilo) o múltiples anillos condensados (fusionados), siendo al menos uno de ellos aromático (p. ej., indanilo, naftilo). Los grupos arilo preferidos incluyen fenilo, naftilo y similares. Aún más preferentemente, un grupo arilo es un grupo fenilo.

El término "ariloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{O}$ -arilo, donde el arilo es tal como se ha definido anteriormente. Los grupos ariloxi preferidos incluyen fenoxi, naftiloxi y similares.

- 20 El término "bencilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Los grupos bencilo pueden estar sustituidos en el alquilo conector o en el anillo.

El término "benciloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo  $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Los grupos benciloxi pueden estar sustituidos en el conector o en el anillo.

- 25 El término "heterociclilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un sistema anular no aromático que contiene de 3 a 10 átomos anulares, al menos un heteroátomo anular y que está constituido por un anillo único o dos o más anillos condensados. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se seleccionarán preferentemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Cuando un sistema anular contenga un átomo de azufre, el átomo de azufre podrá estar presente en cualquiera de sus estados de oxidación p. ej.,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}(=\text{O})-$  o  $-\text{S}(=\text{O}_2)-$ . Los ejemplos de tales grupos incluyen pirrolidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, piperidilo, piperazinilo, quinuclidinilo, morfolinilo, junto con sus análogos insaturados o parcialmente insaturados tales como 4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofenilo, cromen-4-onilo, 9H-fluorenilo, 3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-dioxepinilo, 2,3-dihidrobenzofuranilo, piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidroisoxazolilo, tetrahidrofuranilo y morfolinilo.

- 35 El término "heteroarilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un sistema anular que contiene de 5 a 10 átomos anulares, de 1 a 4 heteroátomos anulares y que está constituido por un anillo único aromático o dos o más anillos condensados, siendo al menos uno de ellos aromático. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se seleccionarán preferente e independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Cuando un sistema anular contenga un átomo de azufre, el átomo de azufre podrá estar presente en cualquiera de sus estados de oxidación p. ej.,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}(=\text{O})-$  o  $-\text{S}(=\text{O}_2)-$ . Los ejemplos de tales grupos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Algunos ejemplos de grupos bicíclicos son benzotiofenilo, bencimidazolilo, benzotiadiazolilo, quinolinilo, cinolinilo, quinoxalinilo y pirazolo[1,5-a]pirimidinilo.

- 45 La expresión "anillo saturado", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un sistema anular en el que los átomos anulares están unidos por enlaces sencillos y puede estar constituido por un anillo único o dos o más anillos condensados.

La expresión "anillo parcialmente insaturado", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un sistema anular en el que al menos dos átomos anulares están unidos por enlaces dobles y puede estar constituido por un anillo único o dos o más anillos condensados. Los sistemas anulares parcialmente insaturados no incluyen anillos aromáticos.

- 50 La expresión "opcionalmente sustituido", tal como se utiliza en la presente, quiere decir que el grupo al que hace referencia puede estar sustituido en una o más posiciones con cualquiera o cualquier combinación de los radicales que se enumeran a continuación en la presente. Para la mayoría de los grupos, se reemplazan uno o más átomos de hidrógeno con los radicales enumerados a continuación en la presente. Para los grupos halogenados, por

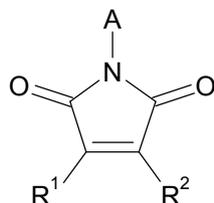
ejemplo, grupos haloalquilo, se reemplazan uno o más átomos halógenos con los radicales enumerados a continuación en la presente.

5 Las sales adecuadas incluyen aquellas derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos, y aquellas derivadas de amoniaco y aminas. Los cationes preferidos incluyen sodio, potasio, magnesio y cationes de amonio de fórmula  $N^+(R^{19}R^{20}R^{21}R^{22})$ , donde  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$  y  $R^{22}$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$  e hidroxialquilo  $C_1$ - $C_6$ . Se pueden preparar sales de los compuestos de fórmula (I) por tratamiento de los compuestos de fórmula (I) con un hidróxido metálico, tal como hidróxido de sodio, o una amina, tal como amoniaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalilamina, 2-butoxiethylamina, morfolina, ciclododecilamina o bencilamina. Las sales amínicas suelen ser las formas preferidas de los compuestos de fórmula (I) ya que son hidrosolubles y se pueden utilizar para preparar composiciones herbicidas con base acuosa deseables.

15 Las sales aceptables se pueden formar a partir de ácidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, ácido acético, propiónico, láctico, cítrico, tartárico, succínico, fumárico, maleico, molónico, mandélico, málico, ftálico, clorhídrico, bromhídrico, fosfórico, nítrico, sulfúrico, metanosulfónico, naftalenosulfónico, bencenosulfónico, toluenosulfónico, camforsulfónico y ácidos aceptables conocidos similares, cuando un compuesto de esta invención contenga un resto básico.

En otro aspecto, la presente invención proporciona intermediarios útiles en la preparación de compuestos de la invención.

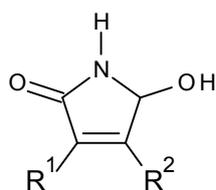
En una realización, se proporcionan intermediarios de fórmula (II)



(II)

20 en donde  $R^1$ ,  $R^2$  y A son como se han definido anteriormente.

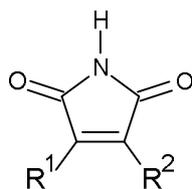
En otra realización, se proporcionan intermediarios de fórmula (III)



(III)

donde  $R^1$  y  $R^2$  son como se han definido anteriormente.

En otra realización, se proporcionan intermediarios de fórmula (IX)



(IX)

25

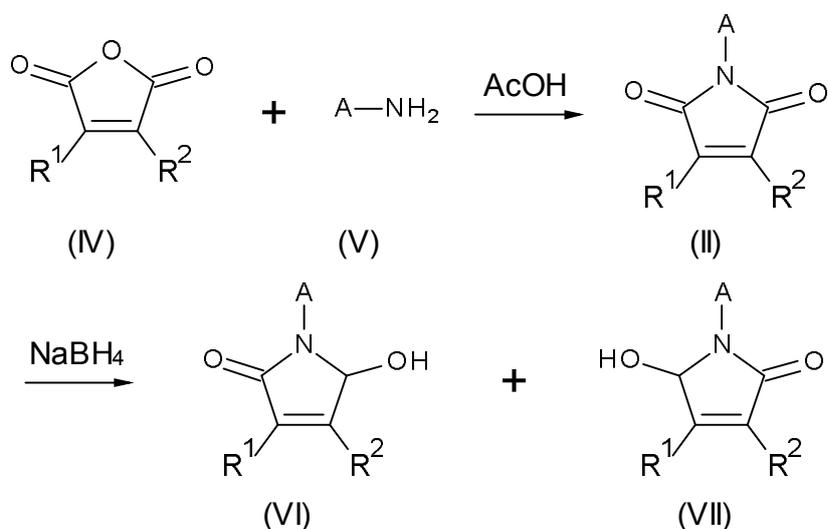
donde  $R^1$  y  $R^2$  son como se han definido anteriormente.

Los compuestos de la invención se pueden preparar mediante técnicas con las que estará familiarizado un experto en el campo de la química orgánica. Los métodos generales para producir compuestos de fórmula (I) se describen a continuación. A menos que se indique lo contrario en el texto, los sustituyentes X, A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  son como se han definido anteriormente en la presente. Los materiales de partida empleados para preparar los

30

compuestos de la invención se pueden adquirir de los proveedores comerciales habituales o se pueden preparar mediante métodos conocidos. Los materiales de partida, así como también los intermedios, se pueden purificar antes de usarlos en el siguiente paso mediante metodologías modernas tales como cromatografía, cristalización, destilación y filtración.

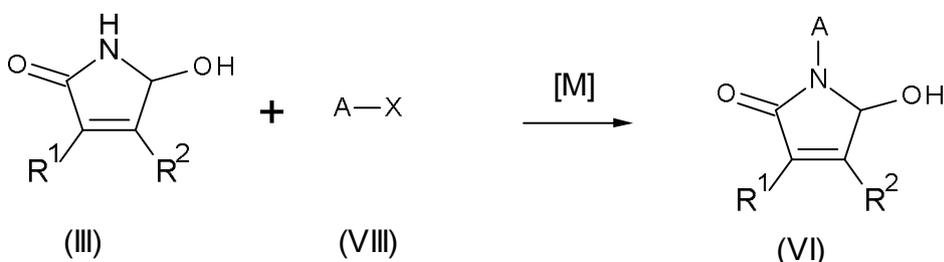
- 5 Por ejemplo, los compuestos de fórmula (I), donde  $R^3$  es un grupo hidroxilo, se pueden preparar haciendo reaccionar el anhídrido maleico sustituido (IV) con la amina (V) en condiciones neutras ácidas o en presencia de un ácido de Lewis para obtener la maleimida (II), y mediante su posterior reducción con un agente reductor, p. ej., borohidruro sódico, para obtener el compuesto (VI) (compuesto (I) en el que  $X=O$  y  $R^3$  es hidroxilo), potencialmente mezclado con el regioisómero (VII) como subproducto (Esquema 1). Las condiciones adecuadas para conseguir estas transformaciones se describen en CH633678. Los anhídricos maleicos (IV) se pueden preparar mediante métodos de la bibliografía (Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999), **1982**, p. 215 – 222, EP1426365 A1, **2004**, Journal of Organic Chemistry, **1998**, vol. 63, 8, p. 2646 – 2655).



15 Esquema 1

Como alternativa, los compuestos de fórmula (I) en los que  $R^3$  es un grupo hidroxilo se pueden preparar por reacción de una hidroxilpirrolona sustituida (III) con un grupo A-X (VIII), donde A es como se ha definido anteriormente y X es un grupo saliente adecuado, p. ej., un halógeno, en presencia de un complejo de un metal de transición [M], habitualmente paladio, p. ej., Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> o Pd(OAc)<sub>2</sub>, normalmente en presencia de un ligando, p. ej., Xantphos o Brettphos, normalmente en presencia de una base, p. ej., carbonato de potasio o carbonato de cesio, en un disolvente inerte, p. ej., tolueno o dioxano para obtener el compuesto (VI) (compuesto (I) en el que  $X=O$  y  $R^3$  es hidroxilo). (Esquema 2)

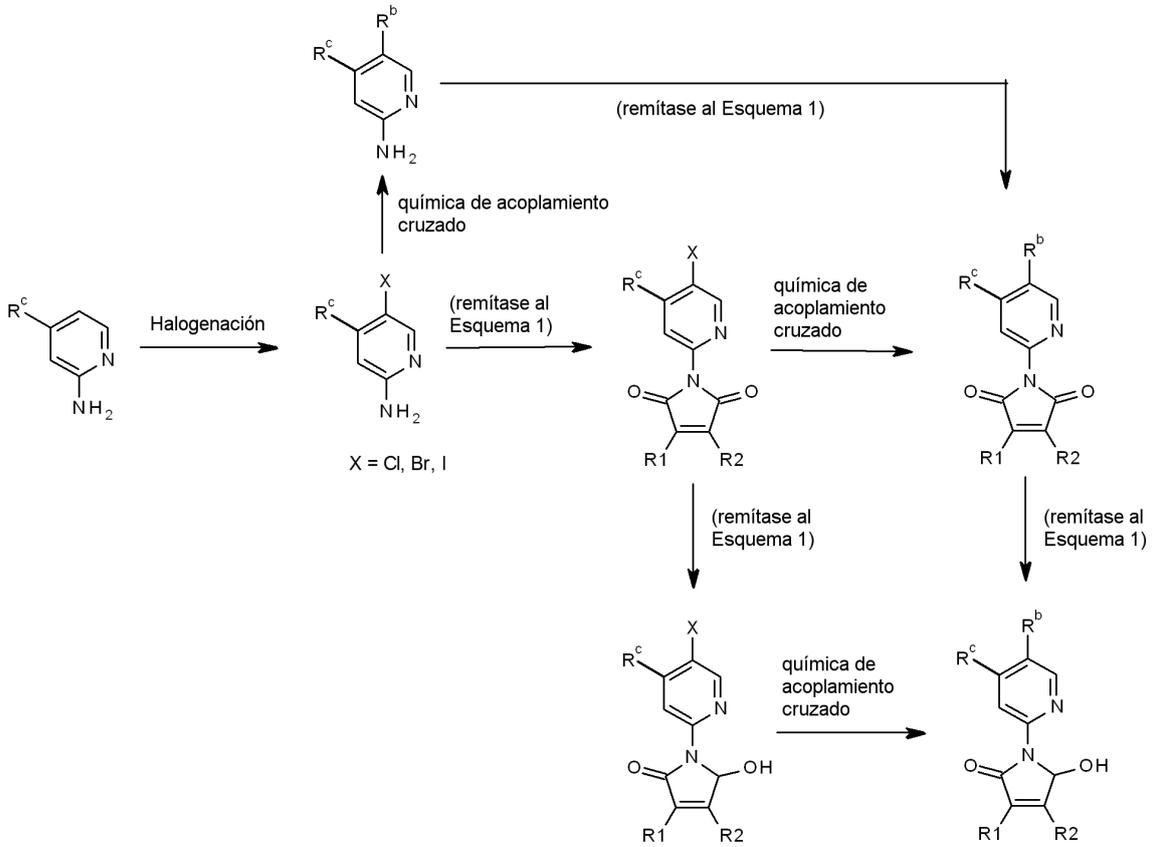
- 20 Los expertos en la técnica estarán familiarizados con las condiciones adecuadas para llevar a cabo las transformaciones que se muestran en el Esquema 2. Algunos ejemplos relacionados se exponen, por ejemplo, en Org. Lett., Vol. 2, N.º 8, **2000**, 1101-1104.



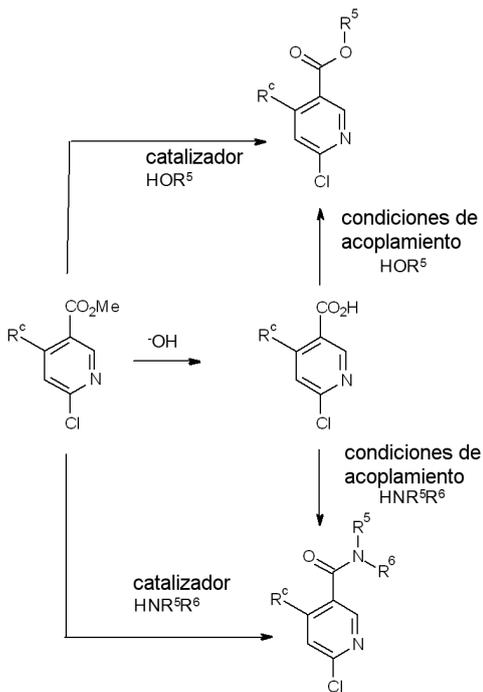
Esquema 2

- 30 Los sustituyentes  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  en el anillo heteroaromático pueden estar situados en la amina A-NH<sub>2</sub> (V), tal como se muestra en el Esquema 1, o en el A-X (VIII), tal como se muestra en el Esquema 2 o, como alternativa, se pueden introducir en diferentes etapas de una secuencia de reacción a través de una interconversión de grupos funcionales (IGF), tal como se muestra en los Esquemas 3-8, donde  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son como se han descrito anteriormente y  $R^{10}$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o

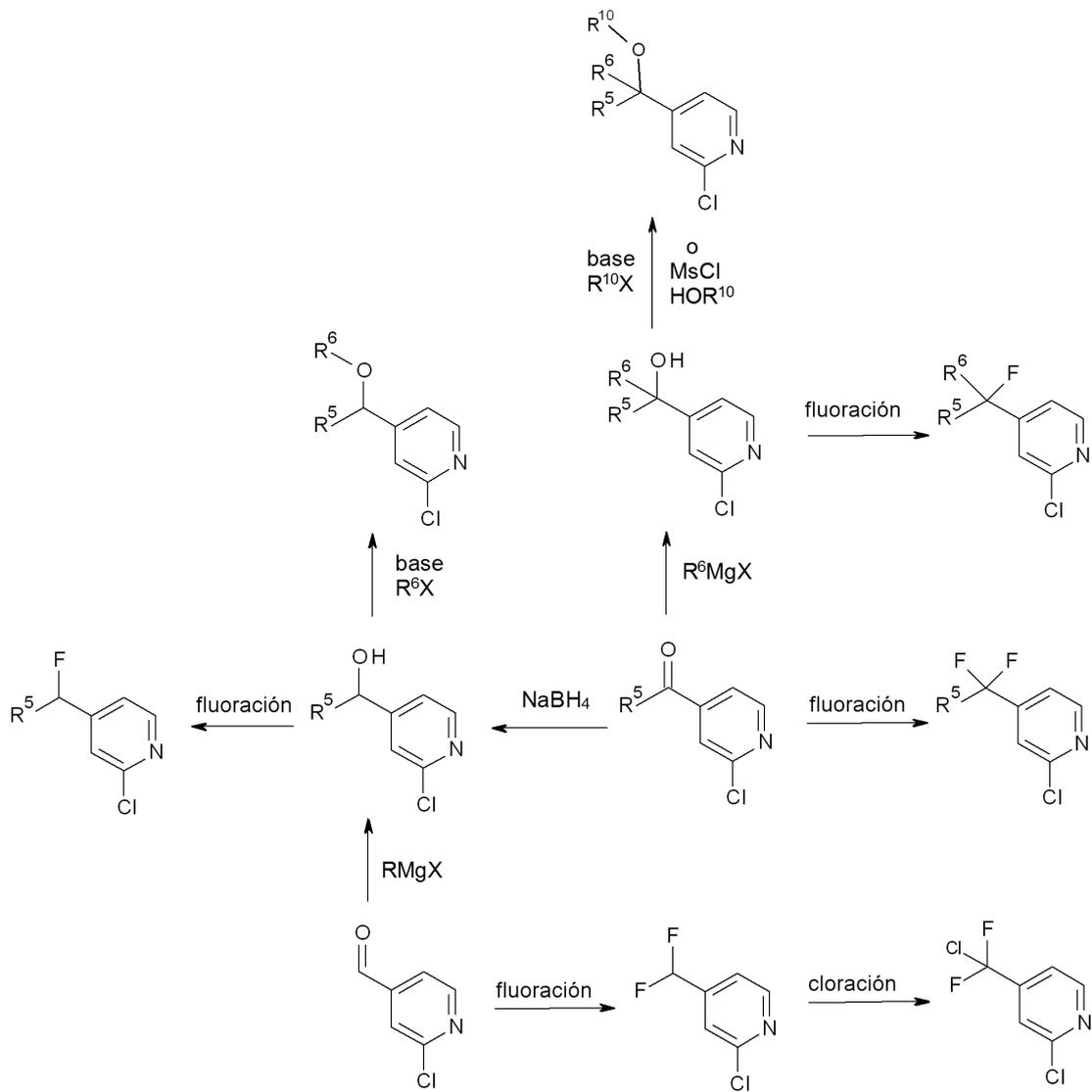
alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Se proporcionan ejemplos de estas transformaciones más adelante.



Esquema 3

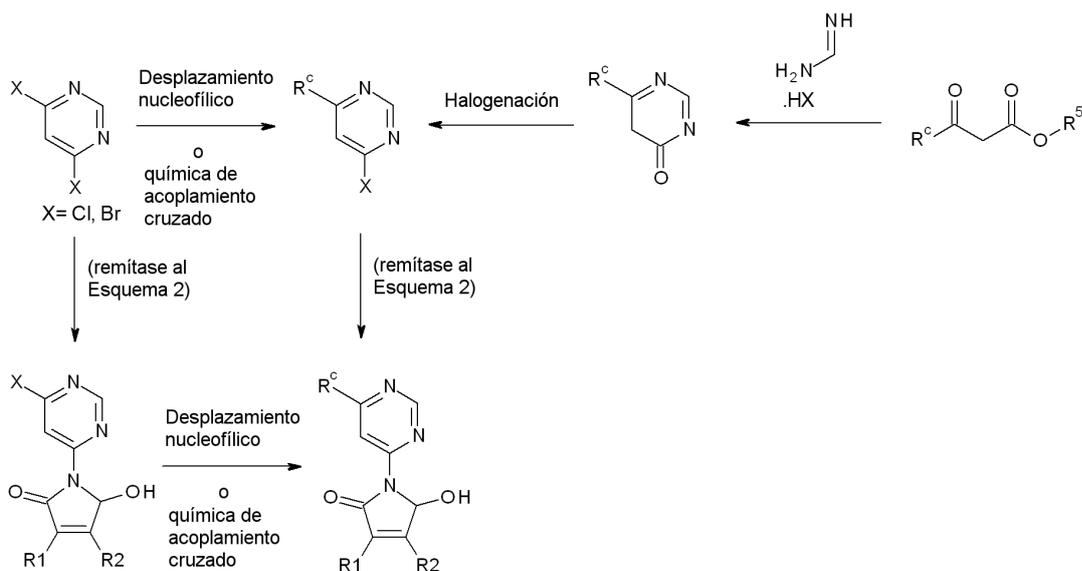


5 Esquema 4

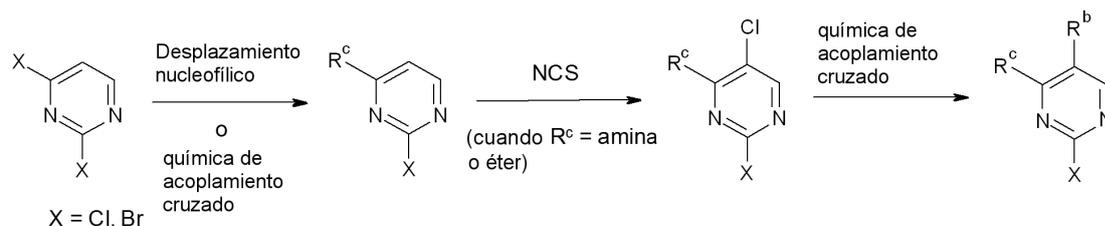


Los reactivos de fluoración adecuados incluyen, por ejemplo, trifluoruro de dietilaminoazufre.

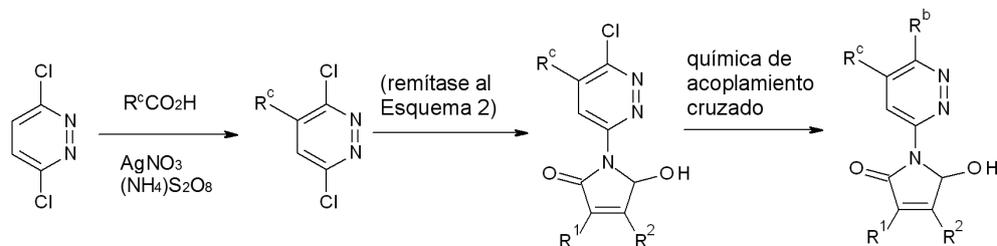
Esquema 5



Esquema 6



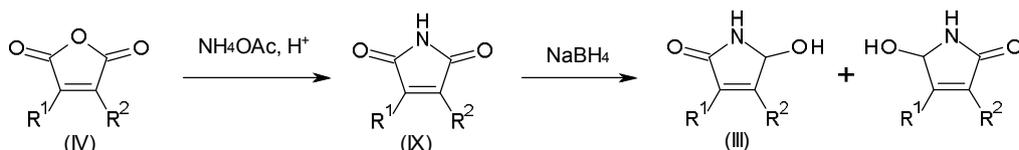
Esquema 7



5

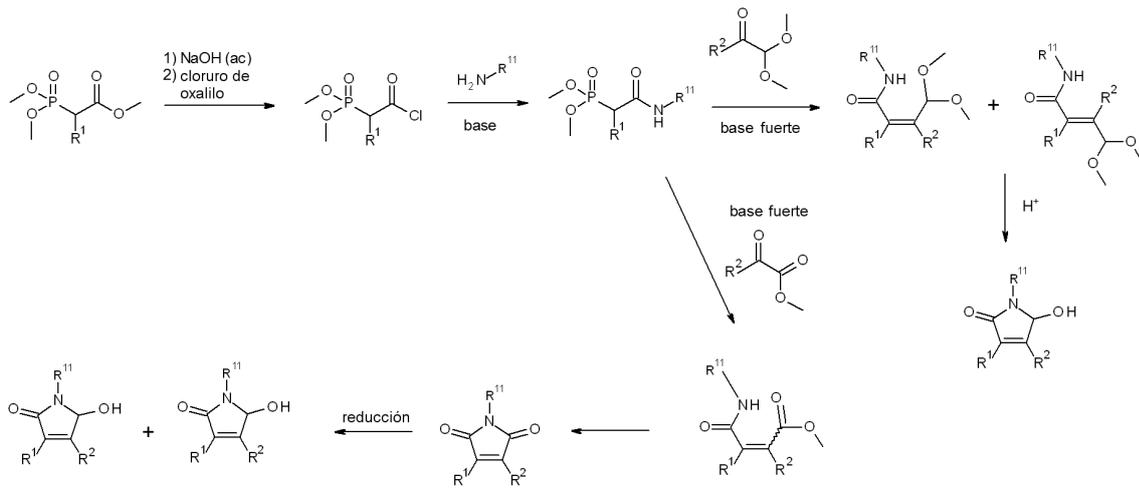
Esquema 8

Las hidroxipirrolonas (III) se pueden preparar a partir del anhídrido adecuado (IV), mediante el intermedio imídico (IX), tal como se muestra en el Esquema 9.



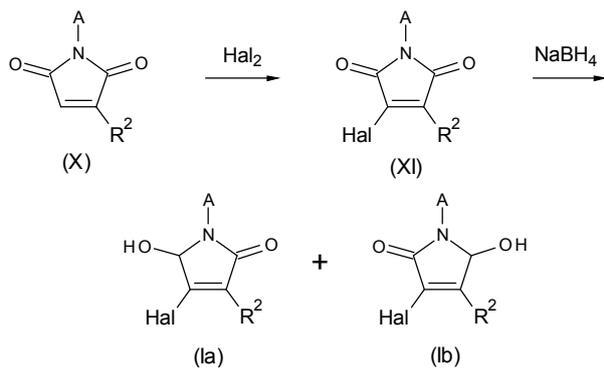
10 Esquema 9

Como alternativa, las hidroxipirrolonas o los propios compuestos de fórmula (I) se pueden preparar tal como se muestra en el Esquema 10, donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se han definido anteriormente, y R<sup>11</sup> se selecciona entre hidrógeno o A tal como se ha descrito anteriormente.



Esquema 10

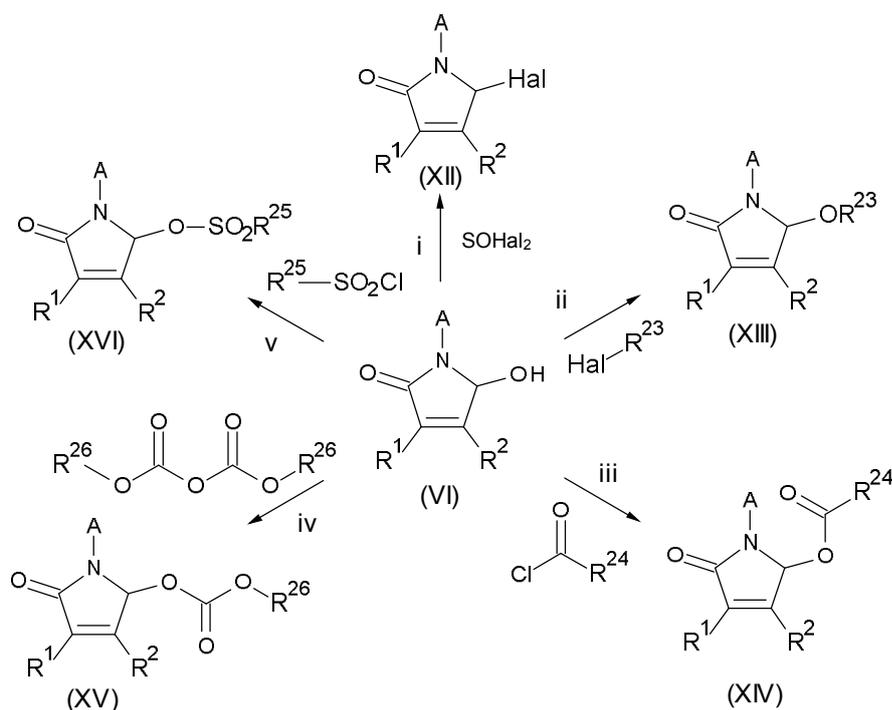
- 5 Como alternativa, los compuestos de fórmula (I), donde  $R^1$  es halógeno, se pueden preparar mediante la halogenación de una maleimida (X) para obtener 3-halomaleimida (XI). La subsecuente reducción con  $\text{NaBH}_4$  proporciona compuestos de fórmula (I), donde  $R^3$  es OH, potencialmente mezclados con el regioisómero (Ib) como subproducto (Esquema 11).



Esquema 11

donde  $R^2$  y A son como se han definido anteriormente, y Hal es halógeno.

- 10 El compuesto (VI) se puede halogenar (i), alquilar (ii), acilar (iii), alcoxiacilar (iv) o sulfonar (iv), en condiciones estándar para obtener otros compuestos con valores de  $R^3$  diferentes (Esquema 12).



Esquema 12

donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y A son como se han definido anteriormente, Hal es halógeno tal como se ha definido anteriormente, R<sup>23</sup> se selecciona entre 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>, R<sup>24</sup> se selecciona entre H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, R<sup>25</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, y R<sup>26</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

En general, la química descrita anteriormente es intercambiable entre los diversos azaarilos descritos (piridinas, piriminidas y piridazinas).

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. Por lo tanto, la invención también se refiere a una composición herbicida que comprende una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I) junto con adyuvantes de formulación. Las formulaciones pueden presentarse en varias formas físicas, p. ej., en forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, pellets 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 o en otras formas conocidas, p. ej., 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 se diluyen antes de usarlas. Las diluciones pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones se pueden preparar, p. ej., mezclando el principio activo con los adyuvantes de formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los principios activos también se pueden formular con otros adyuvantes tales como sólidos finamente divididos, aceites minerales, aceites de origen vegetal o animal, aceites modificados de origen vegetal o animal, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas o combinaciones de estos. Los principios activos también pueden estar contenidos en microcápsulas muy finas que consistan en un polímero. Las microcápsulas contienen los principios activos en un portador poroso. Esto permite liberar los principios activos en el entorno en cantidades controladas (p. ej., liberación lenta). Las microcápsulas suelen tener un diámetro de entre 0.1 y 500 micrones. 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 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 o sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno, poliácridonitrilo, poliácridato, poliésteres, 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, se pueden formar microcápsulas muy finas en las que el principio activo está contenido en forma de partículas finamente divididas en

una matriz sólida de sustancia base, pero las propias microcápsulas no están encapsuladas.

Los adyuvantes de formulación que son adecuados para preparar las composiciones de acuerdo con la invención se conocen per se. Como portadores líquidos se pueden utilizar: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, cetona etil metílica, ciclohexanona, anhídridos de ácido, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexanol, ésteres alquílicos del ácido acético, alcohol diacetónico, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butil dietilenglicólico, éter dietilenglicol etílico, éter dietilenglicol metílico, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter dipropilenglicol metílico, 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 butil etilenglicólico, éter etilenglicol metílico, *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 (PEG400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metil propilenglicólico, éter dietilenglicol metílico, 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 que se elige para la dilución de los concentrados es agua. Algunos portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilitica, sílice, arcilla atapulgítica, diatomita, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita cálcica, vainas de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, pumita, harina de madera, cáscaras de nueces molidas, lignina y sustancias similares, como las que se describen, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) y (d).

Un gran número de sustancias tensioactivas pueden utilizarse de forma ventajosa tanto en las formulaciones sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un portador antes de usarlas. Las sustancias tensioactivas puede ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas, y se pueden utilizar como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión, o con otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de sulfatos de alquilo, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecibencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileo, tales como nonilfenol etoxilado; productos de adición de alcohol-óxido de alquileo, tales como alcohol tridecílico etoxilado; jabones, tales como estearato de sodio; sales alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio, ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres fosfato mono- y dialquílicos; y además también sustancias descritas, p. ej., en "McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1981.

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

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 utilizado 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 al tanque de pulverización en la concentración deseada después de haber preparado la 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<sup>®</sup> (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 habituales y modificadores del pH. 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<sup>®</sup> 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados oleosos también se encuentran en el Compendio de adyuvantes de herbicidas, 5.<sup>a</sup> edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y la acción de los aditivos oleosos se pueden mejorar además combinándolos con sustancias tensioactivas tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos. En las páginas 7 y 8 de WO 97/34485 se enumeran ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados. Las sustancias tensioactivas preferidas son tensioactivos aniónicos del tipo dodecilsulfonato, especialmente sus sales de calcio, y también tensioactivos 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 tensioactivos que se pueden adquirir de proveedores comerciales son de los tipos Genapol (Clariant AG). También se prefieren los tensioactivos 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 tensioactivos 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 que consisten en mezclas de aceite o aceites minerales o derivados de estos con tensioactivos son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) o ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).

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

Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso/tensioactivo puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Algunos disolventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) o Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de tales disolventes puede estar comprendida entre un 10% y un 80% en peso del peso total. Algunos aditivos oleosos que pueden estar presentes mezclados con disolventes se describen, por ejemplo, en 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). Otro aditivo oleoso que se prefiere de acuerdo con la invención es SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

Además de los aditivos oleosos enumerados anteriormente, con el fin de mejorar la acción 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 con estructuras sintéticas, p. ej., poliacrilamida, compuestos polivinílicos o poli-1-*p*-menteno (p. ej., Bond®, Courier® o Emerald®). También se pueden añadir soluciones que contengan ácido propiónico, por ejemplo, Eurogkem Pen-e-trate®, a la mezcla de pulverización como agente potenciador de la acción.

Las composiciones herbicidas generalmente comprenden entre un 0.1 y un 99% en peso, especialmente entre un 0.1 y un 95% en peso, de compuestos de fórmula (I), y entre un 1 y un 99.9% en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferentemente entre un 0 y un 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales se formulan preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

Las tasas de aplicación de los compuestos de fórmula (I) pueden variar dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza de la tierra, 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 se aplican generalmente en una tasa comprendida entre 10 y 2000 g/ha, especialmente entre 50 y 1000 g/ha.

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

Concentrados emulsionables:

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

Polvos:

principio activo:	entre un 0.1 y un 10%, preferentemente entre un 0.1 y un 5%
portador sólido:	entre un 99.9 y un 90%, preferentemente entre un 99.9 y un 99%

45 Concentrados en suspensión:

principio activo:	entre un 5 y un 75%, preferentemente entre un 10 y un 50%
-------------------	---

agua: entre un 94 y un 24%, preferentemente entre un 88 y un 30%  
 agente tensioactivo: entre un 1 y un 40%, preferentemente entre un 2 y un 30%

Polvos humectables:

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

Gránulos:

principio activo: entre un 0.1 y un 30%, preferentemente entre un 0.1 y un 15%  
 portador sólido: entre un 99.5 y un 70%, preferentemente entre un 97 y un 85%

5

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente pero no limitan la invención.

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

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

Se pueden obtener 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 hidrocarbonada aromática C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	75%	60%	-	-

10 Las soluciones son adecuadas para utilizarlas 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 poliglicol octilfenólico (7-8 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-

ácido silícico muy disperso	1%	3%	5%	10%
caolín	88%	62%	35%	-

El principio activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente 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 0.1-1 mm), p. ej., CaCO <sub>3</sub> o SiO <sub>2</sub>	99.0%	93%	83%

5 El principio activo se disuelve en cloruro de metileno y se aplica al portador por pulverización, y a continuación el disolvente se elimina por evaporación al vacío.

<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 0.1-1 mm), p. ej., CaCO <sub>3</sub> o SiO <sub>2</sub>	98.0%	92%	80%

El principio activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, sobre el portador humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos sin 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 se extrude y posteriormente se seca en 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%

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

<u>F8. Concentrados en suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	3%	10%	25%	50%
etilenglicol	5%	5%	5%	5%
éter nonilfenol poliglicólico (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%

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

5 La invención también proporciona un método para controlar plantas que comprende aplicar a las plantas o al emplazamiento de estas una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I).

La invención también proporciona un método para inhibir el crecimiento vegetal que comprende aplicar a las plantas o al emplazamiento de estas una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I).

10 La invención también proporciona un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar a dichas malezas o al emplazamiento de dichas malezas, o a dichas plantas de cultivo útiles, un compuesto o una composición de la invención.

La invención también proporciona un método para controlar hierbas y/o malezas de forma selectiva en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar a las plantas útiles o al emplazamiento de estas o a la zona de cultivo una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I).

15 El término "herbicida", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un compuesto que controla o modifica el crecimiento de las plantas. La expresión "cantidad eficaz como herbicida" se refiere a la cantidad de un compuesto de este tipo o combinación de compuestos de este tipo que es capaz de producir un efecto de control o modificación sobre el crecimiento de las plantas. Los efectos de control o modificación incluyen todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo: exterminación, retraso, quemado de las hojas, albinismo, enanismo y similares. El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta incluidas las semillas, plántulas, briznas, raíces, 20 tubérculos, tallos, espigas, follaje y frutos. Se pretende que el término "emplazamiento" incluya la tierra, las semillas y las plántulas, así como también la vegetación establecida, y no incluya únicamente zonas en las que ya puedan existir malezas sino también zonas en las que podrían emerger malezas y también zonas cultivadas con cultivos de plantas útiles. Las "zonas cultivadas" incluyen terrenos en los que las plantas de cultivo ya están creciendo y terrenos destinados al cultivo de tales plantas de cultivo. El término "malezas", tal como se utiliza en la presente, se 25 refiere a cualquier planta no deseada y por lo tanto no incluye solamente malezas importantes desde un punto de vista agronómico como las que se describen a continuación, sino también plantas de cultivo voluntarias.

Los compuestos de la invención se pueden aplicar antes o después de plantar los cultivos, antes de que emerjan las malezas (aplicación preemergencia) o después de que emerjan las malezas (aplicación posemergencia), y son particularmente eficaces cuando se aplican posemergencia a las malezas.

30 Los cultivos de plantas útiles en los que se pueden utilizar las composiciones de acuerdo con la invención incluyen, pero sin carácter limitante, cultivos perennes, tales como cítricos, vides, frutos secos, palmeras oleaginosas, olivos, pomos, drupas y caucho, y cultivos arables anuales, tales como cereales, por ejemplo, cebada y trigo, algodón, colza, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar, girasoles, plantas ornamentales, pasto varilla, pasto y hortalizas, especialmente cereales, maíz y soja.

35 Las hierbas y las malezas que se han de controlar pueden ser tanto de especies monocotiledóneas, por ejemplo, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sida* y *Sorghum*, como de especies dicotiledóneas, por ejemplo, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Euphorbia*, *Galium*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Nasturtium*, *Polygonum*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* y *Xanthium*.

40 Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye aquellos cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej., auxinas o inhibidores de ALS, EPSPS, PPO y HPPD) mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o mediante ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que han sido modificados para 45 que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., las variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®, respectivamente.

50 Se debe sobreentender que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que han sido modificados para que sean resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Algunos ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína producida de forma natural por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. En los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529 se describen ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas. Algunos ejemplos de

plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Tanto los cultivos de plantas como el material seminal de estas pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, a insectos que se alimentan de ellos (eventos transgénicos "combinados"). Por ejemplo, la semilla puede ser capaz de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerante al glifosato.

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

10 Se puede utilizar cualquier método de aplicación a malezas/cultivo de plantas útiles o al emplazamiento de estas que se emplee de forma rutinaria en la agricultura, por ejemplo, aplicación por pulverización o método a voleo, normalmente después de haber diluido de forma adecuada un compuesto de fórmula (I) (si bien dicho compuesto se formula y/o está combinado con uno o más principios activos adicionales y/o protectores, como se ha descrito en la presente).

15 Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también se pueden utilizar combinados con otros principios activos, p. ej., otros herbicidas, y/o insecticidas, y/o acaricidas, y/o nematicidas, y/o molusquicidas, y/o fungicidas, y/o reguladores del crecimiento vegetal. Tales mezclas y el uso de tales mezclas para controlar malezas y/o el crecimiento de plantas no deseadas forman otro aspecto más de la invención. Para no dar lugar a dudas, las mezclas de la invención también incluyen mezclas de dos o más compuestos diferentes de fórmula (I). En particular,  
20 la presente invención también se refiere a una composición de la invención que comprende al menos un herbicida adicional además del compuesto de fórmula (I).

Cuando se combina un compuesto de fórmula (I) con al menos un herbicida adicional, se prefieren las siguientes mezclas del compuesto de fórmula (I). Compuesto de fórmula (I) + acetoclor, compuesto de fórmula (I) + acifluorfenol, compuesto de fórmula (I) + acifluorfenol-sodio, compuesto de fórmula (I) + aclonifeno, compuesto de fórmula (I) + acroleína, compuesto de fórmula (I) + alaclor, compuesto de fórmula (I) + aloxidim, compuesto de fórmula (I) + alcohol alílico, compuesto de fórmula (I) + ametrina, compuesto de fórmula (I) + amicarbazona, compuesto de fórmula (I) + amidosulfurón, compuesto de fórmula (I) + aminociclopiraclor, compuesto de fórmula (I) + aminopirralid, 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) + beflubutamid, compuesto de fórmula (I) + benazolina, fórmula (I) + bencarbazona, compuesto de fórmula (I) + benfluralina, compuesto de fórmula (I) + benfuresato, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + bensulida, compuesto de fórmula (I) + bentazona, compuesto de fórmula (I) + benzofendizona, compuesto de fórmula (I) + benzobencilón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona, 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) + borax, compuesto de fórmula (I) + bromacilo, compuesto de fórmula (I) + bromobutida, fórmula (I) + bromofenoxim, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + butaclor, compuesto de fórmula (I) + butafenacilo, compuesto de fórmula (I) + butamifós, compuesto de fórmula (I) + butralín, compuesto de fórmula (I) + butroxitidim, compuesto de fórmula (I) + butilato, compuesto de fórmula (I) + ácido cacodílico, compuesto de fórmula (I) + clorato de calcio, compuesto de fórmula (I) + cafenestrol, compuesto de fórmula (I) + carbetamida, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + CDEA, compuesto de fórmula (I) + CEPC, compuesto de fórmula (I) + clorflurenol, compuesto de fórmula (I) + clorflurenol-metilo, compuesto de fórmula (I) + cloridazón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + ácido cloroacético, compuesto de fórmula (I) + clorotolurón, compuesto de fórmula (I) + clorprofam, compuesto de fórmula (I) + clorsulfurón, compuesto de fórmula (I) + clortal, compuesto de fórmula (I) + clortal-dimetilo, compuesto de fórmula (I) + cinidón-etilo, compuesto de fórmula (I) + cinmetilina, compuesto de fórmula (I) + cinosulfurón, compuesto de fórmula (I) + cisanilida, compuesto de fórmula (I) + cletodim, compuesto de fórmula (I) + clodinafop, compuesto de fórmula (I) + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + clopiralid, compuesto de fórmula (I) + cloransulam, compuesto de fórmula (I) + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula (I) + CMA, compuesto de fórmula (I) + 4-CPB, compuesto de fórmula (I) + CPMF, compuesto de fórmula (I) + 4-CPP, compuesto de fórmula (I) + CPPC, compuesto de fórmula (I) + cresol, compuesto de fórmula (I) + cumilurón, compuesto de fórmula (I) + cianamida, compuesto de fórmula (I) + cianazina, compuesto de fórmula (I) + cicloato, compuesto de fórmula (I) + ciclosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + cicloxitidim, 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, 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,

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) + dimetenamid, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid-P, compuesto de fórmula (I) + dimetipina, compuesto de fórmula (I) + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula (I) +
 5 dinitramina, compuesto de fórmula (I) + dinoterb, compuesto de fórmula (I) + difenamid, 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 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,
 10 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) + etobenzanid, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + sulfato ferroso, compuesto de fórmula (I) +
 15 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) + flucloralina, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flufenpir, compuesto de fórmula (I) + flufenpir-etilo,
 20 fórmula (I) + flumetralina, compuesto de fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, fórmula (I) + flumipropina, compuesto de fórmula (I) + fluometurón, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofeno, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofeno-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,
 25 compuesto de fórmula (I) + flurenol, compuesto de fórmula (I) + fluridona, compuesto de fórmula (I) + fluorecloridona, 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) + fomesafeno, compuesto de fórmula (I) + foramsulfurón, compuesto de fórmula (I) + fosamina, compuesto de fórmula (I) + glufosinato, compuesto de fórmula (I) +
 30 glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + halauxifeno, compuesto de fórmula (I) + halauxifeno-metilo, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + haloxifop, compuesto de fórmula (I) + haloxifop-P, compuesto de fórmula (I) + HC-252, compuesto de fórmula (I) + hexazinona, compuesto de fórmula (I) + imazametabenz, compuesto de fórmula (I) + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazamox, compuesto de fórmula (I) + imazapic, compuesto de fórmula (I) + imazapir, compuesto de fórmula (I) + imazaquina, compuesto de fórmula (I) + imazetapir, compuesto de fórmula (I) +
 35 imazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + indanofano, compuesto de fórmula (I) e indaziflam, compuesto de fórmula (I) + yodometano, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + ioxinilo, compuesto de fórmula (I) y ipfencarbazona, 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) +
 40 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) +
 45 metamitrón, compuesto de fórmula (I) + metazaclor, compuesto de fórmula (I) y metazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + metabenzotiazurón, fórmula (I) + metazol, compuesto de fórmula (I) y metiozolina, 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) +
 50 metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + MK-616, compuesto de fórmula (I) + molinato, compuesto de fórmula (I) + monolinurón, un compuesto de fórmula (I) y monosulfurón, un compuesto de fórmula (I) y monosulfurón-éster, 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) + nipiraclofeno, fórmula (I) +
 55 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) + oxifluorfenol, compuesto de fórmula (I) + paraquat, compuesto de fórmula (I) + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula (I) + pebulato, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pentaclorofenol, compuesto de fórmula (I) + pentanoclor, compuesto de fórmula (I) + pentoxazona, compuesto de fórmula (I) + petoxamid, compuesto de fórmula (I) +
 60 aceites de petróleo, compuesto de fórmula (I) + fenmedifam, compuesto de fórmula (I) + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula (I) + picloram, compuesto de fórmula (I) + picolinafeno, compuesto de fórmula (I) +

pinoxadeno, 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) + piraflufeno, compuesto de fórmula (I) + piraflufeno-etilo, fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifeno, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piributicarb, compuesto de fórmula (I) + piridafol, compuesto de fórmula (I) + piridato, compuesto de fórmula (I) + piriftalid, 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, fórmula (I) + piroxulam, compuesto de fórmula (I) + quinclorac, compuesto de fórmula (I) + quinmerac, compuesto de fórmula (I) + quinoclamina, compuesto de fórmula (I) + quizalofop, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-etilo, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + rimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + saflufenacilo, 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) + sulfentrazona, compuesto de fórmula (I) + sulfometurón, compuesto de fórmula (I) + sulfometurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + sulfosato, compuesto de fórmula (I) + sulfosulfurón, compuesto de fórmula (I) + ácido sulfúrico, compuesto de fórmula (I) + aceites de alquitrán, compuesto de fórmula (I) + 2,3,6-TBA, compuesto de fórmula (I) + TCA, compuesto de fórmula (I) + TCA-sodio, fórmula (I) + tebutam, compuesto de fórmula (I) + tebutiurón, fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + tepaloxidim, 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) + tiazaflurón, 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) + topamezona, compuesto de fórmula (I) + tralkoxidim, un compuesto de fórmula (I) y triafamona, compuesto de fórmula (I) + tri-allato, 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) + trifop, compuesto de fórmula (I) + trifop-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) + 2-[[8-cloro-3,4-dihidro-4-(4-metoxifenil)-3-oxo-2-quinoxalini]carbonil-1,3-ciclohexanodiona y el compuesto de fórmula (I) + VX-573.

En particular, las siguientes mezclas son importantes:

45 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una acetanilida (p. ej., compuesto de fórmula (I) + acetoclor, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor, o compuesto de fórmula (I) + pretilaclor) o con otros inhibidores de VLCFAE (p. ej., compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona);

50 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + topamezona, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona;

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII (p. ej., compuesto de fórmula (I) + atrazina, o compuesto de fórmula (I) + terbutilazina, compuesto de fórmula (I) + ametrina, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo);

55 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato;

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato-amonio;

60 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PPO (p. ej., compuesto de fórmula (I) + acifluorfenosodio, compuesto de fórmula (I) + butafenacilo, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + cinidón-etilo, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, compuesto de fórmula (I) + fomesafeno, compuesto de fórmula (I) + lactofeno, o compuesto de fórmula (I) + SYN 523 (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)).

5 A pesar de que anteriormente se describan de forma explícita composiciones bicomponente de un compuesto de fórmula (I) y otro herbicida, el experto apreciará que la invención se extiende a mezclas tricomponente y otras múltiples combinaciones que comprendan las mezclas bicomponente anteriores. En particular, la invención se extiende a:

10 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + inhibidor de PSII + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + inhibidor de PSII + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + inhibidor de PSII + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + inhibidor de PSII + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + inhibidor de PSII + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + inhibidor de PSII + topramezona, compuesto de fórmula (I) + inhibidor de PSII + biciclopirona;

15 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + glifosato + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + glifosato + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + glifosato + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + glifosato + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + glifosato + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + glifosato + topramezona, compuesto de fórmula (I) + glifosato + biciclopirona;

20 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + topramezona, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + biciclopirona;

25 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de VLCFAE y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + topramezona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + topramezona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + topramezona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + biciclopirona.

35 Se prefieren particularmente las mezclas del compuesto de fórmula (I) con mesotriona, biciclopirona, isoxaflutol, tembotriona, topramezona, sulcotriona, pirasulfotol, metolaclor, S-metolaclor, acetoclor, pretilaclor, piroxasulfona, P-dimetenamid, dimetenamid, flufenacet, petoxamid, atrazina, terbutilazina, bromoxinilo, metribuzina, amicarbazona, bentazona, ametrina, hexazinona, diurón, tebutiurón, glifosato, paraquat, diquat, glufosinato, acifluorfenosodio, butafenacilo, carfentrazona-etilo, cinidón-etilo, flumioxazina, fomesafeno, lactofeno, 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.

40 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, por ejemplo, en el Manual de los Pesticidas, 14.ª Edición (BCPC), 2006. La referencia a acifluorfenosodio también se aplica a acifluorfenol, la referencia a dimetenamid también se aplica a dimetenamid-P, la referencia a glufosinato-amonio también se aplica a glufosinato, la referencia a bensulfurón-metilo también se aplica a bensulfurón, la referencia a cloransulam-metilo también se aplica a cloransulam, la referencia a flamprop-M también se aplica a flamprop, y la referencia a piriitiobac-sodio también se aplica a piriitiobac, etc.

45 La proporción en la mezcla del compuesto de fórmula (I) respecto al componente de la mezcla que lo acompaña está comprendida preferentemente entre 1:100 y 1000:1.

Las mezclas se pueden emplear convenientemente en las formulaciones mencionadas previamente (en cuyo caso el "principio activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de fórmula (I) con el componente de la mezcla que lo acompaña).

50 Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también pueden emplearse combinados con uno o más protectores. Asimismo, también pueden emplearse mezclas de un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la invención con uno o más principios activos adicionales, en particular con uno o más herbicidas adicionales combinados con uno o más protectores. El término "protector", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un agente químico que, cuando se utiliza combinado con un herbicida, reduce los efectos no deseables del herbicida sobre los organismos que no son la diana, por ejemplo, un protector protege a los cultivos contra lesiones por acción de los herbicidas pero no evita que el herbicida aniquile las malezas. Cuando se combina un compuesto de fórmula (I) con un protector, se prefieren particularmente las siguientes combinaciones del compuesto de fórmula (I) y el protector. Compuesto de fórmula (I) + AD 67 (MON 4660), compuesto de fórmula (I) + benoxacor, compuesto de

fórmula (I) + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula (I) + ciometrinilo y un compuesto de fórmula (I) + el isómero (Z) correspondiente de ciometrinilo, compuesto de fórmula (I) + ciprosulfamida (N.º de reg. CAS 221667-31-8), compuesto de fórmula (I) + diclormid, compuesto de fórmula (I) y diciclonón, compuesto de fórmula (I) y dietolato, compuesto de fórmula (I) + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenclorim, compuesto de fórmula (I) + flurazol, compuesto de fórmula (I) + fluxofenim, compuesto de fórmula (I) + furilazol y un compuesto de fórmula (I) + el isómero R correspondiente de furilazoma, compuesto de fórmula (I) + isoxadifeno-etilo, compuesto de fórmula (I) + mefenpir-dietilo, compuesto de fórmula (I) y mefenato, compuesto de fórmula (I) + oxabetrinilo, compuesto de fórmula (I) + anhídrido naftálico (N.º de reg. CAS 81-84-5), compuesto de fórmula (I) y Tl-35, compuesto de fórmula (I) + N-isopropil-4-(2-metoxibenzoilsulfamoil)benzamida (N.º de reg. CAS 221668-34-4) y un compuesto de fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Se prefieren particularmente las mezclas de un compuesto de fórmula (I) con benoxacor, un compuesto de fórmula (I) con cloquintocet-mexilo, un compuesto de fórmula (I) + ciprosulfamida y un compuesto de fórmula (I) con N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

Los protectores de las mezclas que acompañan al compuesto de fórmula (I) también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, por ejemplo, en el Manual de los Pesticidas, 14.ª Edición (BCPC), 2006. La referencia a cloquintocet-mexilo también se aplica a cloquintocet y a una sal de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio de este, tal como se describe en WO02/34048, y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica a fenclorazol, etc.

Preferentemente, la proporción en la mezcla del compuesto de fórmula (I) respecto al protector está comprendida entre 100:1 y 1:10, especialmente entre 20:1 y 1:1.

Las mezclas se pueden emplear convenientemente en las formulaciones mencionadas previamente (en cuyo caso el "principio activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de fórmula (I) y cualquier principio activo adicional, en particular otro herbicida, con el protector).

Es posible que el protector y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se apliquen de forma simultánea. Por ejemplo, el protector, un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se pueden aplicar al emplazamiento preemergencia o se pueden aplicar al cultivo posemergencia. También es posible que el protector y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se apliquen de forma secuencial. Por ejemplo, el protector se puede aplicar antes de sembrar las semillas como un tratamiento de semillas, y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se pueden aplicar al emplazamiento preemergencia o se pueden aplicar al cultivo posemergencia.

Las mezclas preferidas de un compuesto de fórmula (I) con otros herbicidas y protectores incluyen:

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y un protector, en particular benoxacor.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con isoxaflutol y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con mesotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con sulcotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con tembotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con topramezona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con biciclopirona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII e isoxaflutol y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII y mesotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII y sulcotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII y tembotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII y topamezona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PSII y biciclopirona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato e isoxaflutol y un protector.

- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y mesotriona y un protector.
- mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y sulcotriona y un protector.
- mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y tembotriona y un protector.
- mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y topamezona y un protector.
- 5 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y biciclopirona y un protector.
- mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y un protector.
- mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio e isoxaflutol y un protector.
- mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y mesotriona y un protector.
- mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y sulcotriona y un protector.
- 10 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y tembotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y topamezona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y biciclopirona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor e isoxaflutol y un protector.
- 15 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y mesotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y sulcotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y tembotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y topamezona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y biciclopirona y un protector.
- 20 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona e isoxaflutol y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y mesotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y sulcotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y tembotriona y un protector.
- 25 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y topamezona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y biciclopirona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor e isoxaflutol y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y mesotriona y un protector.
- 30 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y sulcotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y tembotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y topamezona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y biciclopirona y un protector.
- 35 A continuación se ilustrarán diversos aspectos y realizaciones de la presente invención más detalladamente a modo de ejemplo. Se apreciará que podrán modificarse detalles sin apartarse del alcance de la invención.
- Para no dar lugar a dudas, cuando en el texto de la presente solicitud se cite una referencia bibliográfica, una solicitud de patente o una patente, el texto completo de dicha cita se incorpora a la presente por referencia.

**Ejemplos**Ejemplos de preparaciones

5 En esta sección se han utilizado las siguientes abreviaturas: s = singlete; sa = singlete ancho; d = doblete; dd = doble doblete; dt = doble triplete; t = triplete, tt = triple triplete, c = cuartete, sept = septete; m = multiplete;  $t_R$  = tiempo de retención,  $MH^+$  = masa molecular del catión molecular.

Los espectros de  $^1H$ -RMN se registraron a 400 MHz en un equipo Varian Unity Inova. Los datos de LC-MS se obtuvieron utilizando los dos métodos siguientes:

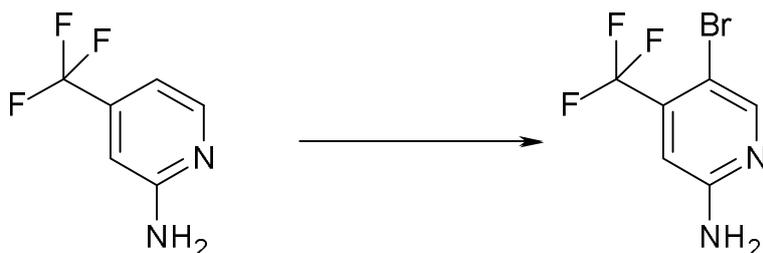
10 **Método A:** los compuestos se analizaron utilizando un inyector 2777, un haz de fotodiodos 2996, un detector ELSD 2420 y un espectrómetro Micromass ZQ2000 de Waters equipado con una columna dC18 Atlantis de Waters (longitud de la columna = 20 mm, diámetro interno de la columna = 3 mm, tamaño de partícula = 3 micrones). Disolvente A: 0.05% de ácido trifluoroacético en agua (v/v); Disolvente B: 0.05% de ácido trifluoroacético en acetonitrilo (v/v). El análisis se llevó a cabo utilizando un tiempo de análisis de tres minutos, de acuerdo con la siguiente tabla de gradientes:

Tiempo (min)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (mL/min)
0.00	95.0	5.0	1.300
2.50	0.0	100	1.300
2.80	0.00	100	1.300
2.90	95.0	5.0	1.300
3.00	95.0	5.0	1.300

15 **Método B:** los compuestos se analizaron utilizando un HPLC 2795 de Waters equipado con una columna dC18 Atlantis de Waters (longitud de la columna = 20 mm, diámetro interno de la columna = 3 mm, tamaño de partícula = 3 micrones, temperatura = 40 °C), haz de fotodiodos ESI con detector CAD Corona y espectrómetro MS ZQ2000 Micromass de Waters. Las condiciones MS estándar son conmutación ES+/- a lo largo del rango 130-950. Disolvente A: 0.1% de ácido fórmico en agua (v/v); Disolvente B: 0.1% de ácido fórmico en acetonitrilo (v/v). El análisis se llevó a cabo utilizando un tiempo de análisis de tres minutos, de acuerdo con la siguiente tabla de gradientes:

20

Tiempo (min)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (mL/min)
0.00	90.0	10.0	2.00
0.25	90.0	10.0	2.00
2.00	10.0	90.0	2.00
2.50	10.0	90.0	2.00
2.60	90.0	10.0	2.00
3.0	90.0	10.0	2.00

**Ejemplo 1: Preparación de 5-bromo-4-(trifluorometil)piridin-2-amina**

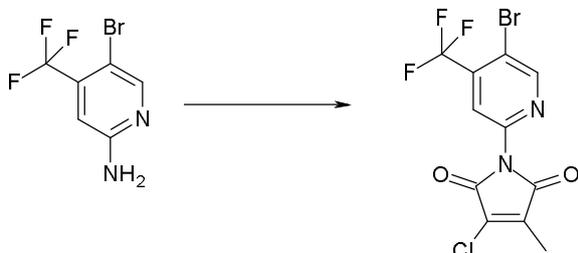
A una solución agitada de 4-(trifluorometil)piridin-2-amina (5.00 g, 30.8 mmol) en diclorometano (80 mL) se añadió N-bromosuccinimida (5.55 g, 30.8 mmol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas.

25 Se añadieron hidróxido de sodio acuoso 1 M y diclorometano, y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo

tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron con  $\text{MgSO}_4$  y se concentraron al vacío para obtener un aceite naranja. Mediante cromatografía en gel de sílice se obtuvo un sólido naranja (5.682 g, 76%).

$^1\text{H RMN CDCl}_3$   $\delta$  8.29 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 4.74 (s a, 2H).

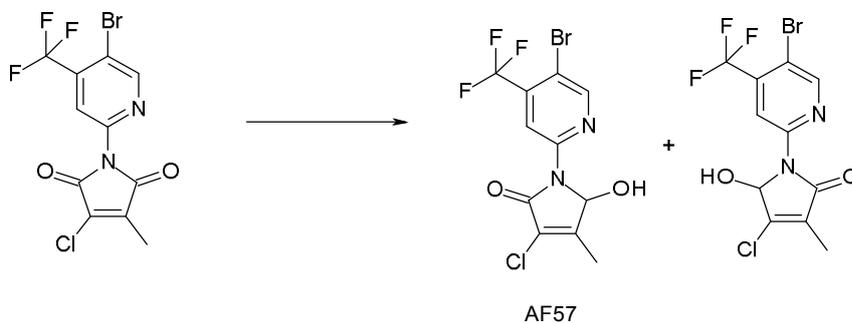
5 **Ejemplo 2: Preparación de 1-[5-bromo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-3-cloro-4-metilpirrol-2,5-diona**



10 Se combinaron 3-cloro-4-metilfuran-2,5-diona (1.00 g, 6.82 mmol) y 5-bromo-4-(trifluorometil)piridin-2-amina (1.81 g, 7.51 mmol), preparada como se describe en el Ejemplo 1) en ácido acético glacial (15 mL). La solución se calentó con agitación a 160 °C durante 30 minutos con irradiación de microondas. La solución se concentró al vacío. Se añadieron bicarbonato de sodio acuoso saturado y diclorometano, y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron con  $\text{MgSO}_4$  y se concentraron al vacío para obtener un aceite marrón. Mediante cromatografía en gel de sílice se obtuvo un sólido blanco (1.409 g, 56%).

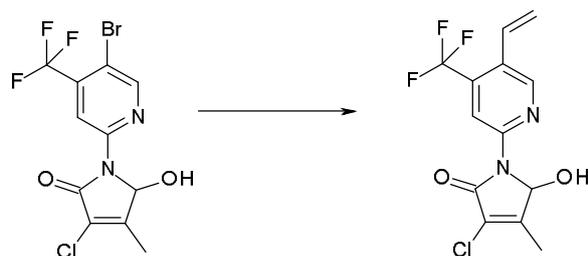
$^1\text{H RMN CDCl}_3$   $\delta$  8.88 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 2.20 (s, 3H).

15 **Ejemplo 3: Preparación de 1-[5-bromo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (AF57) y 1-[5-bromo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-3-cloro-2-hidroxi-4-metil-2H-pirrol-5-ona**



20 A 1-[5-bromo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-3-cloro-4-metilpirrol-2,5-diona (1.661 g, 4.49 mmol, preparada como se describe en el Ejemplo 2) en metanol (30 mL) y tetrahidrofurano (20 mL), a -10 °C, se añadió borohidruro sódico (0.191 g, 4.95 mmol). La solución se agitó durante una hora. Se añadieron agua y acetato de etilo, y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo tres veces con acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron con  $\text{MgSO}_4$  y se concentraron al vacío para obtener un sólido blanco. Mediante cromatografía en gel de sílice se obtuvieron 1-[5-bromo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (0.366 g, 22%) y 1-[5-bromo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-3-cloro-2-hidroxi-4-metil-2H-pirrol-5-ona (1.053 g, 63%).

25 **Ejemplo 4: Preparación de 4-cloro-2-hidroxi-3-metil-1-[4-(trifluorometil)-5-vinil-2-piridil]-2H-pirrol-5-ona (AF18)**

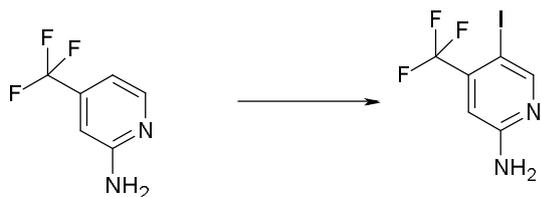


Se combinaron 1-[5-bromo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (0.250 g, 0.67 mmol),

éster pinacólico del ácido vinilborónico (0.109 g, 0.67 mmol), fluoruro de cesio (0.204 g, 1.35 mmol) y [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio (II) (0.025 g, 0.034 mmol) en 1,4-dioxano (3 mL) y agua (1 mL). La solución agitada se calentó hasta 150 °C durante 20 minutos con irradiación de microondas. Se añadieron agua y diclorometano, y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron con MgSO<sub>4</sub> y se concentraron al vacío para obtener un aceite marrón. Mediante cromatografía en gel de sílice se obtuvo un sólido blanco (0.095 g, 44%) (pf: 128-130 °C).

<sup>1</sup>H RMN CDCl<sub>3</sub> δ 8.65 (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 7.02-6.92 (m, 1H), 6.15 (d, 1H), 5.77 (d, 1H), 5.50 (d, 1H), 5.23 (d, 1H), 2.20 (s, 3H).

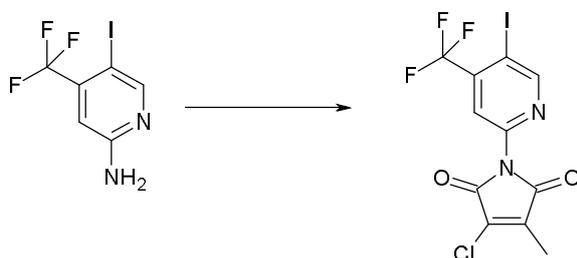
#### **Ejemplo 6: Preparación de 5-yodo-4-(trifluorometil)piridin-2-amina**



Se agitaron 4-(trifluorometil)piridin-2-amina (2.00 g, 12.3 mmol), yodo (3.44 g, 13.6 mmol) y sulfato de plata (2.77 g, 13.6 mmol) en etanol (50 mL) a temperatura ambiente durante 20 horas. Se añadieron metabisulfato de sodio acuoso saturado y diclorometano, y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron con MgSO<sub>4</sub> y se concentraron al vacío para obtener un sólido naranja. Mediante cromatografía en gel de sílice se obtuvo un sólido naranja (2.064 g, 58%).

<sup>1</sup>H RMN CDCl<sub>3</sub> δ 8.50 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 4.71 (s a, 2H).

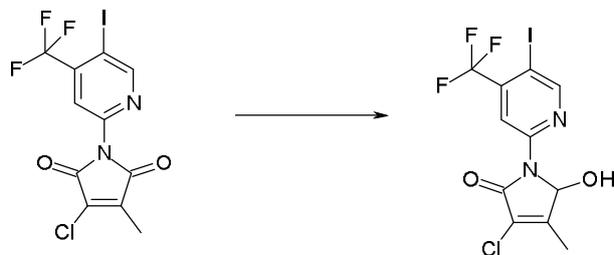
#### **Ejemplo 7: Preparación de 3-cloro-1-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-4-metilpirrol-2,5-diona**



Se calentaron 3-cloro-4-metilfuran-2,5-diona (0.770 g, 5.26 mmol), 5-yodo-4-(trifluorometil)piridin-2-amina (1.514 g, 5.26 mmol) y etóxido de titanio (IV) (0.599 g, 2.63 mmol) en tolueno (15 mL) hasta 150 °C durante 30 minutos con irradiación de microondas. La solución se concentró al vacío. Mediante cromatografía en gel de sílice se obtuvo un sólido beis (1.449 g, 66%).

<sup>1</sup>H RMN CDCl<sub>3</sub> δ 9.11 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 2.20 (s, 3H).

#### **Ejemplo 8: Preparación de 4-cloro-2-hidroxi-1-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-2H-pirrol-5-ona (AF76)**



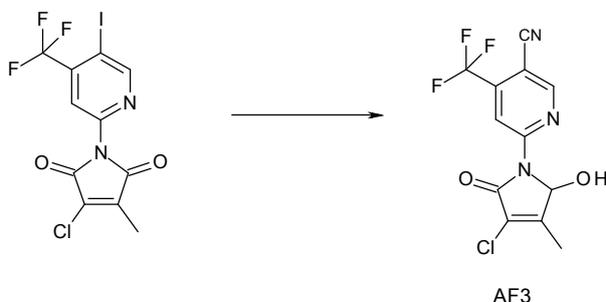
AF76

A 3-cloro-1-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-4-metilpirrol-2,5-diona (1.567 g, 3.76 mmol) en metanol (30 mL) y tetrahidrofurano (20 mL), a -30°C, se añadió borohidruro sódico (0.159 g, 4.14 mmol). La solución se agitó durante una hora. Se añadieron agua y acetato de etilo, y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo tres veces con acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron con MgSO<sub>4</sub> y se

concentraron al vacío para obtener un sólido blanco. Mediante cromatografía en gel de sílice se obtuvo un sólido blanco (0.872 g, 55%) (pf: 168-172 °C).

$^1\text{H RMN CDCl}_3$   $\delta$  8.80 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 6.12 (m, 1H), 4.96 (d, 1H), 2.20 (s, 3H).

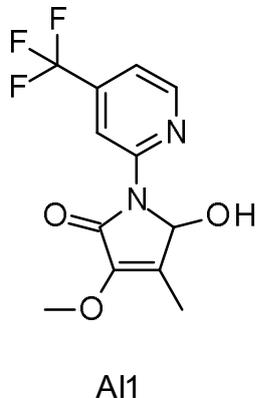
5 **Ejemplo 9: Preparación de 6-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)-4-(trifluorometil)piridin-3-carbonitrilo (AF3)**



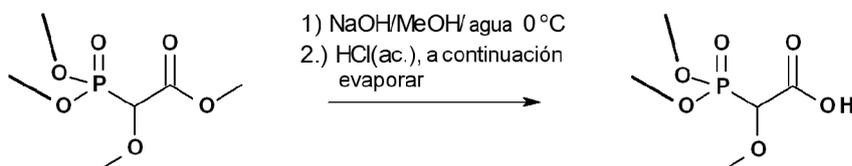
10 4-Cloro-2-hidroxi-1-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-2H-pirrol-5-ona (0.250 g, 0.60 mmol), cianuro de zinc (0.072 g, 0.60 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (0.035 g, 0.030 mmol) en dimetilformamida (5 mL) se agitaron y se calentaron hasta 150 °C durante 20 minutos con irradiación de microondas. Se añadieron agua y diclorometano, y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron con  $\text{MgSO}_4$  y se concentraron al vacío para obtener un aceite marrón. Mediante cromatografía por HPLC en fase inversa guiada por masas, FractionLynx (columna X-Bridge, tampón de acetato de amonio), se obtuvo un sólido beis (0.052 g, 27%) (pf: 162-166 °C).

$^1\text{H RMN CDCl}_3$   $\delta$  8.86 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 6.20 (d, 1H), 4.78 (d, 1H), 2.24 (s, 3H).

15 **Ejemplo 10: Preparación de 2-hidroxi-4-metoxi-3-metil-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]-2H-pirrol-5-ona (AI1)**

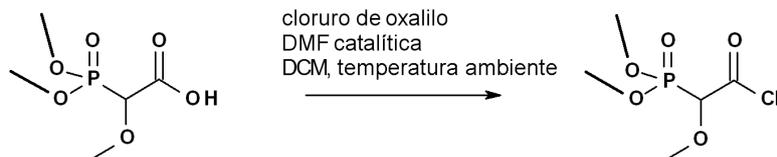


**Paso 1**

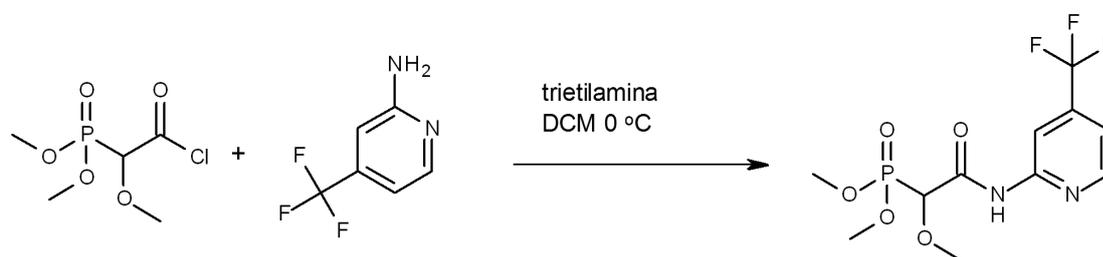


20 Se disolvió 2-dimetoxifosforil-2-metoxiacetato de metilo (2 g, 9.43 mM) en metanol (15 mL) y THF (5 mL), se enfrió hasta 0 °C y a continuación se añadió NaOH 2 N (ac., 5.19 ml, 10.4 mM) en 5 min, y la reacción se agitó a 0 °C. Después de 2 horas, la reacción se acidificó con HCl 2 N (ac.), y el disolvente se evaporó y se añadió 2 x 20 mL de tolueno al residuo para formar un azeótropo que se eliminó por evaporación para obtener una goma blanca gomosa. Esta goma se disolvió en 25 mL de DCM y se filtró a través de celite. El filtrado se evaporó para obtener una goma incolora (1.665 g, 89%).

25  $^1\text{H RMN (CDCl}_3)$ : 3.55 s (3H, Metoxi), 3.97 d (6H, 2 x Me de éster), 4.30 d (1H, CH-P) 10.37 s ancho (1H, ácido).

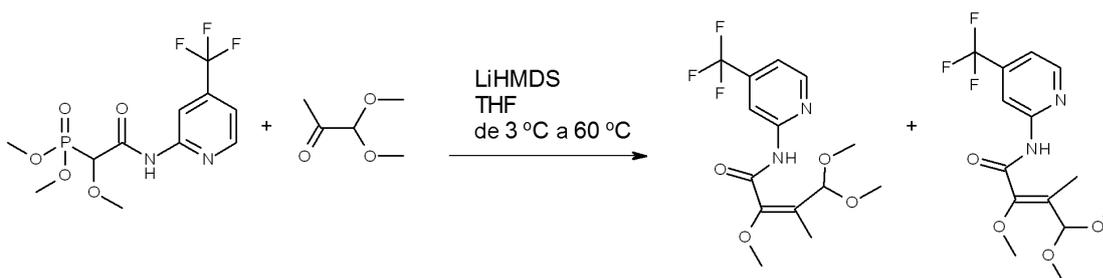
**Paso 2**

- 5 Se disolvió el ácido 2-dimetoxifosforil-2-metoxiacético (0.920 g, 4.64 mM) en diclorometano (5 mL) y se añadió DMF (0.036 mL), seguido de la adición mediante goteo de cloruro de oxalilo (0.478 mL, 5.57 mM) en 15 minutos. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y a continuación se evaporó a sequedad para obtener una goma que se hizo reaccionar en el Paso 3.

**Paso 3**

- 10 Se disolvió 4-(trifluorometil)piridin-2-amina (0.752 g, 4.64 mM) en diclorometano (8 mL), a continuación se añadió trietilamina (0.712 mL, 5.10 mM) y la reacción se enfrió hasta 0 °C. Se añadió una solución de cloruro de 2-dimetoxifosforil-2-metoxiacetilo (4.64 mM) en diclorometano (4 mL) gota a gota en 15 min a la reacción. Después de 90 minutos a 0 °C, la reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente, y a continuación se añadieron agua (20 mL) y diclorometano (20 mL). La mezcla se agitó, a continuación se separaron las capas y la capa acuosa se extrajo con 2 x 30 mL de diclorometano más. Los extractos de diclorometano combinados se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtraron y se evaporaron para obtener una goma de color violeta pálido (1.73 g) que se cromatografió para obtener una goma lila (1.12 g, 70%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) 3.70 (s,3H), 3.90 (dd,6H), 4.21 (d, J=16Hz,1H), 7.31 (d,1H), 8.47 (d,1H), 9.12 (s a, 1H).

**Paso 4**

- 20 Se disolvió 2-dimetoxifosforil-2-metoxi-N-[4-(trifluorometil)-2-piridil]acetamida (561 mg, 1.639 mM) en THF anhidro (4 mL), a continuación se enfrió hasta 3 °C y se añadieron 1.72 mL de bis (trimetilsilil)amida de litio (LiHMDS, 1 M en THF, 1.72 mL, 1.72 mM) gota a gota en 5 minutos para obtener una solución amarilla que se agitó a temperatura ambiente durante 3 minutos. Se añadió 1,1-dimetoxipropan-2-ona (0.238 mL, 1.97 mM) gota a gota en 1 minuto, y la reacción se calentó hasta 60 °C durante 5 horas y 20 minutos. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante 18 horas y a continuación se evaporó para eliminar todo el THF. Se añadieron agua (10 mL), salmuera (2 mL) y éter dietílico (20 mL), se agitaron vigorosamente y se separó la capa de éter. La capa acuosa se extrajo con 3 x 10 mL de éter dietílico, los extractos de éter combinados se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtraron y se evaporaron para obtener una goma incolora (460 mg). Esta se cromatografió para obtener 2 productos:-

- 30 El 1.<sup>er</sup> producto fue un sólido de color amarillo pálido para (E)-2,4,4-trimetoxi-3-metil-N-[4-(trifluorometil)-2-piridil]but-2-enamida (315 mg, 57%).

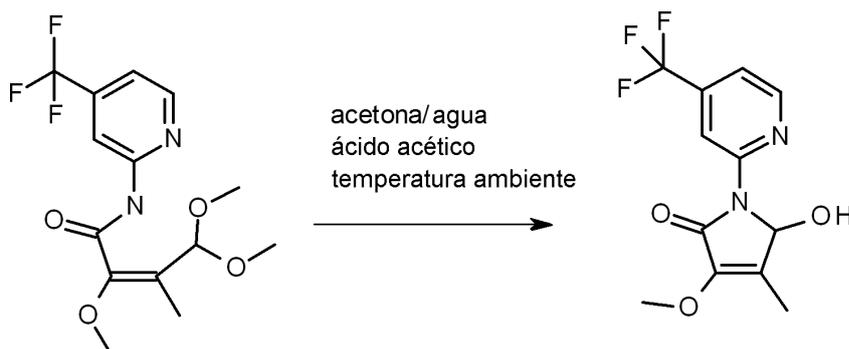
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 9.11 (s a, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 7.29 (dd, 1H), 5.95 (s, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.45 (s, 6H), 1.90 (s, 3H)

(punto de fusión: 49-60 °C).

5 El 2.º producto fue un sólido ceroso para (Z)-2,4,4-trimetoxi-3-metil-N-[4-(trifluorometil)-2-piridil]but-2-enamida (140 mg, 25%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 9.04 (s a, 1H), 8.62 (d, 1H), 8.47 (d, 1H), 7.28 (dd, 1H), 5.21 (s, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.42 (s, 6H), 2.11 (s, 3H)

#### **Paso 5**



10 Se disolvió (E)-2,4,4-trimetoxi-3-metil-N-[4-(trifluorometil)-2-piridil]but-2-enamida (281 mg, 0.841 mM) en acetona (2 mL) y agua (0.5 mL), a continuación se añadió ácido acético (0.50 mL) y la reacción se agitó a temperatura ambiente. Después de 2 horas, la reacción se evaporó para obtener un sólido blanco (233 mg, 96%).

Datos de  $^1\text{H}$  RMN 8.65 (d, 1H), 8.46 (d, 1H), 7.25 (dd, 1H), 5.99 (m, 1H), 5.20 (m, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

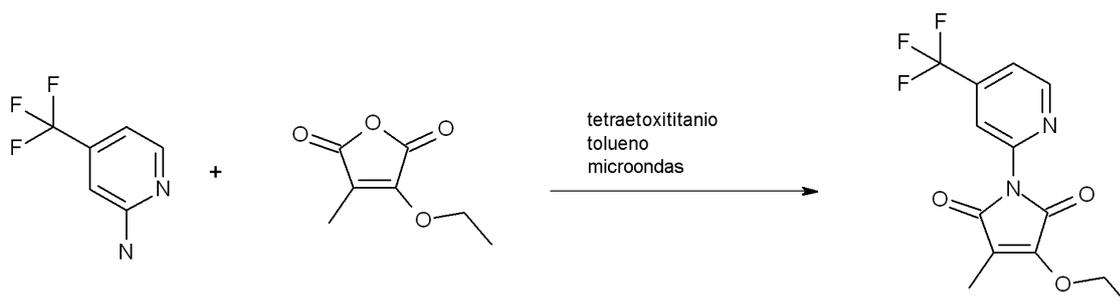
#### **Paso 6**



15 Se disolvió (Z)-2,4,4-trimetoxi-3-metil-N-[4-(trifluorometil)-2-piridil]but-2-enamida (125 mg, 0.808 mM) en acetona (1.40 mL) y agua (0.35 mL), a continuación se añadió ácido acético (0.15 mL) y la reacción se agitó a temperatura ambiente. Después de 1 hora, la reacción se evaporó para obtener un sólido blanco (107 mg, 99%).

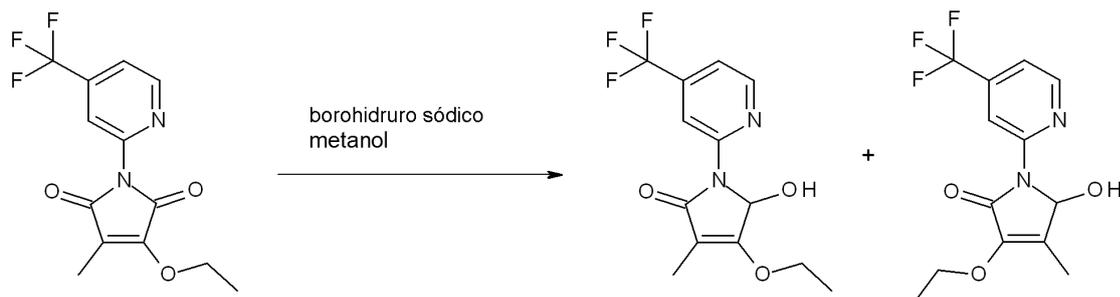
Datos de  $^1\text{H}$  RMN 8.64 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 7.24 (dd, 1H), 6.00 (s, 1H), 5.20 (s a, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

20 **Ejemplo 11: Preparación de 4-etoxi-2-hidroxi-3-metil-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]-2H-pirrol-5-ona (AI5)**

**Paso 1**

5 Se disolvieron 3-etoxi-4-metilfuran-2,5-diona (400 mg, pureza del 70% por masas de modo que la concentración era de 1.792 mM, preparada como se describe en el Ejemplo 14) y 4-(trifluorometil)piridin-2-amina (457 mg, 2.82 mM) en tolueno (3.5 mL), a continuación se añadió tetraetoxititanio (292 mg, 1.28 mM) y la reacción se calentó con agitación en un microondas a 130 °C durante 30 minutos. Se añadió más 3-etoxi-4-metilfuran-2,5-diona (160 mg, pureza del 70% por masas de modo que la concentración era de 0.717 mM) y la reacción se calentó con agitación en un microondas a 130 °C durante 30 minutos. La reacción se filtró a través de celite y se lavó con EtOAc, y el filtrado se evaporó para obtener un sólido ceroso (792 mg). Este se cromatografió para obtener un sólido blanco (503 mg, 65%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) 8.78 (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 7.50 (dd, 1H), 4.53 (c, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.46 (t, 3H).

**Paso 2**

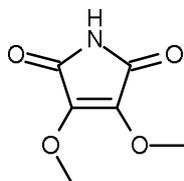
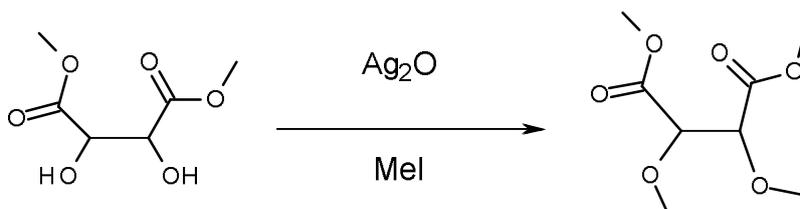
15 Se disolvió 3-etoxi-4-metil-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]pirrol-2,5-diona (363 mg, 1.209 mM) en metanol (3 mL) a continuación se añadió borohidruro sódico (35 mg, 0.9069 mM) de una vez y se produjo efervescencia. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 min, a continuación se añadieron acetato de etilo (10 mL) y salmuera diluida (ac., 5 mL), y la reacción se agitó. Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa dos veces con 2 x 5 mL de acetato de etilo más. Los extractos de acetato de etilo combinados se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se filtraron. El filtrado se evaporó para obtener un sólido blanco (360 mg) que se cromatografió para obtener 2 productos:-

1.º producto:- 4-etoxi-2-hidroxi-3-metil-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]-2H-pirrol-5-ona, sólido blanco (7 mg, 1.9%)

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): 8.65 (d, 1H), 8.46 (d, 1H), 7.25 (dd, 1H), 6.01 (s, 1H), 4.36 (m, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.37 (t, 3H).

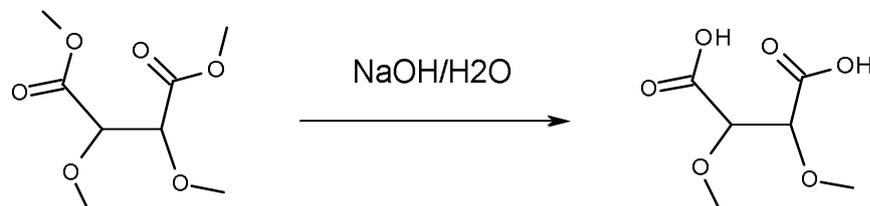
2.º producto:- 3-etoxi-2-hidroxi-4-metil-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]-2H-pirrol-5-ona, sólido blanco (140 mg, 38%)

25 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): 8.67 (d, 1H), 8.40 (d, 1H), 7.18 (dd, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.27 (s, 1H), 4.57 (m, 1H), 4.38 (m, 1H), 1.89 (s, 3H), 1.45 (t, 3H).

**Ejemplo 12: Preparación de 3,4-dimetoxipirrol-2,5-diona****Paso 1**

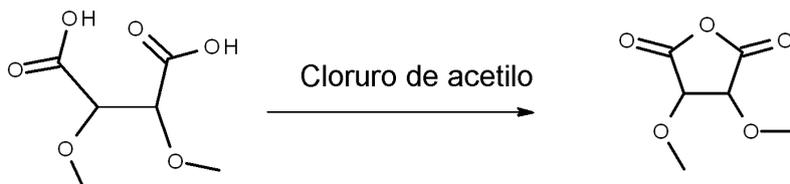
- 5 Se añadió MeI (utilizado como disolvente, 350 mL) a una mezcla agitada de tartrato de dimetilo (60 g, 0.34 moles) y  $\text{Ag}_2\text{O}$  (172 g, 0.74 moles). La mezcla de reacción se calentó (45-50 °C) durante 3 horas y después se analizó por RMN. Se añadió otra porción  $\text{Ag}_2\text{O}$  (86 g, 0.37 moles). La mezcla de reacción se calentó (45-50 °C) durante 2 horas más y después se dejó enfriar hasta TA durante la noche. La mezcla de reacción se analizó por RMN. Se añadió  $\text{Et}_2\text{O}$  y la mezcla de reacción se filtró (Hi Flo). La mezcla de reacción se evaporó para producir un líquido amarillo pálido (68.4 g, 98%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.23 (s, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.47 (s, 3H) (molécula simétrica).

**Paso 2**

- 15 Se añadió la solución de hidróxido sódico (29.9 g, 0.75 moles en 500 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ) a 2,3-dimetoxibutanodioato de dimetilo (68.4 g, 0.33 moles) y la mezcla de reacción se calentó (75-80 °C) durante 4 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta TA durante la noche y después se lavó con  $\text{EtOAc}$ . La capa acuosa se acidificó ( $\text{HCl}$  conc. hasta pH 3, 5 mL aprox.) y se evaporó para producir un sólido blanco (83.8 g, 86%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 3.94 (s, 1H), 3.29 (s, 3H) (molécula simétrica).

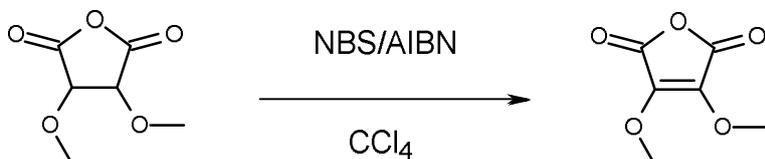
**Paso 3**

- 20 El ácido 2,3-dimetoxibutanodioico (finamente molido) (83.8 g (pureza del 60%), 0.28 moles (aprox.)) se añadió en porciones a cloruro de acetilo (250 mL, utilizado como disolvente) enfriado en un baño de hielo/agua (10 °C). La mezcla de reacción se calentó a continuación (70-75°C) durante 2 horas y después se dejó enfriar hasta TA. La mezcla de reacción se filtró (Hi Flo) para eliminar el material insoluble (este se lavó con tolueno) y se evaporó (se añadió tolueno para formar un azeótropo con el cloruro de acetilo/ácido acético) para producir un aceite rojo/marrón que cristalizó en reposo. La muestra se lavó con isohexano (+ un poco de  $\text{Et}_2\text{O}$ ) para producir un sólido marrón amarillento (30.6 g, 68%).

25

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.43 (s, 1H), 3.72 (s, 3H) (molécula simétrica).

**Paso 4**

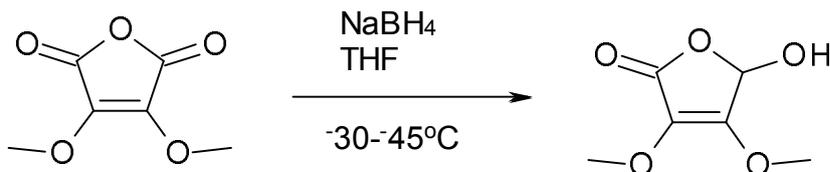


5 Se añadió NBS (44.4 g, 0.25 moles) a una mezcla agitada de 3,4-dimetoxitetrahydrofuran-2,5-diona (30.6 g, 0.19 moles) en  $\text{CCl}_4$  (500 mL) y a continuación se añadió AIBN (cat). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 horas y después se calentó a reflujo durante la noche. La mezcla de reacción se enfrió hasta TA y a continuación en un baño de enfriamiento ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ). La mezcla de reacción fría se filtró para eliminar el subproducto succinímido insoluble. El filtrado se volvió turbio en reposo y entonces se volvió a filtrar (Hi-Flo), y a continuación se evaporó para producir un líquido móvil de color naranja pálido. La muestra se disolvió en  $\text{Et}_2\text{O}$  (150 mL) y esta se enfrió en un baño de hielo seco/acetona ( $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ), y se rascaron las paredes del matraz de vidrio para estimular la cristalización. La mezcla de reacción se dejó reposar en el

10 baño de enfriamiento durante 10-15 min y a continuación se añadió isohexano (200 mL) lentamente. La mezcla de reacción se dejó reposar en el baño de enfriamiento durante 10 min y a continuación el precipitado se filtró (se lavó con isohexano frío que contenía un poco de  $\text{Et}_2\text{O}$ ) para producir un sólido blanquecino (19.3 g, 64%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.14 (s, se asumió que correspondía a 6H).

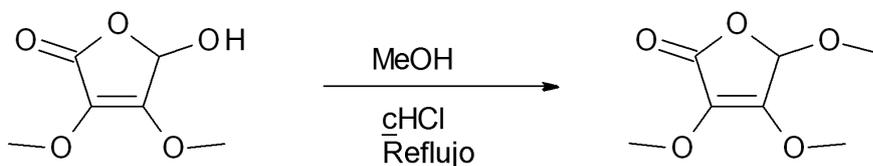
15 **Paso 5**



20 Se disolvió 3,4-dimetoxifuran-2,5-diona (949 mg, 6.0 mM) en tetrahydrofurano (15 mL). La solución se enfrió hasta una temperatura comprendida entre  $-30$  y  $-45\text{ }^\circ\text{C}$ . Se añadió borohidruro sódico (57 mg, 1.5 mM) en una porción y la mezcla se agitó en frío durante 3 horas. Se añadió agua (2 mL) y la mezcla se dejó calentar hasta temperatura ambiente. Se evaporaron 15 mL del disolvente para producir un semisólido amarillo pálido que se cromatografió para obtener 2-hidroxi-3,4-dimetoxi-2H-furan-5-ona como un aceite incoloro (380 mg, 40%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 5.82 (s, 1H); 4.76 (s a, 1H); 4.13 (s, 3H); 3.87 (s, 3H).

**Paso 6**

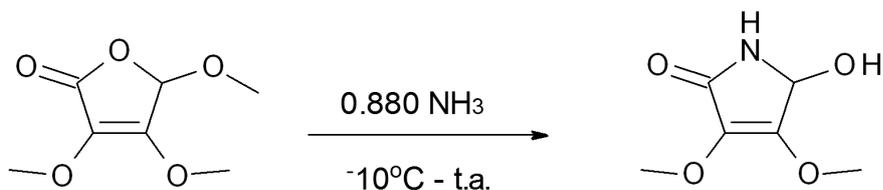


25 Se disolvió 2-hidroxi-3,4-dimetoxi-2H-furan-5-ona (360 mg, 2.25 mM) en metanol (40 mL). Se añadió ácido clorhídrico concentrado (3 gotas). La solución se calentó a reflujo con agitación durante 6 horas, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se dejó reposar durante la noche. El disolvente se evaporó para producir un residuo amarillo pálido que se diluyó con diclorometano (20 mL) y agua (10 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con diclorometano (10 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se evaporó para obtener 2,3,4-trimetoxi-2H-furan-5-ona como un líquido amarillo pálido (391 mg, rendimiento cuantitativo).

30

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 5.49 (s, 1H); 4.12 (s, 3H); 3.89 (s, 3H); 3.55 (s, 3H).

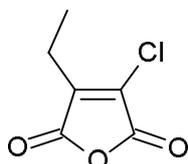
**Paso 7**



5 Se enfrió una solución 0.880 de amoníaco (100 mL, exceso) hasta 5 °C. Se añadió 2,3,4-trimetoxi-2H-furan-5-ona (4.5 g, 25.8 mM) en porciones. La mezcla se agitó en frío durante 30 minutos, se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 16 horas. El disolvente se evaporó (manteniendo la temperatura del matraz por debajo de 40 °C) para producir un sólido de color pardo pálido. El sólido se lavó con cloroformo y se filtró, se lavó con cloroformo de nuevo y se secó con succión para obtener 2-hidroxi-3,4-dimetoxi-1,2-dihidropirrol-5-ona como un sólido pardo cristalino (3.848 g, 93%).

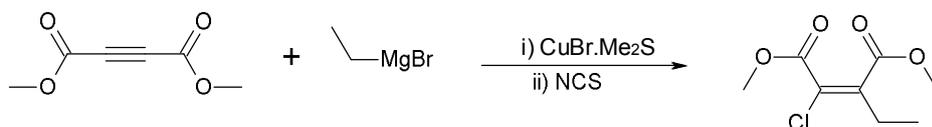
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 5.73 (s ancho, 1H); 5.29 (d, 1H); 4.08 (s, 3H); 3.88 (s, 3H); 2.63 (s ancho, 1H).

### Ejemplo 13: Preparación de 3-cloro-4-etilfuran-2,5-diona



10

#### Paso 1

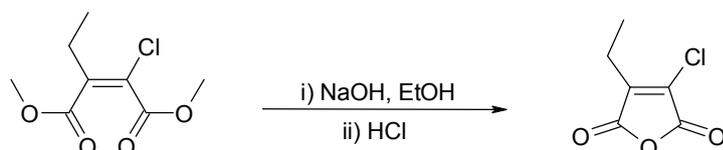


15 En atmósfera de nitrógeno se suspendió sulfuro de dimetilo-bromuro de cobre (1.234 g, 6 mM) en THF (30 ml), se agitó vigorosamente y a continuación se enfrió hasta -45 °C. Se añadió bromuro de etilmagnesio (2 M en THF, 3 mL, 6 mM) gota a gota manteniendo la temperatura por debajo de -45 °C, después de lo cual la mezcla se enfrió hasta -78 °C. Se añadió acetilendicarboxilato de dimetilo (0.62 ml, 5 mM) disuelto en THF (7.5 mL) gota a gota manteniendo la temperatura por debajo de -67 °C. Después de 20 minutos a -78 °C, se añadió la N-clorosuccinimida (0.668 g, 5 mM) y se continuó agitando a -78 °C durante 90 minutos. La reacción se detuvo mediante la adición de solución de cloruro de amonio saturada y la mezcla se calentó hasta temperatura ambiente.

20 La fracción acuosa se separó y se extrajo con 3 x 50 mL de acetato de etilo, las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con agua (50 mL) y salmuera (50 mL), y a continuación se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y evaporaron. El producto crudo se purificó parcialmente mediante cromatografía para obtener una mezcla del producto deseado y acetilendicarboxilato de dimetilo sin reaccionar. Se supuso que el rendimiento era del 100%.

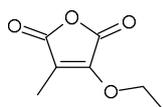
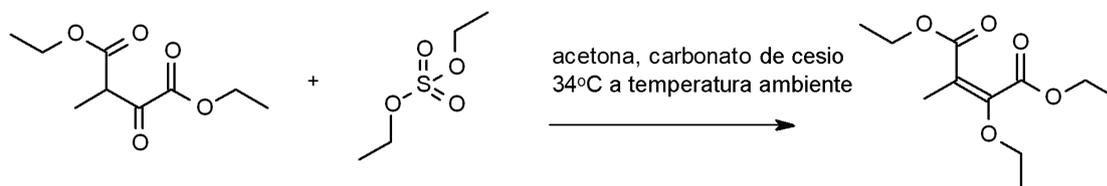
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.83 (3H, s); 3.81 (3H, s); 2.58 (2H, c); 1.12 (3H, t).

#### Paso 2



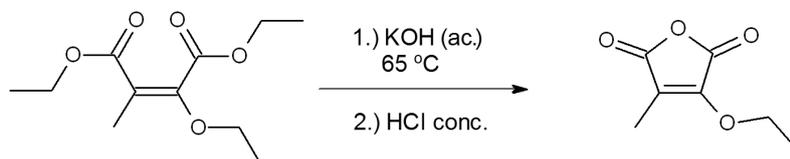
30 Se disolvió (E)-2-cloro-3-etilbut-2-enedioato de dimetilo (suponiendo un rendimiento del 100% de la reacción anterior, 5 mM) en etanol (7.5 ml) e hidróxido de sodio (solución 2 M, 9 mL, 18 mM) y a continuación se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se acidificó con HCl (2 M, 10 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 25 mL), los extractos orgánicos combinados se secaron con sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó para obtener un aceite marrón. El producto crudo se empleó directamente en la siguiente etapa de la síntesis y se supuso que el rendimiento era del 100%.

### Ejemplo 14: Preparación de 3-etoxi-4-metilfuran-2,5-diona

**Paso 1**

5 Se suspendió carbonato de cesio (20.43 g, 62.71 mM) en acetona (50 mL) con agitación a temperatura ambiente, a continuación se añadió 2-metil-3-oxobutanodioato de dietilo (12.68 g, 62.71 mM) en una única porción, lavando con acetona (5 mL). La reacción era exotérmica, alcanzando una temperatura de 34 °C, y se produjo una ligera efervescencia y la reacción adquirió un color amarillo. La reacción se agitó durante 5 minutos, momento en el que se encontraba a 33 °C. Se añadió sulfato de dietilo (9.669 g, 62.71 mM) en 1 minuto, sin que se produjera una reacción exotérmica. La reacción se agitó y se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 27 horas. La mayor parte de la acetona se evaporó, a continuación se añadieron agua (100 mL) y diclorometano (100 mL), se agitó y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo con 2 x 50 mL de diclorometano más y los extractos de diclorometano combinados se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se filtraron para obtener un aceite ámbar (18.1 g) que se cromatografió para obtener un aceite incoloro (12.50 g, pureza del 93% de modo que el rendimiento fue del 80%).

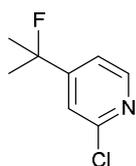
15 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) 4.33 (q, 2H), 4.17 (c, 2H), 3.95 (c, 2H), 1.84 (s, 3H), 1.36(t, 3H), 1.33 (t, 3H), 1.27 (t, 3H).

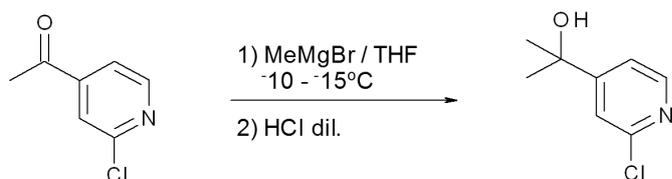
**Paso 2**

20 Se disolvió (*E*)-2-etoxi-3-metilbut-2-enodioato de dietilo (7.20 g, 31.3 mM) en etanol (9 mL) a continuación se añadió KOH 2 N (ac., 39 mL, 78 mM) y la reacción se calentó a 65 °C con agitación durante 2.5 horas. La reacción se enfrió hasta 0 °C y a continuación se acidificó lentamente con ácido clorhídrico concentrado (8 mL). La reacción se extrajo posteriormente con 6 porciones de EtOAc, (200 mL, 150 mL y después 4 x 100 mL) y los extractos combinados se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se filtraron. El disolvente se evaporó y se añadió diclorometano para formar una azeótropo con el residuo el cual se eliminó por evaporación para obtener un líquido incoloro (3.15 g).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) 1.44 (t,3H), 2.02s (s,3H), 4.61c (c,2H).

25 La muestra contenía un 30% de acetato de etilo por masas, de modo que el rendimiento de 3-etoxi-4-metilfuran-2,5-diona fue del 45%.

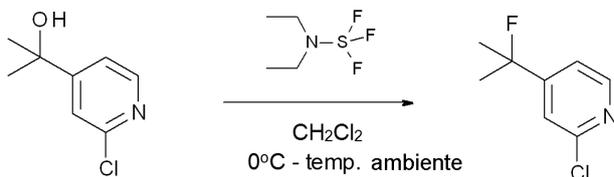
**Ejemplo 15: Preparación de 2-cloro-4-(1-fluoro-1-metiletil)piridina****Paso 1**



Se disolvió solución de bromuro de metilmagnesio (10 mL, 30 mM, 3.0 M en éter dietílico) en tetrahidrofurano (45 mL) con agitación en atmósfera de nitrógeno y la mezcla se enfrió hasta aproximadamente  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se añadió una solución de 1-(2-cloro-4-piridil)etanona (2.33 g, 15 mM) en tetrahidrofurano (15 mL) gota a gota manteniendo la temperatura de reacción por debajo de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la mezcla se agitó en frío durante 20 minutos. Se añadió HCl 2 N (15 mL, 30 mM) lentamente y se continuó agitando durante una hora una vez que la efervescencia había cesado. Se evaporaron 40 mL del disolvente, y la mezcla se diluyó con agua (30 mL) y se extrajo con acetato de etilo (100, 50, 25 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se evaporó para obtener un aceite amarillo pálido turbio que se cromatografió para obtener un aceite incoloro (2.17 g, 84%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.32 (d, 1H); 7.46 (d, 1H); 7.30 (dd, 1H); 2.12 (s, 1H); 1.57 (s, 6H).

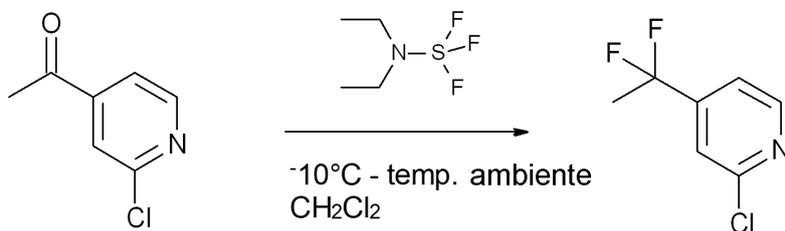
### Paso 2



Se disolvió 2-(2-cloro-4-piridil)propan-2-ol (1.03 g, 6 mM) en diclorometano (40 mL) y la solución se enfrió hasta  $0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se añadió trifluoruro de dietilaminoazufre (2.42 g, 1.98 mL, 15 mM) gota a gota en 15 minutos, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La solución se agitó en frío durante 2 horas, se dejó calentar lentamente hasta temperatura ambiente y se dejó reposar durante la noche. La mezcla de reacción se añadió gradualmente a solución saturada de hidrogenocarbonato de sodio (30 mL) y hielo (100 mL), asegurándose de que el pH de la solución fuera  $>7$  en todo momento. Después de 30 minutos, la mezcla se diluyó con diclorometano (30 mL) y agua (20 mL), y se separó la fase orgánica. La fase acuosa se extrajo de nuevo con diclorometano (2 x 20 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se evaporó para obtener un líquido marrón amarillento que se cromatografió para obtener 2-cloro-4-(1-fluoro-1-metiletil)piridina como un líquido incoloro (0.686 g, 66%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.37 (d, 1H); 7.33 (d, 1H); 7.19 (dd, 1H); 1.69 (s, 3H); 1.64 (s, 3H).

### 25 Ejemplo 16: Preparación de 2-cloro-4-(1,1-difluoroetil)piridina

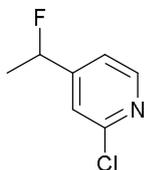


Se disolvió 1-(2-cloro-4-piridil)etanona (2.18 g, 14 mM) en diclorometano (40 mL) y la solución se enfrió hasta una temperatura comprendida entre  $0$  y  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se añadió fluoruro de dietilaminoazufre (4.51 g, 3.7 mL, 28 mM) gota a gota en 10 minutos, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante la adición. La solución se agitó en frío durante 2 horas, se dejó calentar lentamente hasta temperatura ambiente y se dejó reposar durante la noche. Se añadió más fluoruro de dietilaminoazufre (1.22 g, 1.0 mL, 7.57 mM) y la mezcla se agitó durante 3 horas. La mezcla de reacción se añadió gradualmente a solución saturada de hidrogenocarbonato de sodio (30 mL) y hielo (100 mL), asegurándose de que el pH de la solución fuera  $>7$  en todo momento. Después de 30 minutos, la mezcla se diluyó con diclorometano (30 mL) y agua (20 mL), y se separó la fase orgánica. La fase acuosa se extrajo de nuevo con diclorometano (2 x 20 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se evaporó para obtener un líquido naranja intenso que se cromatografió

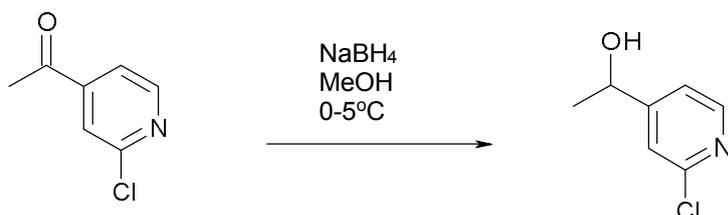
para obtener 2-cloro-4-(1,1-difluoroetil)piridina como un líquido incoloro (1.58 g, 64%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.49 (d, 1H); 7.83 (dd, 1H); 7.45 (d, 1H); 1.91 (t, 3H).

**Ejemplo 17: Preparación de 2-cloro-4-(1-fluoroetil)piridina**



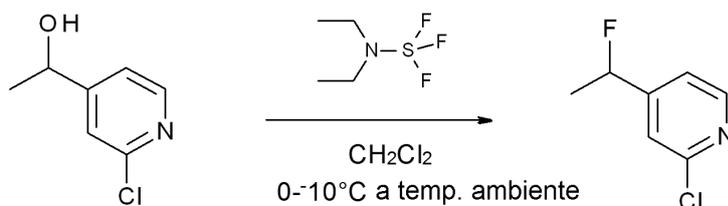
5 **Paso 1**



Se disolvió 1-(2-cloro-4-piridil)etanona (2.33 g, 15 mM) en MeOH (100 mL) con agitación en atmósfera de nitrógeno y la solución se enfrió hasta aproximadamente 0-5 °C. Se añadió borohidruro sódico (567 mg, 15 mM) en dos porciones en 5 minutos. La mezcla de reacción se agitó en frío durante 2 horas y después se dejó calentar hasta 10 °C. Se añadió agua (2 mL) lentamente, y a continuación se evaporaron 80 mL de disolvente. La mezcla se diluyó con acetato de etilo (30 mL) y se separó la fase orgánica. La fase acuosa se extrajo además con acetato de etilo (20 mL) y los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua (10 mL), se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se evaporó para obtener 1-(2-cloro-4-piridil)etanol como un aceite amarillo pálido (2.46 g, rendimiento cuantitativo).

15  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.31 (d, 1H); 7.37 (d, 1H); 7.21 (dd, 1H); 4.91 (dc, 1H); 2.43 (d, 1H); 1.50 (d, 3H).

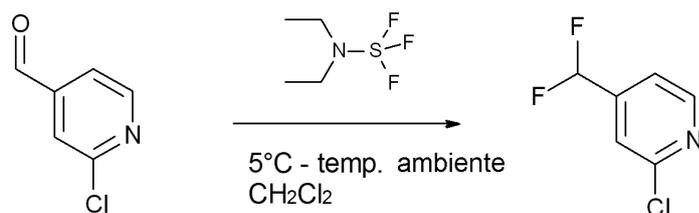
**Paso 2**



Se disolvió 1-(2-cloro-4-piridil)etanol (1.00 g, 6.35 mM) en diclorometano (30 mL) con agitación y la solución se enfrió hasta una temperatura comprendida entre 0 y -10 °C. Se añadió fluoruro de dietilaminoazufre (2.05g, 1.68 mL, 12.69 mM) gota a gota en 10 minutos, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de -5 °C durante la adición. La solución se agitó en frío durante 2 horas, se dejó calentar lentamente hasta temperatura ambiente y se dejó reposar durante la noche. La mezcla de reacción se añadió gradualmente a solución saturada de hidrogenocarbonato de sodio (30 mL) y hielo (100 mL), asegurándose de que el pH de la solución fuera >7 en todo momento. Después de 30 minutos, la mezcla se diluyó con diclorometano (30 mL) y agua (20 mL), y se separó la fase orgánica. La fase acuosa se extrajo de nuevo con diclorometano (2 x 20 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se evaporó para obtener un líquido verde que se cromatografió para obtener 2-cloro-4-(1-fluoroetil)piridina como un líquido incoloro (720 mg, 71%).

30  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.39 (d, 1H); 7.30 (d, 1H); 7.17 (dd, 1H); 5.60 (dc, 1H); 1.62 (dd, 3H).

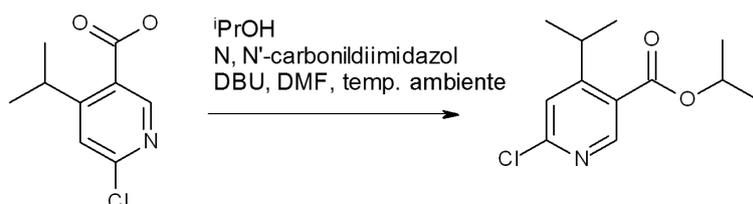
**Ejemplo 18: Preparación de 2-cloro-4-(difluorometil)piridina**



Se disolvió 2-cloropiridin-4-carbaldehído (990 mg, 7.0 mM) en diclorometano (40 mL) con agitación y la solución se enfrió hasta 0-5 °C. Se añadió trifluoruro de dietilaminoazufre (2.82 g, 2.31 mL, 17.5 mM) gota a gota en 15 minutos, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 5 °C. La solución se agitó en frío durante 2 horas, se dejó calentar lentamente hasta temperatura ambiente y se dejó reposar durante la noche. La mezcla de reacción se añadió gradualmente a solución saturada de hidrogenocarbonato de sodio (30 mL) y hielo (100 mL), asegurándose de que el pH de la solución fuera >7 en todo momento. Después de 30 minutos, la mezcla se diluyó con diclorometano (30 mL) y agua (20 mL), y se separó la fase orgánica. La fase acuosa se extrajo de nuevo con diclorometano (2 x 20 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se evaporó para obtener un líquido amarillo que se cromatografió para obtener 2-cloro-4-(difluorometil)piridina como un líquido incoloro (813 mg, 71%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.54 (d, 1H); 7.81 (dd, 1H); 7.45 (d, 1H); 6.71 (t, 1H).

#### **Ejemplo 19: Preparación de 6-cloro-4-isopropilpiridin-3-carboxilato de isopropilo**



Se suspendió el ácido 6-cloro-4-isopropilpiridin-3-carboxílico (1.00 g, 5.01 mM) en *N,N*-dimetilformamida (10 mL) y se añadió *N,N'*-carbonyldiimidazol (0.912 g, 5.51 mM). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se añadió isopropanol (0.452 g, 0.575 mL, 7.51 mM) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (1.14 g, 1.12 mL, 7.51 mM). La mezcla se agitó durante 1 hora y a continuación se dejó reposar a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se diluyó con agua (10 mL) y se extrajo con éter dietílico (3 x 20 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua (2 x 10 mL), se secaron con sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se evaporó para obtener un líquido marrón claro que se cromatografió para obtener 6-cloro-4-isopropilpiridin-3-carboxilato de isopropilo como un líquido incoloro (0.62 g, 51%).

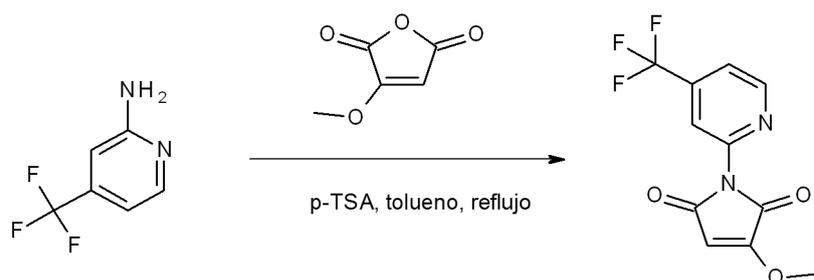
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.71 (s, 1H); 7.32 (s, 1H); 5.26 (m, 1H); 3.80 (m, 1H); 1.38 (d, 6H); 1.26 (d, 6H).

#### **Ejemplo 20: Preparación de 4-bromo-2-hidroxi-3-metoxi-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]-2H-pirrol-5-ona (AJ1)**



25

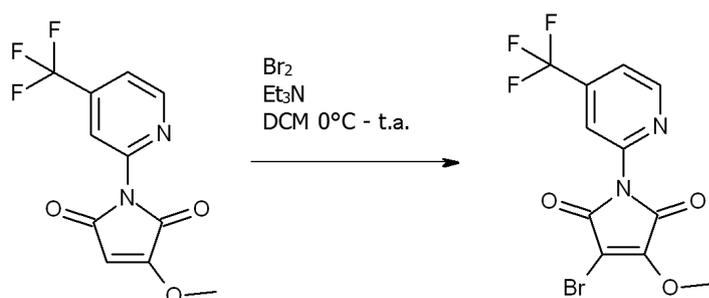
#### **Paso 1**



5 Se disolvieron 3-metoxifuran-2,5-diona (descrita, p. ej., en *Synthesis*, 2003, **3**, p. 346-349; 0.590 g, 4.61 mM), 4-(trifluorometil)piridin-2-amina (1.49 g, 9.21 mM) y ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (0.015 g, 0.079 mM) en tolueno (20 mL). La mezcla se calentó a reflujo con agitación durante 7 horas, se dejó enfriar y reposar a temperatura ambiente durante 15 horas. El disolvente se evaporó y el residuo se diluyó con acetato de etilo (20 mL), se lavó con salmuera saturada (10 mL), se secó con sulfato de magnesio, se filtró y el filtrado se evaporó para obtener un aceite marrón que se cromatografió para obtener 3-metoxi-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]pirrol-2,5-diona como un aceite marrón claro (0.415 g, 33%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.80 (d, 1); 7.63 (s, 1H); 7.53 (d, 1H); 5.65 (s, 1H); 4.04 (s, 3H).

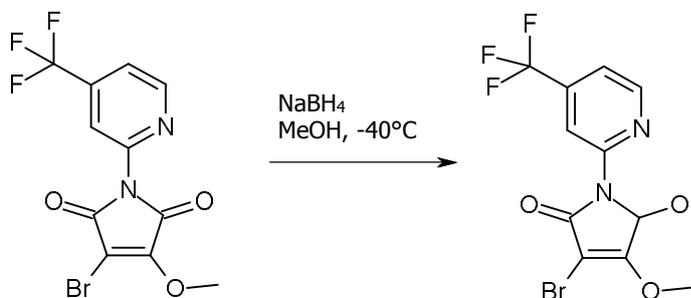
### 10 Paso 2



15 Se disolvió 3-metoxi-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]pirrol-2,5-diona (0.400 g, 1.47 mM) en diclorometano (15 mL) y la solución se enfrió hasta 0 °C. Se añadió bromo (0.235 g, 1.47 mM, 0.180 mL) gota a gota en 5 minutos. La mezcla se agitó en frío durante 30 minutos, se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta 0 °C y se añadió trietilamina (0.164 g, 1.62 mM, 0.225 mL) gota a gota. La mezcla se dejó calentar hasta temperatura ambiente, se agitó durante 30 minutos, se lavó con agua (2 x 5 mL), se secó con sulfato de magnesio, se filtró y el filtrado se evaporó para obtener un sólido naranja oscuro que se cromatografió para obtener 3-bromo-4-metoxi-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]pirrol-2,5-diona como un sólido amarillo pálido (142 mg, 27.5%).

20  $^1\text{H RMN}$ : ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.80 (d, 1H); 7.62 (s, 1H); 7.55 (d, 1H); 4.44 (s, 3H).

### Paso 3

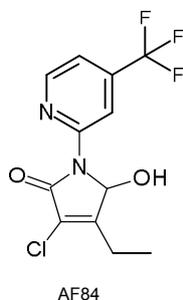


25 Se disolvió 3-bromo-4-metoxi-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]pirrol-2,5-diona (0.138 g, 0.393 mM) en metanol (15 mL) y la solución se enfrió hasta -40 °C. Se añadió borohidruro sódico (0.0149 g, 0.393 mM) en una porción y la mezcla se agitó a -40 °C durante 2 horas. La mezcla se dejó calentar hasta 0 °C y se añadió agua (20 mL) lentamente para obtener una suspensión fina. La mezcla se filtró, y los sólidos recolectados se lavaron con agua y se secaron con succión para obtener 4-bromo-2-hidroxi-3-metoxi-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]-2H-pirrol-5-ona como un polvo blanco

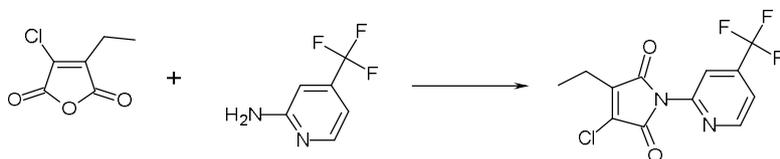
(0.091 g, 66%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.63 (s, 1H); 8.43 (d, 1H); 7.25 (d, 1H); 6.24 (d, 1H); 5.30 (d, 1H); 4.34 (s, 3H).

**Ejemplo 21: Preparación de 4-cloro-3-etil-2-hidroxi-1-[4-(trifluorometil)-2-piridil]-2H-pirrol-5-ona (AF84)**



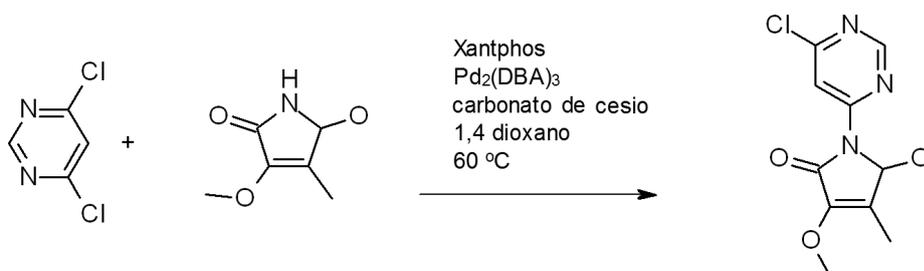
5 **Paso 1**



10 Se agitaron 3-cloro-4-etilfuran-2,5-diona (crudo del Ejemplo I2, 2.5 mM) y 4-trifluorometilpiridin-2-ilamina (0.405 g, 2.5 mM) en tolueno (10 mL), a continuación se añadió ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (0.01 g, cat.) y la mezcla se calentó hasta 95 °C. Después de 1 hora, el análisis por UPLC indicó la presencia del producto deseado por lo que el disolvente se eliminó y el material crudo se purificó mediante cromatografía. Se obtuvo el producto deseado como un sólido blanco (0.158 g, 21% en 3 pasos).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.81 (1H, d); 7.63 (1H, s); 7.55 (1H, d); 2.64 (2H, c); 1.28 (3H, t).

**Ejemplo 22: Preparación de 1-(6-cloropirimidin-4-il)-2-hidroxi-4-metoxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (CI2)**

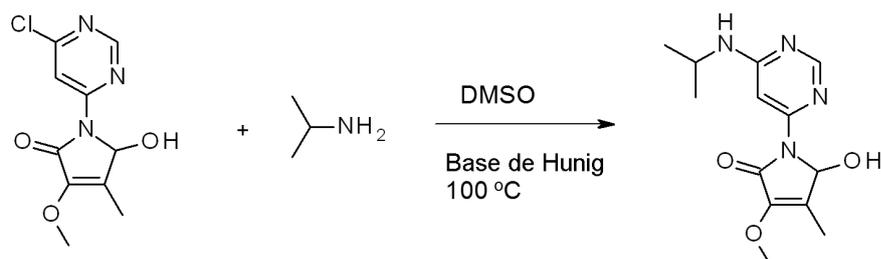


15 Se calentaron 4,6-dicloropirimidina (179 mg, 1.20 mM), carbonato de cesio (0.386 g, 2 mM), 2-hidroxi-4-metoxi-3-metil-1,2-dihidropirrol-5-ona (143 mg, 1 mM), Xantphos (89 mg, 0.15 mM),  $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$  (36 mg, 0.04 mM) y 1,4-dioxano (4 mL) con agitación a 60 °C durante 1 hora. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se evaporó para obtener una goma ámbar que se cromatografió para obtener un sólido blanco (161 mg, 63%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.68 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 5.97 (d, 1H), 4.93 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.09 (s, 3H);

20 punto de fusión = 131-135 °C.

**Ejemplo 23: Preparación de N2-hidroxi-1-[6-(isopropilamino) pirimidin-4-il]-4-metoxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (CI4)**

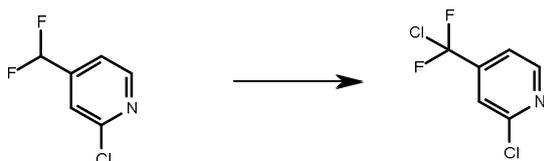


Se disolvió 1-(6-cloropirimidin-4-il)-2-hidroxi-4-metoxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (105 mg, 0.411 mM) en DMSO anhidro (0.400 mL), a continuación se añadió propan-2-amina (0.070 mL, 0.821 mM) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. La solución se calentó con agitación en un microondas a 80 °C durante 10 minutos y a continuación a 100 °C durante 10 minutos. Se añadió *N*-etil-*N*-isopropilpropan-2-amina (52 mg, 0.4012 mM), y se calentó con agitación en un microondas a 80 °C durante 20 minutos y a continuación a 100°C durante 10 minutos. La mezcla de reacción se purificó directamente mediante cromatografía en fase inversa para obtener un sólido beis pálido (47 mg, 40%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): 10.13 (s a, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.79 (m a, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.37 (dd, 6H);

punto de fusión = 141-152 °C.

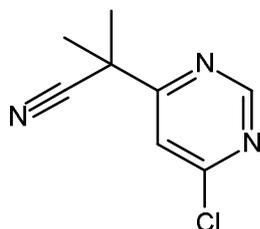
#### **Ejemplo 24: Preparación de 2-cloro-4-[cloro(difluoro)metil]piridina**



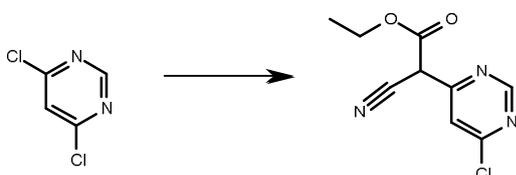
Se suspendió 2-cloro-4-(difluorometil)piridina (preparada como se describe en el Ejemplo 18) (0.95 g, 5.81 mM) en CCl<sub>4</sub> (3.3 mL) y a continuación se añadieron ácido tricloroisocianúrico (TCICA, 675 mg, 2.9 mM) y peróxido de bis(benzoilo) (BBPO, 70 mg, 0.29 mM), y la mezcla se calentó hasta 160 °C en el microondas durante 30 min. Se añadió más BBPO (70 mg, 0.29 mM) y la mezcla se calentó hasta 180 °C en el microondas durante 20 min. Se añadió más BBPO (70 mg, 0.29 mM) y la mezcla se calentó hasta 180 °C en el microondas durante 20 min. La mezcla se enfrió, se filtró a través de celite y el residuo se lavó con diclorometano. Se añadieron 2.3 g de celite al filtrado y se concentró a sequedad, a continuación se purificó mediante cromatografía en columna de sílice (eluyente: 0-7% de acetato de etilo en isohexano) para obtener 700 mg de un aceite incoloro (61% de rendimiento).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) 8.58 (1H, dd), 7.57 (d, 1H), 7.45 (dd, 1H).

#### **Ejemplo 25: Preparación de 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-metilpropanonitrilo**

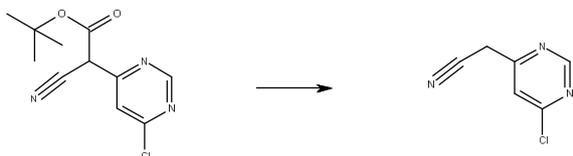


#### **Paso 1**

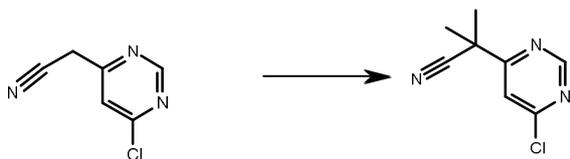


En atmósfera de nitrógeno, se añadió cianoacetato de *tert*-butilo (236 g, 0.67 M) a una solución de 4,6-

- 5 dicloropirimidina (100 g, 0.67 M) en tetrahidrofurano (1.0 L). La mezcla de reacción se enfrió hasta 0 °C y se añadió hidruro sódico (suspensión al 60% en aceite mineral, 2.5 eq.). A continuación, la mezcla se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 2 h. La mezcla de reacción se desactivó con solución saturada de cloruro de amonio helada y se extrajo con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El producto crudo (170 g) se utilizó directamente en el siguiente paso sin purificación posterior.

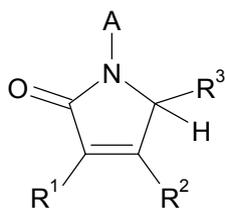
**Paso 2**

- 10 Se suspendió 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-cianoacetato de *tert*-butilo (150 g, 0.59 M) en diclorometano (1.5 L) y se añadió ácido trifluoroacético (1.1 L, 1.1 M) a temperatura ambiente, a continuación la mezcla de reacción se agitó durante 2 h. Se añadió agua y se separó la capa orgánica. La capa acuosa se extrajo varias veces con diclorometano. Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. Este material crudo (150 g) se utilizó en el siguiente paso sin purificación posterior.

**Paso 3**

- 15 Se disolvió 2-(6-cloropirimidin-4-il)acetronitrilo (150 g, 0.97 M) en *N,N*-dimetilformamida (1.5 L) y se añadieron yoduro de metilo (306 mL, 4.8 M) y carbonato de potasio (675 g, 4.8 M) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a TA durante la noche, a continuación se añadió agua y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna para obtener 89 g, 50% de rendimiento del producto dedeado junto con el subproducto monometilado.
- 20

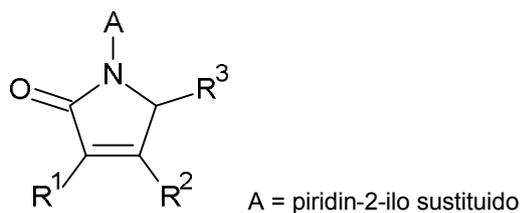
La Tabla 1 enumera compuestos de fórmula general



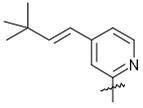
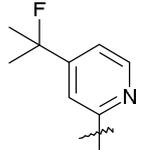
- 25 donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y A son como se definen en la tabla.

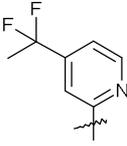
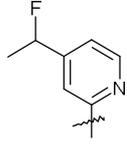
Estos compuestos se sintetizaron mediante los métodos generales de los Ejemplos 1-23.

Tabla 1 – Compuestos de la invención

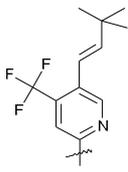


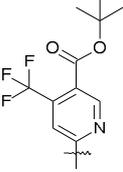
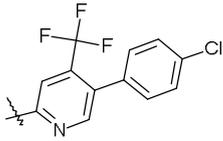
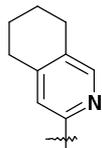
Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AF1	Cl	Me	OH			9.16 (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 6.40 (d, 1H), 6.13 (d, 1H), 5.44-5.40 (m, 2H), 4.07 (c, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.40 (t, 3H)
AF2	Cl	Me	OH			8.64 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 6.16-6.12 (m, 1H), 5.35 (d, 0.5H), 5.29 (d, 0.5H), 2.20 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.41 (d ap., 3H)
AF3	Cl	Me	OH	5-Ciano-4-trifluorometilpiridin-2-ilo	/ 162-166	8.86 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 6.20 (d, 1H), 4.78 (d, 1H), 2.24 (s, 3H)
AF5	Cl	Me	OH	3-Fluoro-4-trifluorometilpiridin-2-ilo	/ goma	8.38 (d, 1H); 7.46 (t, 1H); 6.20 (s, 1H); 4.19 (s a, 1H); 2.18 (s, 3H)
AF7	Cl	Me	OH	5-Etinal-4-trifluorometilpiridin-2-ilo		8.71 (s, 1H), 8.58 (s, 1H), 6.15 (d, 1H), 5.04 (d, 1H), 3.46 (s, 1H), 2.21 (s, 3H)
AF10	Cl	Me	OAc	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo		8.59 (d, 1H); 8.48 (d, 1H); 7.50 (s, 1H); 7.29 (dd, 1H); 2.12 (s, 3H); 2.10 (s, 3H)
AF12	Cl	Me	OH		/ 133-135	8.64 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 6.25 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 5.31 (d, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.74 (s, 3H)
AF13	Cl	Me	OH		/ 141-144	8.60 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 6.67-6.58 (m, 1H), 6.31-6.19 (m, 1H), 6.12 (d, 1H), 5.27 (d, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.96 (dd, 3H)

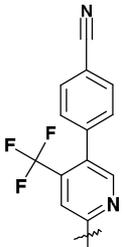
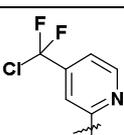
Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AF18	Cl	Me	OH		/ 128-130	8.65 (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 7.02-6.92 (m, 1H), 6.15 (d, 1H), 5.77 (d, 1H), 5.50 (d, 1H), 5.23 (d, 1H), 2.20 (s, 3H)
AF19	Cl	Me	OAc	5-Metiltiopiridin-2-ilo		8.21 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.45 (s, 1H), 2.50 (s, 3H), 2.10 (s, 6H)
AF21	Cl	Me	OAc	5-Metilsulfinilpiridin-2-ilo		8.45-8.60 (m, 2H), 8.00-8.10 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 2.80 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.12 (s, 3H)
AF22	Cl	Me	OAc	5-Metilsulfonylpiridin-2-ilo		8.85 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.24 (dd, 1H), 7.50 (s, 1H), 3.10 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.14 (s, 3H)
AF23	Cl	Me	OH	5-Isopropoxycarbonil-4-isopropilpiridin-2-ilo		8.71 (s, 1H); 8.43 (s, 1H); 6.12 (d, 1H); 5.56 (d, 1H); 5.26 (m, 1H); 3.88 (m, 1H); 2.19 (s, 3H); 1.38 (d, 6H); 1.29 (d, 3H); 1.27 (d, 3H)
AF24	Cl	Me	OH	5-Bromo-4-metilpiridin-2-ilo	/ 184.6-186.5	8.32 (s, 1H); 8.28 (s, 1H); 6.06 (d, 1H); 5.38 (d, 1H); 2.44 (s, 3H); 2.17 (s, 3H)
AF26	Cl	Me	OH			8.31 (s ancho, 1H); 8.15 (d, 1H); 7.02 (dd, 1H); 6.55 (d, 1H); 6.27 (d, 1H); 6.08 (s, 1H); 5.83 (s, 1H); 2.17 (s, 3H); 1.13 (s, 9H)
AF28	Cl	Me	OH			8.38 (d, 1H); 8.31 (d, 1H); 7.35 (dd, 1H); 6.61 (d, 1H); 5.99 (d, 1H); 2.20 (s, 3H)
AF30	Cl	Me	OH	4-Metilcarbonilpiridin-2-ilo		8.85 (t, 1H); 8.44 (d, 1H); 7.54 (dd, 1H); 6.14 (dd, 1H); 5.40 (d, 1H); 2.66 (s, 3H); 2.20 (d, 3H)
AF31	Cl	Me	OH			8.31 (d, 1H); 8.27 (d, 1H); 7.15 (dd, 1H); 6.10 (s, 1H); 5.66 (s, 1H); 2.18 (s, 3H); 1.71 (s, 3H); 1.67 (s, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AF32	Cl	Me	OH			8.50 (d, 1H); 8.38 (d, 1H); 7.21 (dd, 1H); 6.12 (d, 1H); 2.19 (s, 3H); 1.93 (t, 3H) [-OH no observado]
AF34	Cl	Me	OH	4-Difluorometilpiridin-2-ilo		8.47 (d, 1H); 8.46 (d, 1H); 7.91 (dd, 1H); 6.69 (t, 1H); 6.14 (d, 1H); 5.38 (d, 1H); 2.19 (s, 3H)
AF36	Cl	Me	OH	4- <i>tert</i> -Butilpiridin-2-ilo		8.41 (d, 1H); 8.18 (d, 1H); 7.07 (dd, 1H); 6.08 (d, 1H); 5.84 (d, 1H); 2.17 (s, 3H); 1.33 (s, 9H)
AF37	Cl	Me	OH	6-Cloro-4-trifluorometilpiridin-2-ilo		8.57 (s, 1H); 7.30 (s, 1H); 6.15 (d, 1H); 4.80 (d, 1H); 2.20 (s, 3H)
AF39	Cl	Me	OH	4-Fluoropiridin-2-ilo		8.27 (dd, 1H); 8.14 (dd, 1H); 6.84 (ddd, 1H); 6.11 (d, 1H); 2.19 (s, 3H) [-OH no observado por separado del pico del H <sub>2</sub> O a 2.53]
AF40	Cl	Me	OH			8.37 (dd, 1H); 8.31 (d, 1H); 7.19 (dt, 1H); 6.18 (d, 1H); 5.68 (dc, 1H); 4.51 (s, 1H); 2.19 (s, 3H); 1.67 (dd, 3H)
AF41	Cl	Me	OH	4-Metilpiridin-2-ilo		8.17 (d, 1H); 8.13 (d, 1H); 6.90 (dd, 1H); 6.07 (s, 1H); 5.84 (s ancho, 1H); 2.39 (s, 3H); 2.17 (s, 3H)
AF42	Cl	Me	OH	5-Metoxicarbonil-4-trifluorometilpiridin-2-ilo		8.88 (s, 1H); 8.80 (s, 1H); 6.18 (d, 1H); 5.05 (d, 1H); 3.97 (s, 3H); 2.21 (s, 1H)
AF43	Cl	Me	OH	4,5-Bistrifluorometilpiridin-2-ilo		8.89 (s, 1H); 8.79 (s, 1H); 6.20 (d, 1H); 4.92 (d, 1H); 2.22 (s, 3H)
AF44	Cl	Me	OH	4-Metoxipiridin-2-ilo		8.08 (d, 1H); 7.94 (d, 1H); 6.61 (dd, 1H); 6.08 (s, 1H); 5.91 (s, 1H); 3.90 (s, 3H); 2.18 (s, 3H)
AF46	Cl	Me	OH	4,5-Dicloropiridin-2-ilo		8.55 (s, 1H); 8.30 (s, 1H); 6.09 (d, 1H); 5.10 (d, 1H); 2.19 (s, 3H)
AF48	Cl	Me	OH	4-Metil-5-nitropiridin-2-ilo		9.01 (s, 1H); 8.40 (s, 1H); 6.19 (d, 1H); 5.13 (s, 1H); 2.72 (s, 3H); 2.21 (s, 3H)

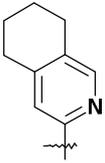
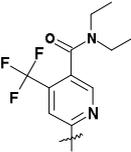
Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AF50	Cl	Me	OH	4-Cianopiridin-2-ilo		8.68 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 7.29 (dd, 1H); 6.12 (d, 1H); 5.09 (d, 1H); 2.20 (s, 3H)
AF51	Cl	Me	OH	4-Metilsulfinilpiridin-2-ilo		8.50-8.55 (m, 1H); 8.44-8.46 (m, 1H); 7.54-7.57 (m, 1H); 6.15 (m, 1H); 5.32-5.37 (m, 1H); 2.80 (s, 3H); 2.20 (s, 3H)
AF53	Cl	Me	OH	5-Metilsulfinilpiridin-2-ilo		8.50-8.60 (m, 2H), 8.00 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 5.30 (m, 1H), 2.80 (s, 3H), 2.20 (s, 3H)
AF54	Cl	Me	OH	5-Metilsulfonylpiridin-2-ilo		8.87 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.25 (dd, 1H), 6.20 (m, 1H), 5.17 (m, 1H), 3.12 (s, 3H), 2.22 (s, 3H)
AF55	Cl	Me	OH	5-Metiltiopiridin-2-ilo		8.30 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 7.72 (dd, 1H), 6.10 (s, 1H), 5.50 (s, 1H), 2.50 (s, 3H), 2.17 (s, 3H)
AF56	Cl	Me	OH	5-Metoxipiridin-2-ilo		8.25 (d, 1H), 7.97 (d, 1H), 7.34 (dd, 1H), 6.05 (m, 1H), 5.57 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 1.97 (s, 3H)
AF57	Cl	Me	OH	5-Bromo-4-trifluorometilpiridin-2-ilo	LCMS 1.64 min ES+ 371/373 MH+ / 172-173	8.76 (s,1H), 8.58 (s,1H), 6.13 (d,1H), 4.84 (d,1H), 2.20 (s,3H)
AF58	Cl	Me	OH	5-Cloro-4-trifluorometilpiridin-2-ilo	LCMS 1.61 min ES+ 327/329 MH+ / 160-161	8.75 (s,1H), 8.44 (s,1H), 6.14 (d,1H), 4.94 (d,1H), 2.20 (s,3H)
AF59	Cl	Me	OH	5-(4-Metoxifenil)piridin-2-ilo		8.47 (m, 1H), 8.40 (d, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.50 (d, 2H), 7.00 (d, 2H), 6.12 (m, 1H), 5.70 (m, 1H), 3.87 (s, 3H), 2.20 (s, 3H)
AF60	Cl	Me	OH	5-Cianopiridin-2-ilo		8.10 (m, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.00 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 5.05 (m, 1H), 2.20 (s, 3H)
AF61	Cl	Me	OH	5-(2,2-Difluoroazetidilcarbonyl)piridin-2-ilo		8.62 (m, 1H), 8.40 (m, 1H), 8.02 (m, 1H), 6.15 (m, 1H), 4.50-4.65 (m, 4H), 2.20 (s, 3H)
AF62	Cl	Me	OH	3,5-Difluoropiridin-2-ilo		8.17 (d, 1H); 7.39 (ddd, 1H); 6.10 (d, 1H); 3.91 (d, 1H); 2.19 (s, 3H)
AF63	Cl	Me	OH	3-Fluoro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo		8.51 (d, 1H); 7.80 (dd, 1H); 6.25 (d, 1H); 4.18 (d, 1H); 2.20 (s, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AF64	Cl	Me	OH	4-Bromopiridin-2-ilo		8.60 (d, 1H); 8.11 (d, 1H); 7.24 (dd, 1H); 6.09 (d, 1H); 5.42 (d, 1H); 2.19 (s, 3H)
AF65	Cl	Me	OH	5-Cloropiridin-2-ilo		8.33 (d, 1H); 8.26 (d, 1H); 7.73 (dd, 1H); 6.09 (d, 1H); 5.28 (d, 1H); 2.19 (s, 3H)
AF66	Cl	Me	OH	4-Cloropiridin-2-ilo		8.43 (d, 1H); 8.20 (d, 1H); 7.09 (dd, 1H); 6.10 (d, 1H); 5.45 (d, 1H); 2.19 (s, 3H)
AF67	Cl	Me	OH	5-Fluoropiridin-2-ilo		8.40 (dd, 1H); 8.17 (d, 1H); 7.52 (ddd, 1H); 6.10 (d, 1H); 5.30 (d, 1H); 2.19 (s, 3H)
AF68	Cl	Me	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo	/ 135.2-135.4	8.65 (s, 1H); 8.49 (d, 1H); 7.30 (d, 1H); 6.13 (d, 1H); 5.27 (d, 1H); 2.19 (s, 3H)
AF69	Cl	Me	OH	5-Metilpiridin-2-ilo		8.25 (1H, d); 8.10 (1H, dd); 7.575 (1H, d); 6.05 (1H, s); 5.75 (1H, s); 2.3 (3H, s); 2.15 (3H, s)
AF70	Cl	Me	OH	5-Trifluorometilpiridin-2-ilo	/ 151.4-151.5	8.575 (1H, d); 8.55 (1H, dd); 8.0 (1H, d); 6.15 (1H, s); 5.25 (1H, s); 2.1 (3H, s)
AF72	Cl	Me	OH	5-Trifluorometoxipiridin-2-ilo	/ 127.5-130.5	8.45 (dd, 1H), 8.25 (d, 1H), 7.59-7.79 (m, 1H), 6.11 (dd, 1H), 5.22 (d, 1H), 2.19 (d, 1H)
AF74	Cl	Me	OH	4-Trifluorometoxipiridin-2-ilo		8.25-8.35 (m, 2H), 6.85-6.98 (m, 1H), 6.03-6.20 (m, 1H), 5.41 (d, 1H), 2.19 (d, 3H)
AF75	Cl	Me	OH		/ 129-132	δ 8.58 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 6.55-6.48 (m, 1H), 6.22 (d, 1H), 6.13 (m, 1H), 5.30 (m, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.15 (s, 9H)
AF76	Cl	Me	OH	5-Yodo-4-trifluorometilpiridin-2-ilo	/ 168-172	8.80 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 6.12 (m, 1H), 4.96 (d, 1H), 2.20 (s, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AF81	Cl	<i>n</i> -propilo	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo		8.66 (1H, s); 8.48 (1H, m); 7.29 (1H, m); 6.21 (1H, d); 5.27 (1H, d); 2.55-2.65 (2H, m); 1.62-1.81 (2H, m); 1.03 (3H, m)
AF82	Cl	<i>tert</i> -Butilo	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo		8.65 (1H, m); 8.46 (1H, m); 7.3 (1H, m); 6.3 (1H, m); 5.21 (1H, m); 1.48 (9H, s); 1.46 (9H, s)
AF83	Cl	<i>i</i> -propilo	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo		8.65 (1H, s); 8.45 (1H, d); 7.29 (1H, m); 6.29 (1H, m); 5.25 (1H, m); 3.13 (1H, m); 1.35 (6H, m)
AF84	Cl	Et	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo		8.65 (1H, s); 8.45 (1H, d); 7.29 (1H, d); 6.24 (1H, d); 5.25 (1H, d); 2.7 (1H, m); 2.6 (1H, m); 1.28 (3H, m)
AF85	Cl	Me	OH		/ 176-180	8.80 (s, 5H), 8.74 (s, 5H), 6.17 (d, 5H), 5.10 (d, 5H), 2.21 (s, 3H), 1.60 (s, 46H)
AF86	Cl	Me	OH	4-Cloro-5-etoxicarbonilpiridin-2-ilo	/ 114-118	8.82 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.24 (s, 1H), 4.30-4.51 (m, 2H), 2.19 (d, 3H), 1.33-1.51 (m, 3H)
AF87	Cl	Me	OH			8.78 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.44 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 6.19 (d, 1H), 5.20 (d, 1H), 2.22 (s, 3H)
AF88	Cl	Me	OH			8.54 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 6.05-6.25 (m, 1H), 5.87-6.03 (m, 1H), 5.05-5.25 (m, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.46 (s, 9H)
AF89	Cl	Me	OH			8.02 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 5.90 (s, 1H), 2.80 (m, 2H), 2.72 (m, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.81 (m, 4H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AF90	Cl	Me	OH			8.78 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.44 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 6.19 (d, 1H), 5.20 (d, 1H), 2.22 (s, 3H)
AF92	Cl	Me	OH			8.77 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 6.11 (d, 1H), 5.14-5.26 (m, 1H), 5.03 (d, 1H), 2.13 (s, 3H), 1.30 (d, 6H)
AF93	Cl	Me	OH			8.81 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 7.77 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 6.19 (s, 1H), 5.12 (s, 1H), 2.21 (s, 3H)
AF94	Cl	Me	OCOEt			8.73 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.75 (m, 1H), 7.62 (s a, 1H), 7.57 (m, 2H), 7.53 (s, 1H), 2.39 (c, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.14 (t, 3H)
AF95	Cl	Me	OH			8.8 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 7.76 (t, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.59 (d, 2H), 6.19 (d, 1H), 5.13 (d, 1H), 2.21 (s, 3H)
AF96	Cl	Me	OH			8.68 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 6.16 (s a, 1H), 4.96-5.20 (m, 1H), 3.23-3.95 (m, 2H), 3.23-3.95 (m, 2H), 3.15 (s a, 2H), 1.99 (d, 3H), 1.25 (t, 3H), 1.10 (t, 3H)
AF98	Cl	Me	OH			8.66 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 7.29 (dd, 1H), 6.14 (d, 1H), 5.29 (d, 1H), 2.21 (s, 3H)

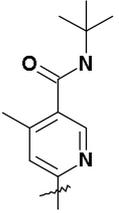
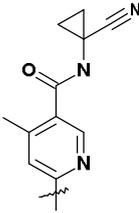
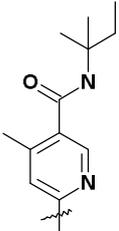
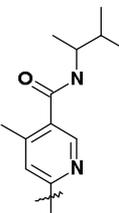
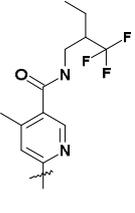
Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AF99	Cl	Me	OH			8.32 (s, 1 H) 8.30 (s, 1 H) 6.07 (d, 1 H) 5.38 (d, 1 H) 2.77 (c,
AF100	Cl	Me	OH			8.45 (s, 1H), 8.3 (d, 1H), 7.3 (d, 1H), 6.11 (s, 1H), 5.5 (s a, 1H), 2.1 (s, 3H), 1.75 (s, 6H)
AF101	Cl	Me	OH			8.82 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.24 (s, 1H), 4.30-4.51 (m, 2H), 2.19 (d, 3 H), 1.33-1.51
AF102	Cl	Me	OH			8.5 (s, 1H), 8.4 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 6.1 (s, 1H), 5.4 (s, 1H), 2.2 (s, 3H), 1.78 (s, 6H)
AF103	Cl	Me	OH			8.10 (d, 1H), 8.26 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 5.66 (s a, 1H), 5.41-5.57 (m, 1H), 5.41- 5.57 (m, 1H), 3.32 (spt, 1H), 2.10 (s, 3H), 1.40 (s, 9H), 1.20 (d, 6H)
AF104	Cl	Me	OH			8.25 (s, 1H); 8.17 (s, 1H); 7.43 (m, 1H); 7.26 (m, 1H); 7.13 (d, 1H); 6.11 (s, 1H); 5.76 (s a, 1H); 2.39 (s, 3H); 2.18 (s, 3H)
AF105	Cl	Me	OH			8.85 (1H, s), 8.55 (1H, s), 7.56 (1H, d), 7.45-7.49 (2H, m), 7.18-7.22 (1H, m), 6.20 (1H, d), 5.25 (1H, d), 4.15 (3H, s), 2.22 (3H, s)
AG1	Br	Me	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo		8.66 (s, 1H), 8.47 (d, 1H), 7.29 (dd, 1H), 6.14 (d, 1H), 5.27 (d, 1H), 2.19 (s, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
<b>AG2</b>	Br	Me	OH	5-Trifluorometilpiridin-2-ilo	/ 161.5-161.5	8.59 (s, 1H), 8.51 (d, 1H), 7.99 (dd, 1H), 6.15 (d fino, 1H), 5.26 (d fino, 1H)
<b>AI1</b>	OMe	Me	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo	/ 93.9-97.2	8.64 (s, 1H); 8.45 (d, 1H); 7.24 (dd, 1H); 5.99 (c, 1H); 4.06 (s, 3H); 2.08 (d, 3H); [OH no observado]
<b>AI2</b>	OMe	Me	OH	5-Bromo-4-trifluorometilpiridin-2-ilo		8.74 (s, 1H), 8.55 (s, 1H), 5.97 (m, 1H), 4.85 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.07 (s, 3H)
<b>AI3</b>	OMe	Me	OH	4-Trifluorometoxipiridin-2-ilo		8.23-8.31 (m, 1H), 6.76-6.98 (m, 8H) 5.86-6.00 (m, 9H), 5.33 (s, 9 H), 4.04 (s, 3H), 2.07 (s, 9H)
<b>AI4</b>	OMe	Me	OH	4- <i>tert</i> -Butilpiridin-2-ilo		8.38 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 7.05 (dd, 1H), 5.95 (s, 1H), 5.77 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.34 (s, 9H)
<b>AI5</b>	OEt	Me	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo		8.65 (d, 1H) , 8.46 (d, 1H) , 7.25 (dd, 1H) , 6.01 (s, 1H) , 4.36 (m, 2H) , 2.05 (s, 3H) , 1.37 (t, 3H)
<b>AI6</b>	OMe	Me	OH			8.58 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 5.95-6.02 (m, 1H), 5.85-5.94 (m, 1H), 5.05 (d, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.07 (d, 3H), 1.45 (s, 9H)
<b>AI7</b>	OMe	Me	OH			8.00 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 5.90 (s, 1H), 5.82 (s, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.78 (m, 2H), 2.70 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.80 (m, 4H)
<b>AI9</b>	OMe	Me	OH			8.70 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 6.00 (s a, 1H), 4.81-5.19 (m, 1 H), 4.06 (s, 3H), 3.87 (s a, 1H), 3.87 (s a, 1H), 3.29 (s a, 1H), 3.13 (s a, 2H), 2.08 (d, 3H), 1.24 (t, 3H), 1.10 (t, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AI10	OMe	Me	OH			8.70 (s, 1H), 8.54 (s, 1H), 6.14 (d, 1H), 6.00 (d, 1H), 4.95 (d, 1H), 4.95 (d, 1H), 4.26 (dd, 2H), 4.06 (s, 3H), 2.31 (t, 1H), 2.08 (d, 3H)
AI11	OMe	Me	OH			8.71 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 6.00 (d, 1H), 4.98 (s, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.14 (s, 1H), 2.86 (s, 3H), 2.08 (s, 3H)
AI12	OMe	Me	OH			8.61 (s, 1H), 8.4 (s, 1H), 6.02 (d, 1H), 5.02 (s, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.47 (s, 3H), 2.09 (s, 3H)
AI13	OMe	Me	OH			9.32 (s, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.76 (s, 2H), 8.31 (s, 1H), 6.07 (d, 1H), 5.00 (d, 1H), 4.07 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)
AI14	OMe	Me	OH			8.82 (s, 1H), 8.51 (s, 2H), 8.29 (s, 1H), 6.05 (m, 1H), 5.06 (m, 1H), 5. (m, 1H), 4.10 (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)
AI15	OMe	Me	OH			8.60 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 5.94 (m, 1H), 5.09 (m, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 2.06 (d, 3H)
AI16	OMe	Me	OH			8.64 (d, 1H), 8.43 (d, 1H), 7.24 (dd, 1H), 5.99 (m, 1H), 5.23 (m, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.08 (s, 3H)
AI17	OMe	Me	OH			8.28 (d, 1H); 8.27 (m, 1H); 7.07 (m, 1H); 5.96 (dd, 1H); 5.63 (m, 1H); 5.56 (dd, 1H); 4.05 (s, 3H); 2.07 (d, 3H); 1.65 (m, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
<b>AI18</b>	OMe	Me	OH			8.61 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 6.17 (b, 1H), 5.96 (d, 1H), 5.16 (d, 1H), 4.02 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.48 (s, 9H)
<b>AI19</b>	OMe	Me	OH			8.78 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 5.93-6.04 (m, 1H), 5.14 (d, 1H), 4.38 (c, 2H), 4.01 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 1.94-2.13 (m, 3H), 1.38 (t, 3H)
<b>AI21</b>	OMe	Me	OH			8.72 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 5.96 (d, 1H), 5.12 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 2.07 (s, 3H)
<b>AI22</b>	OMe	Me	OH			8.31 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 5.92 (s, 1H), 5.32 (s a, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.76 (c, 2H), 2.76 (c, 2H), 2.06 (d, 3H), 1.26 (t, 3H)
<b>AI23</b>	OMe	Me	OH			8.24 (dd, 1H); 8.13 (dd, 1H); 6.79 (ddd, 1H); 5.95 (dd, 1H); 5.43 (d, 1H); 4.04 (s, 3H); 2.08 (d, 3H)
<b>AI24</b>	OMe	Me	OH			8.67 (s, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.02 (dd, 1H), 5.48 (s, 1H), 5.84 (a, 1H), 5.38 (a, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.47 (s, 9H)
<b>AI25</b>	OMe	Me	OH			8.74 (s, 1H), 8.39 (d, 1H), 8.06 (dd, 1H), 6.21 (a, 1H), 5.98 (d, 1H), 5.28 (d, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.83 (s, 6H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AI26	OMe	Me	OH			8.51 (1H, d), 8.28 (1H, d), 7.87 (1H, dd), 7.39 (1H, s a), 5.93 (1H, s), 5.47 (1H, s), 4.02 (3H, s), 2.09 (3H, s), 1.32 (9H, s)
AI27	OMe	Me	OH			8.37-8.47 (1H, m), 8.13-8.22 (1H, m), 7.61 (1H, dd, J=8.9, 2.6Hz), 5.98 (1H, d, J=2.4Hz), 5.30 (1H, d, J=3.1Hz), 3.23 (3H, s), 2.06-2.14 (3H, m), 1.09 (9H, s)
AI28	OMe	Me	OH			8.12 (1H, d), 7.57 (1H, d), 7.10 (1H, dd), 5.88 (1H, s), 4.02 (3H, s), 2.05 (3H, s)
AI29	OMe	Me	OH			9.20 (1H, d), 8.55-8.48 (2H, m), 6.05 (1H, d), 4.99 (1H, d), 4.06 (3H, s), 2.11 (3H, s)
AI30	OMe	Me	OH			8.24 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.68 (s a, 1H), 5.43 (d, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 3.34 (m, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.39 (s, 9H), 1.20 (dd, 6H)
AI31	OMe	Me	OH			8.37 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 6.02 (a, 1H), 5.92 (a, 1H), 5.36 (a, 1H), 4.04 (s, 3H), 3.43 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 1.82 (s, 6H), 1.29 (d, 6H)
AI32	OMe	Me	OH			8.31 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 5.92 (d, 1H), 5.30 (d, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)

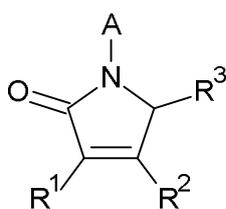
Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
<b>AI33</b>	OMe	Me	OH			8.24 (s, 1H), 8.2 (s, 1H), 5.94 (a, 1H), 5.6 (a, 1H) 5.47 (d, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.48 (s, 9H)
<b>AI34</b>	OMe	Me	OH			8.47 (a, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 5.97 (d, 1H), 5.59 (d, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.59 (m, 2H), 1.35 (m, 2H)
<b>AI35</b>	OMe	Me	OH			8.25 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 5.93 (d, 1H), 5.49 (a, 1H), 5.42 (d, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.83 (c, 2H), 1.41 (s, 6H), 0.93 (s, 3H)
<b>AI36</b>	OMe	Me	OH			8.28 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 5.93 (d, 1H), 5.62 (d, 1H), 5.43 (d, 1H), 4.06 (m, 1H), 4.02 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.81 (m, 1H), 1.19 (d, 3H), 0.96 (d, 6H)
<b>AI37</b>	OMe	Me	OH			8.28 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 6.01 (a, 1H), 5.92 (d, 1H), 5.38 (d, 1H), 4.02 (s, 3H), 3.76 (m, 1H), 3.61 (m, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.34 (m, 1H), 1.76 (m, 1H), 1.56 (m, 1H), 1.12 (t, 3H)
<b>AI38</b>	OMe	Me	OH			8.69 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 6.5 (s a, 1H), 6.01 (d, 1H), 4.89 (d, 1H), 4.38 (d, 2H), 4.06 (s, 3H), 2.08 (s, 3H)
<b>AJ1</b>	Br	OMe	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo	/ 106.0-121.2	8.63 (s, 1H); 8.43 (d, 1H); 7.25 (d, 1H); 6.24 (d, 1H); 5.30 (d, 1H); 4.34 (s, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
AK3	OMe	OMe	OH	4-Fluoropiridin-2-ilo		8.21 (dd, 1H); 8.08 (dd, 1H); 6.77 (ddd, 1H); 6.01 (d, 1H); 5.46 (d, 1H); 4.17 (s, 3H); 3.93 (s, 3H)
AK4	OMe	OMe	OH	4,5-Bistrifluorometilpiridin-2-ilo		8.83 (s, 1H); 8.73 (s, 1H); 6.08 (d, 1H); 4.88 (d, 1H); 4.21 (s, 3H); 3.95 (s, 3H)
AK5	OMe	OMe	OH	4-Bromopiridin-2-ilo		8.56 (d, 1H); 8.07 (d, 1H); 7.18 (dd, 1H); 6.00 (d, 1H); 5.38 (d, 1H); 4.18 (s, 3H); 3.93 (s, 3H)
AK6	OMe	OMe	OH	4-Metoxipiridin-2-ilo		8.03 (d, 1H); 7.89 (d, 1H); 6.57 (dd, 1H); 6.00 (d, 1H); 5.87 (d, 1H); 4.16 (s, 3H); 3.93 (s, 3H); 3.88 (s, 3H):
AK7	OMe	OMe	OH	4,5-Dicloropiridin-2-ilo		8.50 (s, 1H); 8.27 (s, 1H); 5.99 (d, 1H); 5.03 (d, 1H); 4.18 (s, 3H); 3.92 (s, 3H)
AK8	OMe	OMe	OH	4-Trifluorometilpiridin-2-ilo		8.60 (s, 1H), 8.42 (d, 1H), 7.22 (dd, 1H), 6.06 (d, 1H), 5.21 (d, 1H), 4.19 (s, 3H), 3.95 (s, 3H)

a – Método A empleado par el análisis a menos que se indique lo contrario.

b – Método B empleado para el análisis.

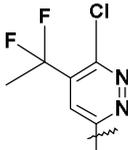
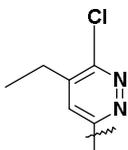
Tabla 2 – Compuestos de la invención

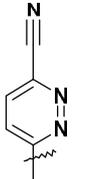
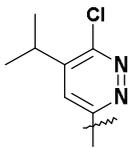
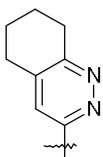
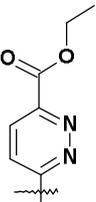
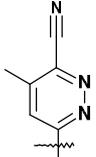


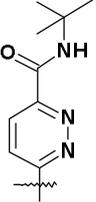
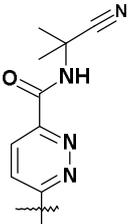
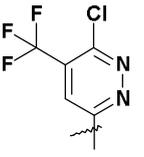
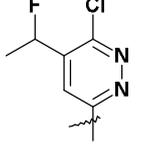
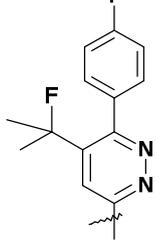
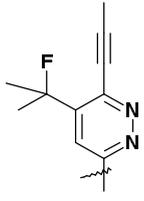
A = piridazin-3-ilo sustituido

5

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
BF1	Cl	Me	OH	6-Cloro-5- <i>tert</i> -butilpiridazin-3-ilo	/ 197-8	8.76 (s, 1H); 6.27-6.28 (d, 1H); 5.22-5.23 (d, 1H); 2.22 (s, 3H); 1.51 (s, 9H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
BF2	Cl	Me	OH	6-Metilpiridazin-3-ilo	/ 213-216	DMSO 8.07 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 6.39 (d, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.02 (s, 3H)
BF3	Cl	Me	OH	6-Fenilpiridazin-3-ilo	/ 210-213	DMSO 8.37 (d, 1H), 8.33 (d, 1H), 7.4-7.5 (mult, 3H), 7.28 (d, 1H), 6.53 (d, 1H), 2.12 (s, 3H)
BF4	Cl	Me	OH	5-Cloropiridazin-3-ilo	0.54 min 260, 262 MH <sup>+</sup>	8.93 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 6.29(d,1H), 5.22 (d, 1H), 2.23 (s, 1H)
BF6	Cl	Me	OH	5-Metil-6-metoxipiridazin-3-ilo	0.60 min 270, 272 MH <sup>+</sup>	8.42 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 5.34 (s a, 1H), 4.11 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.18 (s, 3H)
BF7	Cl	Me	OH	6-Trifluorometilpiridazin-3-ilo		8.84 (d, 1H); 7.89 (d, 1H); 6.37 (d, 1H); 5.13 (d, 1H); 2.25 (s, 3H)
BF8	Cl	Me	OH	6-Metoxipiridazin-3-ilo	LCMS 0.48 min ES+ 256/258 MH <sup>+</sup> / 185- 195 desc.	8.59 (d, 1H), 7.12 (d, 1H), 6.22 (d,1H), 5.27 (d, 1H), 4.10 (s, 3H), 2.20 (s, 3H)
BF10	Cl	Me	OH	5-Isopropil-6-cloropiridazin-3-ilo	/ 144-147	1.31-1.34 (6H, dd); 2.22 (3H, s); 3.25-3.32 (1H, m); 5.24-5.25 (1H, d); 6.27-6.28 (1H, d); 8.61 (1H, s)
BF11	Cl	Me	OH			8.88 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 6.28-6.34 (m, 1H), 5.19 (d, 1H), 5.19 (d, 1H), 2.00 (d, 3H), 1.80-1.91 (m, 6H)
BF12	Cl	Me	OH			8.89 (s, 1H), 6.31 (s, 1H), 2.23 (s, 3H), 2.08 (t, 3H)
BF13	Cl	Me	OH			8.57 (1H, s), 6.28-6.29 (1H, d); 5.30-5.31 (1H, d); 2.77-2.83 (2H, c); 2.22 (3H, s);  1.31-1.35 (3H, t);

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
<b>BF14</b>	Cl	Me	OH			8.8 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 6.3 (s, 1H), 5.05 (s a, 1H), 2.25 (s, 3H)
<b>BF15</b>	Cl	Me	OH			8.61 (1H, s), 6.27-6.28 (1H, d); 5.24-5.25 (1H, d); 3.25-3.32 (1H, m); ; 2.22 (3H, s); 1.31-1.34 (6H, dd)
<b>BG1</b>	OMe	Me	OH	5-Metil-6-metoxipiridazin-3-ilo	/ 145-146	8.42 (s, 1H), 6.19 (d, 1H), 5.35 (d, 1H), 4.12 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.18 (s, 3H)
<b>B11</b>	OMe	Me	OH	5- <i>tert</i> -Butil-6-cloropiridazin-3-ilo	/ 147-149	1.51 (9H, s); 2.10 (3H, s); 4.05 (3H, s); 5.10-5.11 (1H, d); 6.11-6.12 (1H, d); 8.75 (1H, s)
<b>B12</b>	OMe	Me	OH	5-Isopropil-6-cloropiridazin-3-ilo	/ 131-132	1.31-1.33 (6H, dd); 2.09 (3H, s); 3.24-3.30 (1H, m); 4.05 (3H, s); 5.11-5.12 (1H, d); 6.11-6.12 (1H, d); 8.60 (1H, s)
<b>B13</b>	OMe	Me	OH			( <i>d</i> <sub>3</sub> acetontriilo) 8.16 (s, 1H), 6.20 (d, 1H), 5.21 (d, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.03 (t, 2H), 2.88 (t, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.94 (m, 2H), 1.83 (m, 2H)
<b>B14</b>	OMe	Me	OH			8.75 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 6.21 (d, 1H), 5.24 (d, 1H), 4.54 (c, 2H), 4.07 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 1.49 (t, 3H)
<b>B15</b>	OMe	Me	OH			8.63 (s, 1H), 6.20 (d, 1H), 4.96 (d, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.13 (s, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> /punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
B16	OMe	Me	OH			8.72 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 7.80 (s, 1H), 6.16 (d, 1H), 5.13 (d, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.49 (s, 9H)
B17	OMe	Me	OH			8.82 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 7.98 (s, 1H), 6.19 (m, 1H), 4.98 (m, 1H), 4.07 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 1.88 (s, 6H)
B19	OMe	Me	OH			9.01 (s, 1H), 6.19 (dd, 1H), 4.89 (d, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.08-2.15 (m, 3H)
B110	OMe	Me	OH			8.79 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.82 (dc, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.09 (s, 1H), 1.72 (dd, 3H)
B111	OMe	Me	OH			8.81 (s, 1H), 7.4 (t, 2H), 7.18 (t, 2H), 6.20 (s, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), 1.5 (d, 6H)
B112	OMe	Me	OH			8.78 (s, 1H), 6.16 (s, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.82 (d, 6H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
B113	OMe	Me	OH			DMSO – d <sub>6</sub> : 8.40 (s, 1H), 6.84 (d, 1H), 6.26 (d, 1H), 4.58 (s, 1H), 4.44 (s, 1H), 3.94 (c, 2H), 3.92 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.76 (d, 6H), 1.31 (t, 3H)
B114	OMe	Me	OH			8.84 (s, 1H), 6.18 (m, 1H), 5.37 (d, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.85 (d, 6H)
B115	OMe	Me	OH			8.84 (s, 1H), 6.22 (d, 1H), 4.95 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 1.91 (d, 6H)
B116	OMe	Me	OH			8.82 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.94 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.79 (d, 6H)
B117	OMe	Me	OH			8.95 (s, 1H), 7.50 (t, 2H), 7.20 (t, 2H), 6.22 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 1.66 (t, 3H)
B118	OMe	Me	OH			8.80 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.03 (t, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> /punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
B119	OMe	Me	OH			DMSO – d <sub>6</sub> : 8.43 (s, 1H), 6.93 (d, 1H), 6.29 (d, 1H), 4.57 (d, 1H), 4.53 (d, 1H), 3.94 (c, 2H), 3.93 (s, 3H), 2.1 (t, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.31 (t, 3H)
B120	OMe	Me	OH			8.91 (s, 1H), 7.25 (t, 1H), 7.20 (d, 2H), 6.21 (s, 1H), 5.15 (s, 1H), 4.07 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 1.67 (t, 3H)
B121	OMe	Me	OH			8.94 (s, 1H), 8.77 (m, 1H), 7.85 (m, 1H), 7.45 (m, 1H), 6.24 (s, 1H), 5.18 (s, 1H), 4.07 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.73 (t, 3H)
B122	OMe	Me	OH			8.87 (s, 1H), 6.15 (d, 1H), 4.94 (d, 1H), 4.04 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.09 (t, 3H)
B123	OMe	Me	OH			DMSO d <sub>6</sub> : 8.6 (s, 1H), 7.17 (d, 1H), 6.3 (d, 1H), 3.93 (s, 3H), 2.15 (t, 3H), 2.02 (s, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> /punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
B124	OMe	Me	OH			8.82 (s, 1H), 6.20 (s, 1H) 4.09 (s, 3H), 2.88 (s, 3H) 2.14 (s, 3H), 2.05 (t, 3H)
B125	OMe	Me	OH			8.77 (s, 1H), 6.09 (s, 1H) 5.01 (s, 1H), 4.22 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (t, 3H)
B126	OMe	Me	OH			8.94 (s, 1H), 6.81 (t, 1H), 6.16 (s, 1H), 4.88 (s, 1H), 4.01 (s, 3H), 2.17 (s, 3H)
B127	OMe	Me	OH			8.77 (d, 1H), 8.33 (d, 1H), 8.02 (s, 1H), 6.18 (d, 1H), 5.06 (d, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.41 (s, 1H), 2.12 (s, 3H), 1.80 (s, 6H)
B128	OMe	Me	OH			8.60 (1H, s), 6.11-6.12 (1H, d); 5.11-5.12 (1H, d); 4.05 (3H, s); 3.24-3.30 (1H, m); 2.09 (3H, s); 1.31-1.33 (6H, dd);
B129	OMe	Me	OH			8.57 (s, 1H), 6.12 (d, 1H), 5.10 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)
B130	OMe	Me	OH			8.87 (s, 1H), 8.26 (m, 1H), 7.86-7.79 (m, 1H), 7.10-7.05 (m, 1H), 6.19 (d, 1H), 5.24 (d, 1H), 4.08 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.26 (s, 9H)

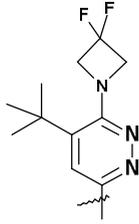
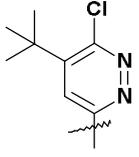
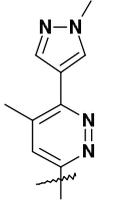
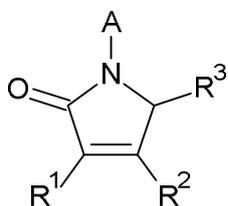
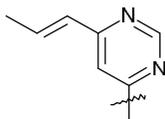
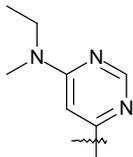
Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
BI31	OMe	Me	OH			8.63 (s, 1H), 6.10 (m, 1H), 5.14 (d, 1H), 4.49-4.40 (m, 4H), 4.05 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.45 (s, 9H)
BI32	OMe	Me	OH			8.75 (s, 1H), 6.12 (m, 1H), 5.10 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.52 (s, 9H)
BI33	OMe	Me	OH			8.48 (s, 1H) 7.99 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 6.16 (m, 1H), 5.34 (m, 1H), 4.06 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)
BK1	OMe	OMe	OH	5-Metil-6-metoxipiridazin-3-ilo	0.48 min 282 MH <sup>+</sup>	8.38 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 4.17 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 2.26 (s, 3H)
BK2	OMe	OMe	OH	6-Trifluorometilpiridazin-3-ilo	/ 135-136	8.79 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 6.28 (d, 1H), 5.12 (d, 1H), 4.22 (s, 3H), 3.96 (s, 3H)

Tabla 3 – Compuestos de la invención

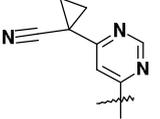
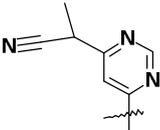
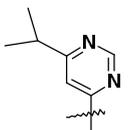
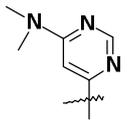
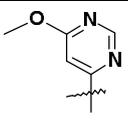
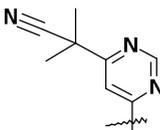
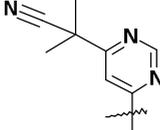
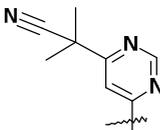


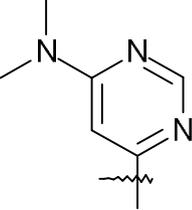
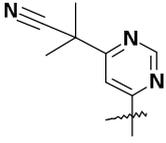
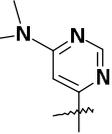
A = pirimidin-4-ilo sustituido

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
---------------------	----------------	----------------	----------------	---	--	--

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
CF1	Cl	Me	OH	6-Cloropirimidin-4-ilo		8.71 (d, 1H); 8.36 (d, 1H); 6.13 (d, 1H); 4.99 (d, 1H); 2.20 (s, 3H)
CF2	Cl	Me	OH	6- <i>tert</i> -Butilpirimidin-4-ilo		8.84 (s, 1H); 8.33 (s, 1H); 6.12-6.13 (d, 1H); 5.34-5.35 (d, 1H); 2.19 (s, 3H); 1.36 (s, 9H)
CF <sub>3</sub>	Cl	Me	OH	6-Trifluorometilpirimidin-4-ilo	LCMS 0.73 min ES+ 294/296 MH+ / 124-127	9.05 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 6.20 (d, 1H), 4.94 (d, 1H), 2.23 (s, 3H)
CF4	Cl	Me	OH	6-Ciclopropilpirimidin-4-ilo	/ 138-140	8.68 (s, 1H); 8.14 (s, 1H); 6.09-6.10 (d, 1H); 5.35-5.36 (d, 1H); 2.19 (s, 3H); 2.00-2.07 (m, 1H); 1.08-1.19 (m, 4H)
CF5	Cl	Me	OH	6-Isopropoxipirimidin-4-ilo	/ 109-110	8.49 (s, 1H); 7.58 (s, 1H); 6.07 (s, 1H); 5.41 (s a, 1H); 5.31-5.37 (m, 1H); 2.18 (s, 3H); 1.36-1.38 (d, 6H)
CF6	Cl	Me	OH	 mezcla 1:4 del isómero <i>E</i> respecto al <i>Z</i>		Isómero <i>Z</i> : 8.87 (d, 1H); 8.24 (d, 1H); 6.42 (dd, 1H); 6.26 (dc, 1H); 6.14 (d, 1H); 4.42 (s a, 1H), 2.20 (s, 3H); 2.19 (dd, 3H)  Isómero <i>E</i> : 8.79 (d, 1H); 8.14 (d, 1H); 7.10 (dc, 1H); 6.45 (dd, 1H); 6.12 (d, 1H); 4.42 (s a, 1H); 2.20 (s, 3H); 1.98 (dd, 3H)
CF7	Cl	Me	OH	6-Bromopirimidin-4-ilo	/ 181.0-187.2 (descomp.)	8.66 (d, 1H); 8.53 (d, 1H); 6.12 (d, 1H); 4.97 (d, 1H); 2.20 (s, 3H)
CF8	Cl	Me	OH		/ 107-110	8.32 (d, 1H); 7.39 (s, 1H); 6.04 (s, 1H); 5.80 (s, 1H); 3.60 (s, 2H); 3.08 (s, 3H); 2.16 (s, 3H); 1.18 (t, 3H)

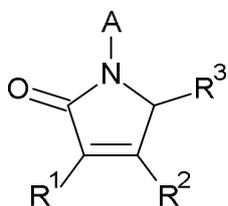
Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
CF9	Cl	Me	OH		/ 182-185	8.33 (d, 1H); 7.39 (d, 1H); 6.04 (s, 1H); 5.78 (s, 1H); 3.14 (s, 6H); 2.16 (s, 3H)
CF10	Cl	Et	OH			8.9 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), 6.2 (s, 1H), 2.65 (m, 2H), 1.7 (s, 6H), 1.27 (t, 3H)
CF11	Cl	Me	OH			8.87 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 5.3 (s, 1H), 4.18 (c, 2H), 2.2 (s, 3H), 1.6 (s, 6H), 1.2 (t, 3H)
CF12	Cl	Me	OH			8.83 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 6.13 (d, 1H), 5.28 (d, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.44 (s, 9H), 1.25 (s, 3H)
CF13	Cl	Me	OH			8.99 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 2.22 (s, 3H)
CF14	Cl	Me	OH			8.90 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 6.15 (d, 1H), 5.10 (d, 1H), 2.21 (s, 3H), 1.77 (s, 6H)
CF15	Cl	Me	OH			8.96 (s, 1H); 8.58 (d, 1H); 6.16 (d, 1H); 5.05 (d, 1H); 2.21 (s, 3H); 1.99 (t, 3H)
CF16	Cl	Me	OH			δ 8.32 (d, 1H); 7.39 (s, 1H); 6.04 (s, 1H); 5.80 (s, 1H); 3.60 (s, 2H); 3.08 (s, 3H); 2.16 (s, 3H); 1.18 (t, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
CF17	Cl	Me	OH			8.7 (s, 1H), 8.6 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 5.1 (s, 1H), 2.2 (s, 3H), 1.88 (m, 2H), 1.82 (m, 2H)
CF18	Cl	Me	OH			8.89 (s, 1H), 8.38 (d, 1H), 6.15 (s, 1H), 5.11 (s, 1H), 4.04 (m, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.71 (d, 3H)
CF19	Cl	Me	OH			8.8 (s, 1H), 8.1 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 5.3 (s, 1H), 3.03 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.30 (d, 6H)
CF20	Cl	Me	OH			δ 8.33 (d, 1H); 7.39 (d, 1H); 6.04 (s, 1H); 5.78 (s, 1H); 3.14 (s, 6H); 2.16 (s, 3H)
CF21	Cl	Me	OH			8.53 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 6.08 (m, 1H), 5.37 (m, 1H), 4.00 (s, 3H), 2.18 (s, 3H)
CF22	Cl	<i>n</i> -propil-	OH			8.95 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 6.26 (s, 1H), 2.65 (m, 2H), 1.67 (s, 6H), 1.65 (m, 2H), 1.07 (t, 3H)
CG1	Br	Me	OH	6-Trifluorometilpirimidin-4-ilo	LCMS 0.74 min ES+ 338/340 MH+ / 150-152	9.04 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 6.18 (d, 1H), 4.92 (d, 1H), 2.22 (s, 3H)
CG2	Br	Et	OH			8.9 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), 6.2 (s, 1H), 2.65 (m, 2H), 1.7 (s, 6H), 1.27 (t, 3H)
CG3	Br	Me	OH			8.90 (d, 1H), 8.52 (d, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.1 (s, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.76 (s, 6H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
C11	OMe	Me	OH	6- <i>tert</i> -Butilpirimidin-4-ilo		8.83 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 5.97 (d, 1H), 5.26 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)
C12	OMe	Me	OH	6-Cloropirimidin-4-ilo	/ 131-135	8.68 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 5.97 (d, 1H), 4.93 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.09 (s, 3H)
C14	OMe	Me	OH	6-Isopropilaminopirimidin-4-ilo	/ 141-152	10.13 (s a, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.79 (m s, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.37 (dd, 6H)
C15	OMe	Me	OH		/ 142-144	8.33 (s, 1H); 7.38 (s, 1H); 5.90 (s, 1H); 5.70 (s, 1H); 4.03 (s, 3H); 3.13 (s, 6H); 2.05 (s, 3H)
C16	OMe	Me	OH			8.99 (s, 1H), 8.507 (s, 1H), 5.99 (d, 1H), 5.03 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.78 (s, 6H)
C17	OMe	Me	OH			8.82 (d, 1H); 8.46 (t, 1H); 5.98 (d, 1H); 5.14 (d, 1H); 4.05 (s, 3H); 2.07 (s, 3H); 1.70 (d, 6H)
C18	OMe	Me	OH			8.94 (s, 1H); 8.56 (d, 1H); 6.01 (d, 1H); 4.98 (d, 1H); 4.06 (s, 3H); 2.08 (s, 3H); 1.98 (t, 3H)
C19	OMe	Me	OH			8.33 (s, 1H); 7.38 (s, 1H); 5.90 (s, 1H); 5.70 (s, 1H); 4.03 (s, 3H); 3.13 (s, 6H); 2.05 (s, 3H)

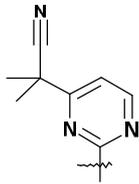
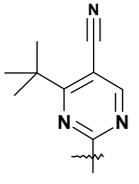
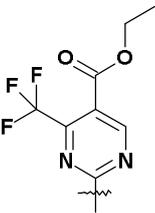
Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
CK2	OMe	OMe	OH	Pirimidin-4-ilo	/ 156-158	8.86 (s, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 6.07 (d, 1H), 5.19 (d, 1H), 4.19 (s, 3H), 3.93 (s, 3H)
CK4	OMe	OMe	OH	6-Trifluorometilpirimidin-4-ilo	LCMS 0.61 min ES+ 306 MH+ / 174-175	8.98 (s, 1H), 8.61 (s, 1H), 6.09 (d, 1H), 4.87 (s, 3H), 4.21 (s, 3H), 3.95 (s, 3H)

Tabla 4 – Compuestos de la invención



A = pirimidin-2-ilo sustituido

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
DF1	Cl	Me	OH	4-Trifluorometilpirimidin-2-ilo	/ 131-4	9.01-9.02 (d, 1H); 7.40-7.41 (d, 1H); 6.14-6.15 (d, 1H); 4.73-4.75 (d, 1H); 2.21 (s, 3H)
DF2	Cl	Me	OH	4- <i>tert</i> -Butilpirimidin-2-ilo		8.64-8.65 (d, 1H); 7.10-7.11 (d, 1H); 6.06-6.07 (d, 1H); 5.47-5.48 (d, 1H); 2.19 (s, 3H); 1.37 (s, 9H)
DF3	Cl	Me	OCOEt			8.41 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 4.44 (m, 2H), 2.47 (ct, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.42 (t, 3H), 1.21 (t, 3H)
DF4	Cl	Me	OH			8.40 (s, 1H), 6.4-7.0 (d muy ancho, 2H), 4.45 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 1.42 (t, 3H)

Número de compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	LC-MS (MH <sup>+</sup> , t <sub>R</sub> en minutos) <sup>a</sup> / punto de fusión <sup>c</sup> °C	<sup>1</sup> H RMN (medido en CDCl <sub>3</sub> a menos que se indique lo contrario) δ
DF5	Cl	Me	OH			8.75 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 6.12 (s, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.77 (s, 3H)
DF6	Cl	Me	OH			8.90 (s, 1H), 6.10 (d, 1H), 4.88 (d, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.54 (s, 9H)
DI1	OMe	Me	OH	4- <i>tert</i> -Butilpirimidin-2-ilo		8.64-8.65 (d, 1H); 7.06-7.07 (d, 1H); 5.93 (d a, 1H); 5.40-5.41 (d, 1H); 4.06 (s, 3H); 2.06 (s, 3H); 1.36 (s, 9H)
DI2	OMe	Me	OH			9.28 (s, 1H); 6.01 (dd, 1H); 4.62 (d, 1H); 4.44 (c, 2H); 4.08 (3, 3H); 2.08 (d, 3H); 1.41 (t, 3H)

**Ejemplo 24**

Acción herbicida

**Ejemplo 24a: Actividad herbicida preemergencia**

Se sembraron semillas de una variedad de especies de prueba en tierra estándar en macetas. Tras cultivarlas durante un día (preemergencia) en condiciones controladas en un invernadero de cristal (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución en espray acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en solución de acetona/agua (50:50) que contenía un 0.5% de Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno, N.º de reg. CAS 9005-64-5). Posteriormente, las plantas de estudio se cultivaron en un invernadero de cristal en condiciones controladas (a 24/16 °C día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días, se evaluó la prueba (5 = daño total en la planta; 0 = sin daño en la planta). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Aplicación preemergencia

Número de compuesto	Tasa (g/ha)	ABUTH	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ZEAMX
AF1	1000	1		4	2	1	2	1
AF2	1000	1		3	4	0	3	0
AF3	1000	0		2	4	3	4	2
AF5	1000	4		5	4	4	4	4

ES 2 642 189 T3

<b>AF10</b>	1000	5		5	4	3	5	0
<b>AF12</b>	1000	1		4	2	1	1	0
<b>AF13</b>	1000	4		5	4	2	4	1
<b>AF18</b>	1000	5		5	4	4	5	2
<b>AF19</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF23</b>	1000	1		5	2	4	5	1
<b>AF24</b>	1000	1		5	1	1	3	1
<b>AF26</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF28</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF30</b>	1000	3		3	1	1	2	1
<b>AF31</b>	1000	5		5	5	3	4	2
<b>AF32</b>	1000	5		5	5	3	4	2
<b>AF34</b>	1000	5		3	5	3	5	2
<b>AF36</b>	1000	5		5	5	4	5	2
<b>AF37</b>	1000	0		0	1	3	0	0
<b>AF39</b>	1000	4		4	3	3	4	1
<b>AF40</b>	1000	5		5	5	2	4	2
<b>AF41</b>	1000	5		5	4	4	4	3
<b>AF42</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF43</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF44</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF48</b>	1000	0		0	0	1	1	0
<b>AF50</b>	1000	0		0	1	2	0	0
<b>AF51</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF53</b>	1000	0		1	0	2	1	1
<b>AF54</b>	1000	0		0	0	0	1	2
<b>AF56</b>	1000	2		1	0	0	0	0
<b>AF57</b>	1000	1		NC	0	3	0	0
<b>AF58</b>	1000	2		5	3	3	4	0
<b>AF59</b>	1000	2		3	0	0	1	0
<b>AF60</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF62</b>	1000	2		2	0	0	0	0
<b>AF63</b>	1000	0		0	0	0	0	0
<b>AF65</b>	1000		4	5	2	2	1	0
<b>AF66</b>	1000		5	5	3	2	2	0

ES 2 642 189 T3

<b>AF67</b>	1000		3	5	3	2	1	0
<b>AF68</b>	1000		5	5	3	2	2	0
<b>AF69</b>	1000		5	5	4	3	4	1
<b>AF70</b>	1000		5	5	5	3	3	0
<b>AF72</b>	1000	5		5	5	4	4	1
<b>AF74</b>	1,000	2		5	4	3	4	2
<b>AF75</b>	1,000	3		3	3	1	2	0
<b>AF76</b>	1,000	4		5	5	3	4	1
<b>AF85</b>	1,000	0		2	0	0	0	0
<b>AF86</b>	1,000	1		2	0	0	0	0
<b>AF87</b>	1,000	0		2	3	2	0	0
<b>AF88</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>AF89</b>	1,000	1		2	5	2	3	1
<b>AF90</b>	1,000	0		2	3	2	0	0
<b>AF92</b>	1,000	2		4	5	4	3	3
<b>AF93</b>	1,000	1		2	0	0	0	0
<b>AF94</b>	1,000	0		3	0	0	0	0
<b>AF95</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>AF96</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>AF98</b>	1,000	1		5	5	3	5	2
<b>AF99</b>	1,000	0		2	1	2	2	1
<b>AF100</b>	1,000	3		5	5	4	5	3
<b>AF101</b>	1,000	1		2	0	0	0	0
<b>AF102</b>	1,000	5		5	4	3	5	3
<b>AF103</b>	1,000	5		5	4	4	4	3
<b>AF104</b>	1,000	1		5	1	0	1	0
<b>AF105</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>AG1</b>	1,000	5		5	3	2	2	0
<b>AG2</b>	1,000		4	5	4	3	1	0

ES 2 642 189 T3

<b>AI1</b>	1,000	5		5	5	4	4	3
<b>AI2</b>	1,000	3		5	1	4	4	2
<b>AI3</b>	1,000	4		5	4	3	4	2
<b>AI4</b>	1,000	4		5	5	3	4	1
<b>AI6</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>AI7</b>	1,000	1		3	5	2	5	0
<b>AI9</b>	1,000	5		5	4	4	5	3
<b>AI10</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>AI11</b>	1,000	5		5	4	4	4	4
<b>AI12</b>	1,000	5		5	4	4	4	4
<b>AI13</b>	1,000	2		4	2	3	3	3
<b>AI14</b>	1,000	1		5	3	2	2	1
<b>AI15</b>	1,000	2		5	5	4	4	3
<b>AI16</b>	1,000	1		5	5	3	5	2
<b>AI17</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>AI18</b>	1,000			5	5	4	5	
<b>AI19</b>	1,000	0		2	1	1	2	0
<b>AI21</b>	1,000			5	0	0	0	
<b>AI22</b>	1,000	1		5	2	3	4	1
<b>AI23</b>	1,000	1		5	4	3	5	1
<b>AI24</b>	1,000	4		5	4	3	4	1
<b>AI25</b>	1,000	4		5	4	4	3	2
<b>AI26</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>AI28</b>	1,000	2		1	1	1	0	1
<b>AI29</b>	1,000	0		2	1	1	0	0
<b>AI30</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>AI30</b>	1,000	5		5	4	3	4	3
<b>AI31</b>	1,000	2		5	2	3	3	2

ES 2 642 189 T3

<b>AI32</b>	1,000	0		5	2	2	4	1
<b>AI33</b>	1,000			5	5	4	4	
<b>AI34</b>	1,000	1		4	3	3	4	0
<b>AI35</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>AI36</b>	1,000	5		5	5	4	4	2
<b>AI37</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>AI38</b>	1,000	1		5	3	3	4	2
<b>AJ1</b>	1,000	5		4	5	4	5	2
<b>AK3</b>	1,000	5		5	3	2	4	2
<b>AK4</b>	1,000	1		1	0	1	0	1
<b>AK5</b>	1,000	0		1	1	1	4	0
<b>AK6</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>AK7</b>	1,000	2		0	0	0	4	0
<b>AK8</b>	1,000	5		5	3	3	4	2
<b>AI5</b>	1,000	4		5	5	4	4	3
<b>AF81</b>	1,000	4		5	2	3	5	2
<b>AF82</b>	1,000	0		0	0	0	0	1
<b>AF83</b>	1,000	0		2	1	2	2	1
<b>AF84</b>	1,000	2		5	2	3	5	0
<b>BF1</b>	1,000	4		5	3	2	2	1
<b>BF2</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>BF3</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>BF6</b>	1,000	4		5	3	3	5	2
<b>BF7</b>	1,000	4		4	4	2	3	1
<b>BF8</b>	1,000	5		1	3	2	4	0
<b>BF10</b>	1,000	4		3	5	4	5	2
<b>BF11</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>BF12</b>	1,000	3		5	4	3	4	2
<b>BF13</b>	1,000	2		4	5	2	4	1
<b>BF14</b>	1,000	5		4	0	1	2	0
<b>BF15</b>	1,000	4		3	5	4	5	2
<b>BG1</b>	1,000	2		5	2	3	4	1

ES 2 642 189 T3

<b>BI1</b>	1,000	4		3	5	4	5	4
<b>BI2</b>	1,000	4		4	5	4	5	3
<b>BI3</b>	1,000	0		2	0	1	4	0
<b>BI4</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>BI5</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>BI6</b>	1,000	5		5	5	4	4	2
<b>BI7</b>	1,000	4		5	4	3	3	1
<b>BI9</b>	1,000	1		5	2	4	4	2
<b>BI10</b>	1,000	5		5	2	3	4	2
<b>BI11</b>	1,000	4		5	4	2	2	2
<b>BI12</b>	1,000	4		5	5	2	4	3
<b>BI13</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>BI14</b>	1,000	3		5	5	3	4	3
<b>BI15</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>BI16</b>	1,000	5		5	5	3	4	3
<b>BI17</b>	1,000	4		4	4	4	3	2
<b>BI18</b>	1,000	4		4	3	3	3	1
<b>BI19</b>	1,000	5		5	3	3	5	2
<b>BI20</b>	1,000	0		3	1	2	1	1
<b>BI21</b>	1,000	2		2	3	2	2	0
<b>BI22</b>	1,000	4		5	4	4	5	3
<b>BI23</b>	1,000	4		5	2	4	4	1
<b>BI24</b>	1,000	5		5	4	4	4	3
<b>BI27</b>	1,000	4		5	4	2	4	1
<b>BI28</b>	1,000	4		4	5	4	5	3
<b>BI29</b>	1,000	0		3	2	3	3	1
<b>BI30</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>BI31</b>	1,000	5		5	5	4	4	3

ES 2 642 189 T3

<b>BI32</b>	1,000	4		3	5	4	5	4
<b>BI33</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>BK1</b>	1,000	4		5	4	4	4	2
<b>BK2</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>CF1</b>	1,000	1		5	0	3	4	2
<b>CF2</b>	1,000	5		5	4	4	4	3
<b>CF<sub>3</sub></b>	1,000	5		3	3	3	4	1
<b>CF4</b>	1,000	5		5	5	3	4	1
<b>CF5</b>	1,000	4		4	5	3	3	2
<b>CF6</b>	1,000	0		2	2	2	3	0
<b>CF7</b>	1,000	1		1	0	2	1	0
<b>CF8</b>	1,000	2		2	4	1	2	1
<b>CF9</b>	1,000	0		3	1	1	3	2
<b>CF10</b>	1,000	5		5	4	2	4	4
<b>CF11</b>	1,000	5		4	4	2	5	2
<b>CF13</b>	1,000	0		0	0	0	0	1
<b>CF14</b>	1,000	5		5	5	3	5	2
<b>CF15</b>	1,000	5		5	5	3	5	2
<b>CF16</b>	1,000	2		2	4	1	2	1
<b>CF17</b>	1,000	2		5	5	3	3	2
<b>CF18</b>	1,000	1		1	3	4	1	0
<b>CF19</b>	1,000	5		5	4	2	4	2
<b>CF20</b>	1,000	0		3	1	1	3	2
<b>CF21</b>	1,000	1		4	4	2	5	2
<b>CF22</b>	1,000	5		5	4	2	5	2
<b>CG1</b>	1,000	4		1	4	3	5	0
<b>CG2</b>	1,000	5		4	3	2	4	2
<b>CG3</b>	1,000	4		5	5	4	4	3
<b>CI1</b>	1,000	5		5	5	4	4	4
<b>CI2</b>	1,000	1		NC	4	2	4	1
<b>CI4</b>	1,000	0		0	0	0	0	0

<b>CI5</b>	1,000	2		3	1	1	1	0
<b>CI6</b>	1,000	5		5	5	3	5	3
<b>CI7</b>	1,000	5		5	5	3	4	1
<b>CI8</b>	1,000	5		5	5	3	4	2
<b>CI9</b>	1,000	2		3	1	1	1	0
<b>CK2</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>CK4</b>	1,000	5		4	5	4	4	3
<b>DF1</b>	1,000	4		5	4	4	4	2
<b>DF2</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>DF4</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>DF5</b>	1,000	5		5	4	4	5	3
<b>DF6</b>	1,000	2		5	4	3	4	2
<b>DI1</b>	1,000	5		5	5	3	5	2
<b>DI2</b>	1,000	5		5	5	4	5	3

Ejemplo 24b: Actividad herbicida posemergencia

Se sembraron semillas de una variedad de especies de prueba en tierra estándar en macetas. Tras cultivarlas durante 8 días (posemergencia) en condiciones controladas en un invernadero de cristal (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución en espray acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en solución de acetona/agua (50:50) que contenía un 0.5% de Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno, N.º de reg. CAS 9005-64-5). Posteriormente, las plantas de estudio se cultivaron en un invernadero de cristal en condiciones controladas (a 24/16 °C día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días, se evaluó la prueba (5 = daño total en la planta; 0 = sin daño en la planta). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

5

10

Tabla 6: Aplicación posemergencia

Número de compuesto	Tasa (g/ha)	ABUTH	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ZEAMX
<b>AF1</b>	1000	5		5	5	5	5	2
<b>AF2</b>	1000	5		5	5	4	5	1
<b>AF3</b>	1000	5		5	5	5	5	4
<b>AF5</b>	1000	5		5	5	5	5	4
<b>AF10</b>	1000	5		5	5	5	5	4
<b>AF12</b>	1000	5		5	5	3	5	0
<b>AF13</b>	1000	5		5	5	4	5	1
<b>AF18</b>	1000	5		5	5	5	5	2
<b>AF19</b>	1000	3		5	3	4	3	1
<b>AF23</b>	1000	4		5	4	4	5	3

ES 2 642 189 T3

<b>AF24</b>	1000	5		5	5	4	5	1
<b>AF26</b>	1000	1		1	0	0	2	2
<b>AF28</b>	1000	3		0	3	1	1	1
<b>AF30</b>	1000	1		1	3	2	2	1
<b>AF31</b>	1000	5		5	5	5	5	5
<b>AF32</b>	1000	5		5	5	4	5	4
<b>AF34</b>	1000	5		4	5	5	5	3
<b>AF36</b>	1000	5		3	5	4	5	4
<b>AF37</b>	1000	2		0	4	4	4	1
<b>AF39</b>	1000	5		5	4	4	5	2
<b>AF40</b>	1000	5		5	4	3	5	5
<b>AF41</b>	1000	5		5	5	5	5	4
<b>AF42</b>	1000	4		4	5	3	4	1
<b>AF43</b>	1000	1		1	5	2	5	0
<b>AF44</b>	1000	3		1	1	3	4	2
<b>AF48</b>	1000	0		5	3	2	3	0
<b>AF50</b>	1000	5		1	5	5	5	2
<b>AF51</b>	1000	4		0	3	3	3	0
<b>AF53</b>	1000	3		1	3	3	3	0
<b>AF54</b>	1000	2		0	1	2	3	0
<b>AF56</b>	1000	5		3	4	4	4	2
<b>AF57</b>	1000	5		5	5	5	5	3
<b>AF58</b>	1000	5		5	5	4	5	3
<b>AF59</b>	1000	4		3	2	1	1	0
<b>AF60</b>	1000	0		0	1	1	1	0
<b>AF62</b>	1000	2		0	1	1	1	0
<b>AF63</b>	1000	1		0	1	1	1	0
<b>AF65</b>	1000		5	5	5	4	4	1
<b>AF66</b>	1000		5	5	5	4	4	2
<b>AF67</b>	1000		5	5	4	3	4	1
<b>AF68</b>	1000		5	5	5	5	5	3
<b>AF69</b>	1000		5	5	5	5	5	3
<b>AF70</b>	1000		5	5	5	5	5	2
<b>AF72</b>	1000	5		5	5	5	5	1
<b>AF74</b>	1,000	5		5	5	4	5	2

ES 2 642 189 T3

<b>AF75</b>	1,000	5		5	5	4	5	1
<b>AF76</b>	1,000	5		5	5	5	5	1
<b>AF85</b>	1,000	4		5	4	3	3	2
<b>AF86</b>	1,000	5		5	5	2	3	1
<b>AF87</b>	1,000	4		5	5	4	4	3
<b>AF88</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>AF89</b>	1,000	5		5	5	3	5	1
<b>AF90</b>	1,000	4		5	5	4	4	3
<b>AF92</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>AF93</b>	1,000	4		5	4	4	4	2
<b>AF94</b>	1,000	3		4	3	3	3	1
<b>AF95</b>	1,000	3		5	4	2	2	2
<b>AF96</b>	1,000	0		0	0	0	0	1
<b>AF98</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>AF99</b>	1,000	5		5	4	5	5	1
<b>AF100</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>AF101</b>	1,000	5		5	5	2	3	1
<b>AF102</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>AF103</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>AF104</b>	1,000	4		5	5	2	5	0
<b>AF105</b>	1,000	5		5	4	3	2	0
<b>AG1</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>AG2</b>	1,000		5	5	5	4	5	2
<b>AI1</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>AI2</b>	1,000	5		5	5	5	5	2
<b>AI3</b>	1,000	4		4	5	5	5	1
<b>AI4</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>AI6</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>AI7</b>	1,000	4		3	5	3	5	1

ES 2 642 189 T3

<b>AI9</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>AI10</b>	1,000	4		5	5	5	5	5
<b>AI11</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>AI12</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>AI13</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>AI14</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>AI15</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>AI16</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>AI17</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>AI18</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>AI19</b>	1,000	4		5	5	1	3	1
<b>AI21</b>	1,000	5		5	4	1	3	1
<b>AI22</b>	1,000	4		5	5	4	5	1
<b>AI23</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>AI24</b>	1,000	4		5	5	4	5	4
<b>AI25</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>AI26</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>AI28</b>	1,000	1		1	1	1	1	1
<b>AI29</b>	1,000	0		0	0	0	0	1
<b>AI30</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>AI30</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>AI31</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>AI32</b>	1,000	5		5	5	5	5	2
<b>AI33</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>AI34</b>	1,000	5		5	5	4	4	3
<b>AI35</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>AI36</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>AI37</b>	1,000	5		5	5	5	5	5

ES 2 642 189 T3

<b>AI38</b>	1,000	4		5	4	4	5	2
<b>AJ1</b>	1,000	5		5	5	5	5	2
<b>AK3</b>	1,000	5		4	5	4	5	4
<b>AK4</b>	1,000	5		5	3	3	5	2
<b>AK5</b>	1,000	5		5	5	5	5	0
<b>AK6</b>	1,000	1		0	0	1	1	0
<b>AK7</b>	1,000	5		5	5	4	5	1
<b>AK8</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>AI5</b>	1,000	5		5	4	4	5	3
<b>AF81</b>	1,000	5		5	4	4	5	2
<b>AF82</b>	1,000	0		0	0	0	3	2
<b>AF83</b>	1,000	2		0	0	3	2	0
<b>AF84</b>	1,000	5		4	5	5	5	3
<b>BF1</b>	1,000	5		5	4	4	5	2
<b>BF2</b>	1,000	5		2	4	4	4	3
<b>BF3</b>	1,000	2		3	4	3	2	0
<b>BF6</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>BF7</b>	1,000	2		2	4	2	3	2
<b>BF8</b>	1,000	5		5	5	4	5	1
<b>BF10</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>BF11</b>	1,000	2		2	3	2	3	1
<b>BF12</b>	1,000	4		5	5	4	5	3
<b>BF13</b>	1,000	3		3	5	4	5	1
<b>BF14</b>	1,000	1		2	3	2	2	1
<b>BF15</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>BG1</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>BI1</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>BI2</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>BI3</b>	1,000	2		3	5	3	3	1
<b>BI4</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>BI5</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>BI6</b>	1,000	5		5	5	4	5	4

ES 2 642 189 T3

<b>BI7</b>	1,000	4		5	5	4	4	2
<b>BI9</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>BI10</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>BI11</b>	1,000	4		5	5	4	4	2
<b>BI12</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>BI13</b>	1,000	5		5	5	5	5	2
<b>BI14</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>BI15</b>	1,000	5		5	5	4	5	2
<b>BI16</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>BI17</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>BI18</b>	1,000	5		5	4	3	5	2
<b>BI19</b>	1,000	5		5	4	4	5	3
<b>BI20</b>	1,000	5		5	4	2	3	1
<b>BI21</b>	1,000	3		5	4	4	4	1
<b>BI22</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>BI23</b>	1,000	4		3	4	4	4	1
<b>BI24</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>BI27</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>BI28</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>BI29</b>	1,000	1		5	4	2	3	0
<b>BI30</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>BI31</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>BI32</b>	1,000	5		5	5	5	5	4
<b>BI33</b>	1,000	0		4	2	2	2	1
<b>BK1</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>BK2</b>	1,000	1		1	1	1	1	0
<b>CF1</b>	1,000	0		NC	1	4	4	1
<b>CF2</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>CF<sub>3</sub></b>	1,000	5		3	5	5	5	4

ES 2 642 189 T3

<b>CF4</b>	1,000	5		5	5	5	5	2
<b>CF5</b>	1,000	5		4	5	4	5	2
<b>CF6</b>	1,000	4		2	4	3	4	0
<b>CF7</b>	1,000	3		0	1	3	0	0
<b>CF8</b>	1,000	3		3	5	4	5	1
<b>CF9</b>	1,000	4		5	5	4	4	0
<b>CF10</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>CF11</b>	1,000	5		2	5	5	5	3
<b>CF13</b>	1,000	2		2	3	3	1	1
<b>CF14</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>CF15</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>CF16</b>	1,000	3		3	5	4	5	1
<b>CF17</b>	1,000	5		5	5	4	5	3
<b>CF18</b>	1,000	4		2	3	3	2	1
<b>CF19</b>	1,000	5		5	5	3	5	3
<b>CF20</b>	1,000	4		5	5	4	4	0
<b>CF21</b>	1,000	3		3	5	4	5	3
<b>CF22</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>CG1</b>	1,000	4		2	5	5	5	3
<b>CG2</b>	1,000	5		5	5	5	5	5
<b>CG3</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>CI1</b>	1,000	5		5	5	5	5	3
<b>CI2</b>	1,000	2		4	4	4	5	1
<b>CI4</b>	1,000	0		1	1	1	0	1
<b>CK2</b>	1,000	1		0	0	1	0	0
<b>CK4</b>	1,000	5		3	5	5	5	4
<b>DF1</b>	1,000	5		5	5	4	5	4
<b>DF2</b>	1,000	5		5	5	5	5	1
<b>DF4</b>	1,000	0		0	0	0	0	0
<b>DF5</b>	1,000	5		5	4	4	5	3

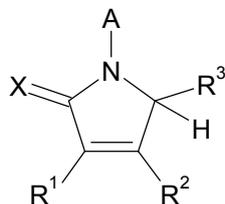
ES 2 642 189 T3

<b>DF6</b>	1,000	5		5	5	4	5	1
<b>DI1</b>	1,000	5		5	5	5	5	1
<b>DI2</b>	1,000	5		5	5	4	5	4

ABUTH = *Abutilon theophrasti*; SOLNI = *Solanum nigrum*; AMARE = *Amaranthus retroflexus*; SETFA = *Setaria faberi*; ALOMY = *Alopecurus myosuroides*; ECHCG = *Echinochloa crus-galli*; ZEAMX = *Zea mays*.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto herbicida de fórmula (I)

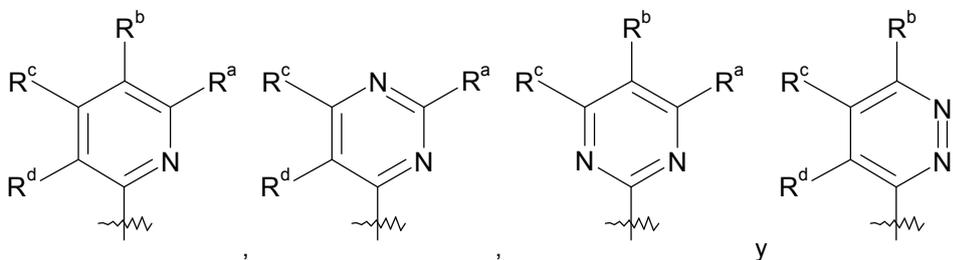


(I)

5 donde

X se selecciona entre S y O;

A se selecciona entre



R<sup>6</sup> se selecciona entre hidrógeno y halógeno;

- 10 R<sup>b</sup> se selecciona entre hidrógeno, formilo, hidroxilo, halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cianocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), cianoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquiniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfoniloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, carbonilo, un grupo R<sup>10</sup>O(O)C-, (alquenil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquinil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (haloalquenil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (haloalquinil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboniloxi, (alquenil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)oxicarboniloxi, (alquinil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)oxicarboniloxi, (haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboniloxi, tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silil(alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>N-, un grupo R<sup>5</sup>C(O)N(R<sup>6</sup>)-, un grupo R<sup>5</sup>S(O)<sub>2</sub>N(R<sup>6</sup>)-, un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>NC(O)-, un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>NC(O)O-, un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>NSO<sub>2</sub>-, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; un grupo ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo bencilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo benciloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y un grupo heterociclilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independiente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituidos con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

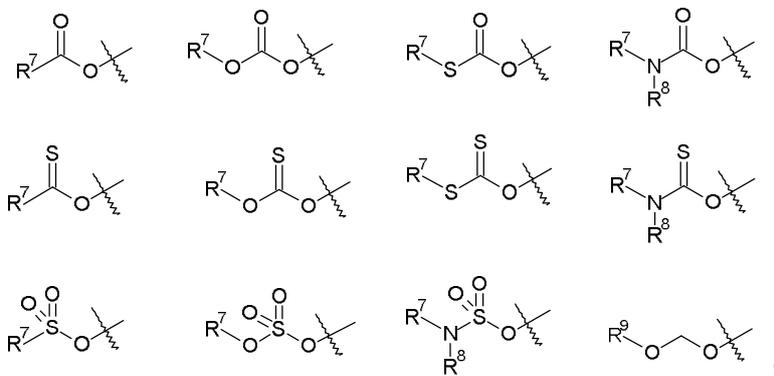
- R<sup>c</sup> se selecciona entre hidrógeno, formilo, halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cianocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquiniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), haloalquiniloxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio 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>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (haloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>N- y, cuando R<sup>b</sup> no sea hidrógeno, nitro; o R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>d</sup> se selecciona entre hidrógeno, ciano y halógeno;

R<sup>1</sup> se selecciona entre cloro, bromo y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

R<sup>2</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>3</sup> se selecciona entre halógeno, hidroxilo o cualquiera de los siguientes grupos



10 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianocicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

15 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, heteroarilo de 5 a 10 miembros que puede ser mono- o bicíclico que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre N, O y S, opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

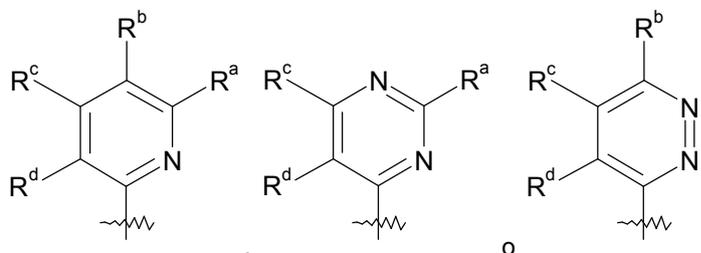
20 R<sup>9</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o bencilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

R<sup>10</sup> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

o un N-óxido o sal de estos.

25 2. El compuesto de la reivindicación 1, donde X es O.

3. El compuesto de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde A es



30 4. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde R<sup>a</sup> se selecciona entre hidrógeno y flúor.

5. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde R<sup>b</sup> se selecciona entre hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo 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>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alqueno 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>)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonylo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, un grupo R<sup>10</sup>O(O)C-, un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>NC(O)-, un grupo R<sup>5</sup>C(O)N(R<sup>6</sup>)-, un grupo arilo C<sub>6</sub>-

- 5 C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; un grupo heterociclilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 10 6. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde R<sup>c</sup> se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>N-.
- 15 7. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde R<sup>d</sup> se selecciona entre hidrógeno, ciano, fluoro o cloro.
8. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde R<sup>1</sup> es bromo, cloro o metoxi.
- 20 9. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde R<sup>2</sup> es metilo, etilo, metoxi o etoxi.
10. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde R<sup>3</sup> es halógeno, hidroxilo o (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carbonilo.
- 25 11. Una composición herbicida que comprende un compuesto de fórmula I como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 junto con al menos un adyuvante o diluyente aceptable en agricultura.
12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11 que comprende un herbicida adicional además del compuesto de fórmula I.
- 30 13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 que comprende un protector.
14. El uso de un compuesto de fórmula I como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o una composición como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 11-13 como herbicida.
- 35 15. Un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar a dichas malezas o al emplazamiento de dichas malezas, o a dichas plantas útiles o al emplazamiento de dichas plantas útiles, un compuesto de fórmula I como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o una composición como la que se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 11-13.