

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 708**

51 Int. Cl.:

A01P 13/00 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 47/06 (2006.01)

C07D 413/04 (2006.01)

C07D 261/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2014 PCT/EP2014/058950**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180740**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2014 E 14724036 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2993986**

54 Título: **Derivados de pirrolona sustituidos con isoxazilo herbicidas**

30 Prioridad:
08.05.2013 IN 1378DE2013

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2018

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

72 Inventor/es:
**MORRIS, JAMES ALAN;
HACHISU, SHUJI;
WHITTINGHAM, WILLIAM GUY;
DALENCON, ANNE, JACQUELINE;
BOEHMER, JUTTA ELISABETH;
PHADTE, MANGALA;
SONAWANE, RAVINDRA;
LONGSTAFF, ADRIAN;
DOWLING, ALAN JOHN;
DESSON, TIMOTHY ROBERT;
PAL, SITARAM;
BLACK, JANICE;
SASMAL, SWARNENDU;
SAWANT, GURUPRASAD NARASHIMH;
PURUMANDLA, SRINIVAS REDDY y
GHORAI, SUJIT KUMAR**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 663 708 T3

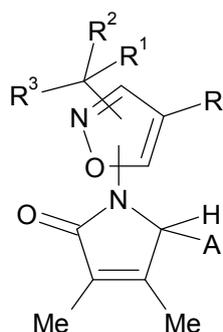
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

Derivados de pirrolona sustituidos con isoxazilo 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, p. ej., OH, R es H, halógeno, alquilo, haloalquilo o alcoxi, R^1 - R^3 son cada uno H, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, alquilo, o R^2 y R^3 juntos forman un anillo de 3 a 7 miembros; en EP0297378A2.

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.

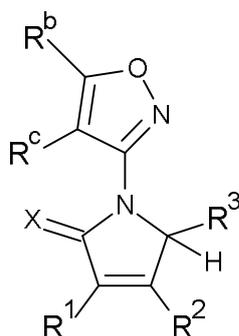
Otro problema que sigue existiendo consiste en proporcionar compuestos herbicidas con un espectro de acción mejorado en comparación con los compuestos conocidos.

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 de fórmula (I)



20 (I)

donde

X es O;

25 R^b se selecciona entre alquilo C_1 - C_8 , cianoalquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , hidroxialquilo C_1 - C_6 , (alquenilo) C_2 - C_6 , (alquilo C_1 - C_6), alcoxi C_1 - C_6 , (alcoxi C_1 - C_6)(alquilo C_1 - C_6), alquenilo C_2 - C_6 , un grupo $R^5R^6NC(O)$ (alquilo C_1 - C_6), un grupo cicloalquilo C_3 - C_6 opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano, alcoxi C_1 - C_3 y alquilo C_1 - C_3 ;

R^c se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano alquilo C_1 - C_3 ;

R¹ es halógeno y R² es alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ o -NR¹⁰R¹¹, o R¹ es alcoxi C₁-C₃ y R² es halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, o R¹ es alquilo C₁-C₃ y R² es alcoxi C₁-C₃;

R³ es hidroxilo;

5 R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, o R⁵ y R⁶ 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 y alquilo C₁-C₆;

10 R¹⁰ se selecciona entre H, alquilo C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)-(alquilo C₁-C₆), cicloalquilo C₃-C₆, (cicloalquil C₃-C₆)-(alquilo C₁-C₆), alqueno C₂-C₆ y alquino C₂-C₆;

R¹¹ se selecciona entre H y alquilo C₁-C₆,

o un N-óxido o sal de estos.

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.

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

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.

20 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

En realizaciones particularmente preferidas de la invención, los grupos preferidos para R^b, R^c, R¹ y R², en cualquiera de sus combinaciones, son los que se exponen a continuación.

25 Preferentemente, R^b se selecciona entre alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₈, cianoalquilo C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)(alquilo C₁-C₆) y cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano y alquilo C₁-C₃.

30 Incluso más preferentemente, R^b se selecciona entre alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₈, cianoalquilo C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)(alquilo C₁-C₆) y cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano y alquilo C₁-C₃.

Incluso más preferentemente, R^b se selecciona entre metilo, etilo, isopropilo, (2-metil)prop-1-ilo, (1-metil)prop-1-ilo, *tert*-butilo, (1,1-dimetil)prop-1-ilo, (1,1-dimetil)but-1-ilo, (1-metil-1-etil)prop-1-ilo, (1,1-dimetil)prop-2-en-1-ilo, (1,1-dimetil)but-3-en-1-ilo, (1,1-dimetil-2-metoxi)prop-1-ilo, ciclobutilo, ciclopropilo, (1-metil)cicloprop-1-ilo, (1-metil-1-ciano)et-1-ilo, (1-metil-1-etil-2-ciano)prop-1-ilo y (1,1-dimetil-2-ciano)prop-1-ilo.

35 Aún más preferentemente, R^b se selecciona entre isopropilo, *tert*-butilo, (1-metil)prop-1-ilo, (1-metil-1-etil)prop-1-ilo, (1,1-dimetil)prop-2-en-1-ilo, (1,1-dimetil)but-3-en-1-ilo, (1-metil-1-ciano)et-1-ilo, (1-metil-1-etil-2-ciano)prop-1-ilo y (1,1-dimetil-2-ciano)prop-1-ilo.

Preferentemente, R^c se selecciona entre hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo y ciano. Aún más preferentemente, R^c se selecciona entre hidrógeno, flúor y ciano.

40 En una realización preferida, el anillo pirazólico es un anillo 5-isopropilisoxazol-3-ilo.

En otra realización preferida, el anillo pirazólico es un anillo 5-*tert*-butilisoxazol-3-ilo.

En otra realización preferida, el anillo pirazólico es un anillo 5-*tert*-butil-4-fluoroisoxazol-3-ilo.

En otra realización preferida, el anillo pirazólico es un anillo 5-*tert*-butil-4-cianoisoxazol-3-ilo.

En otra realización preferida, el anillo pirazólico es un anillo 5-(1-ciano-1-metiletil)isoxazol-3-ilo.

45 En otra realización preferida, el anillo pirazólico es un anillo 5-(1,1-dimetilpropil)isoxazol-3-ilo.

En otra realización preferida, el anillo pirazólico es un anillo 5-(1,1-dimetilalil)isoxazol-3-ilo.

En otra realización preferida, el anillo pirazólico es un anillo 5-(1,1-dimetilbut-3-enil)isoxazol-3-ilo.

Preferentemente, R¹ se selecciona entre metilo, etilo, *n*-propilo, cloro, bromo, yodo, metoxi y etoxi. Más preferentemente, R¹ se selecciona entre metilo, cloro, bromo, metoxi y etoxi. Aún más preferentemente, R¹ se selecciona entre metilo, cloro, bromo y metoxi.

- 5 Preferentemente, R² se selecciona entre metilo, etilo, *n*-propilo, metoxi, etoxi, *N*-alilamino, *N*-propargilamino y amino. Más preferentemente, R² se selecciona entre metilo, metoxi, *N*-alilamino, *N*-propargilamino y amino. De forma más preferida, R² es metilo.

Más preferentemente, R¹ es cloro y R² es metilo, R¹ es bromo y R² es metilo, o R¹ es metoxi y R² es metilo. Aún más preferentemente, R¹ es metoxi y R² es metilo.

- 10 En una realización, R¹ es halógeno y R² es alquilo C₁-C₃. Preferentemente, R¹ es cloro y R² es metilo, o R¹ es bromo y R² es metilo.

En otra realización, R¹ es halógeno y R² es alcoxi C₁-C₃. Preferentemente, R¹ es cloro y R² es metoxi, o R¹ es bromo y R² es metoxi.

- 15 En otra realización, R¹ es halógeno y R² es -NR¹⁰R¹¹. R¹⁰ y R¹¹ pueden ser como se han definido anteriormente. Preferentemente, R¹⁰ se selecciona entre H, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆ y alquino C₂-C₆. Más preferentemente, R¹⁰ se selecciona entre H, metilo, alilo y propargilo. Preferentemente, R¹¹ se selecciona entre H y alquilo C₁-C₆. Más preferentemente, R¹¹ se selecciona entre H y metilo. Preferentemente, R¹ es cloro y R² es amino, R¹ es cloro y R² es *N*-alilamino, R¹ es cloro y R² es *N*-propargilamino, R¹ es bromo y R² es amino, R¹ es bromo y R² es *N*-alilamino, o R¹ es bromo y R² es *N*-propargilamino.

- 20 En otra realización, R¹ es alcoxi C₁-C₃ y R² es alquilo C₁-C₃. Preferentemente, R¹ es metoxi y R² es metilo.

En otra realización, R¹ es alcoxi C₁-C₃ y R² es alcoxi C₁-C₃. Preferentemente, R¹ es metoxi y R² es metoxi.

En otra realización, R¹ es alcoxi C₁-C₃ y R² es halógeno. Preferentemente, R¹ es metoxi y R² es cloro, o R¹ es metoxi y R² es bromo.

En otra realización, R¹ es alquilo C₁-C₃ y R² es alcoxi C₁-C₃. Preferentemente, R¹ es metilo y R² es metoxi.

- 25 Los compuestos 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.

- 30 Los compuestos 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 agroquímicamente 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 reivindica 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.

- 40 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 8 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.

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 8 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.

- 45 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 8 átomos de carbono tales como etinilo, prop-1-inilo, prop-2-inilo (propargilo), but-1-inilo, but-2-inilo y but-3-inilo.

- 50 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.

- El término "cicloalqueno", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo hidrocarbonado parcialmente insaturado y cíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono anulares.
- 5 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" se refiere al grupo -OR, donde R es alquenoil tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alquenoiloxi son eteniloxi, propeniloxi, isopropeniloxi, but-1-eniloxi, but-2-eniloxi, but-3-eniloxi, 2-metilpropeniloxi, etc.
- 10 El término "alquinoiloxi" se refiere al grupo -OR, donde R es alquinoil tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alquinoiloxi son etiniloxi, propiniloxi, 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.
- 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 alquenoil tal como se ha definido anteriormente.
- 15 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 alquinoil tal como se ha definido anteriormente.
- El término "alcoxilalcoxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OROR, donde cada R es independientemente un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.
- 20 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 alquenoil sustituido con uno o más grupos ciano.
- El término "cianoalquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquinoil sustituido con uno o más grupos ciano.
- 25 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.
- 30 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.
- 35 El término "haloalqueno", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquenoil 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.
- 40 El término "haloalquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquinoil 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.
- 45 El término "haloalquenoiloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquenoil tal como se ha definido anteriormente.
- El término "haloalquinoiloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquinoil 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.
- 5 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.
- 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.
- 10 El término "alquilsulfonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)₂R, 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.
- 15 El término "haloalquilsulfonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)₂R, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.
- El término "alquilsulfoniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OSO₂R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.
- El término "alquilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos alquilcarbonilo incluyen etanoílo, propanoílo, *n*-butanoílo, etc.
- 20 El término "alquenilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquenilo tal como se ha definido anteriormente.
- El término "alquinilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente.
- 25 El término "haloalquilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, 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 -COR, donde R es un grupo haloalquenilo tal como se ha definido anteriormente.
- 30 El término "haloalquinilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, 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.
- 35 El término "trialquilsililalquinilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -RSi(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.
- El término "formilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -C(O)H.
- Los términos "hidroxi" o "hidroxilo", tal como se utilizan en la presente, se refieren al grupo -OH.
- El término "nitro", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -NO₂.
- 40 El término "ciano", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -CN.
- 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.
- 45 El término "ariloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -O-arilo, donde el arilo es tal como se ha definido anteriormente. Los grupos ariloxi preferidos incluyen fenoxi, naftiloxi y similares.
- El término "ariloxycarboniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OC(O)O-arilo donde el arilo es como se ha definido anteriormente.

El término "bencilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

El término "benciloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

5 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. 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, 10 piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidroisoxazolilo, tetrahidrofuranilo y morfolinilo.

15 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 fusionados, 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. 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.

20 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.

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 un doble enlace. Los sistemas anulares parcialmente insaturados no incluyen anillos aromáticos.

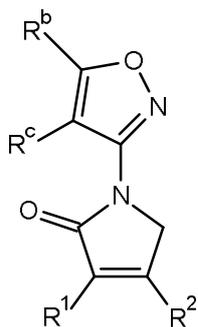
25 La expresión "opcionalmente sustituido", tal como se utiliza en la presente, quiere decir que el grupo al que hace referencia puede estar sustituido en una o más posiciones con cualquiera o cualquier combinación de los radicales que se enumeran a continuación en la presente. Para la mayoría de los 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.

30 Las sales adecuadas incluyen aquellas derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos, y aquellas derivadas de amoníaco y aminas. Los cationes preferidos incluyen cationes sodio, potasio, magnesio y amonio de fórmula $\text{N}^+(\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22})$ donde R^{19} , R^{20} , R^{21} y R^{22} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ e hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. 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 amoníaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metilpropilamina, bisalilamina, 2-butoxietilamina, 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.

40 Las sales aceptables se pueden formar a partir de ácidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, ácido acético, propiónico, láctico, cítrico, tartárico, succínico, fumárico, maleico, malónico, 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 intermedios útiles en la preparación de compuestos de la invención.

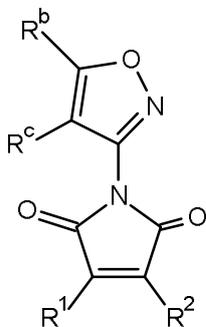
45 En una realización, se proporcionan intermedios de fórmula (III)



(III)

donde R^b , R^c , R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente. Estos intermedios también pueden presentar actividad herbicida.

5 En otra realización, se proporcionan intermedios de fórmula (IV)

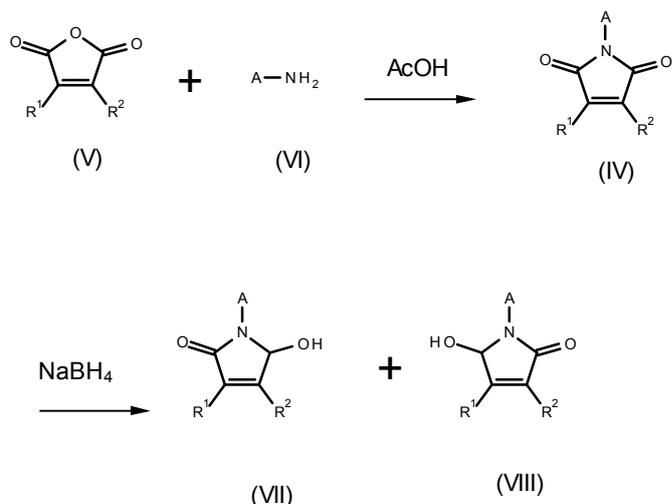


(IV)

donde R^b , R^c , R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente.

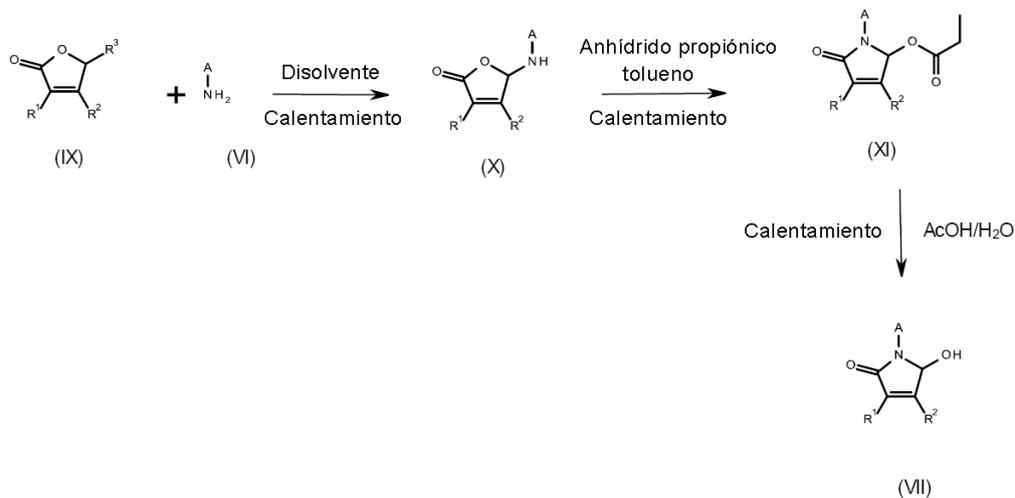
10 Los compuestos de la invención se pueden preparar mediante técnicas con las que estará familiarizado un experto en el campo de la química orgánica. Los métodos generales para producir compuestos de fórmula (I) se describen a continuación. A menos que se indique lo contrario en el texto, los sustituyentes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

20 Por ejemplo, los compuestos de fórmula (I), donde R^3 es un grupo hidroxilo, se pueden preparar haciendo reaccionar el anhídrido maleico sustituido (V) con la amina (VI), donde A es un anillo isoxazólico opcionalmente sustituido, en ácido acético para obtener la maleimida (IV), y mediante su posterior reducción, p. ej., con borohidruro sódico, para obtener el compuesto (VII) (compuesto (I) en el que R^3 es hidroxilo), junto con el regioisómero (VIII) como subproducto (Esquema 1). Las condiciones adecuadas para conseguir estas transformaciones se describen en CH633678. Los anhídridos maleicos (V) se pueden preparar mediante métodos de la bibliografía (*Journal of the Chemical Society*, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999), **1982**, págs. 215–222, EP1426365 A1, **2004**, *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, vol. 63, 8, págs. 2646–2655).



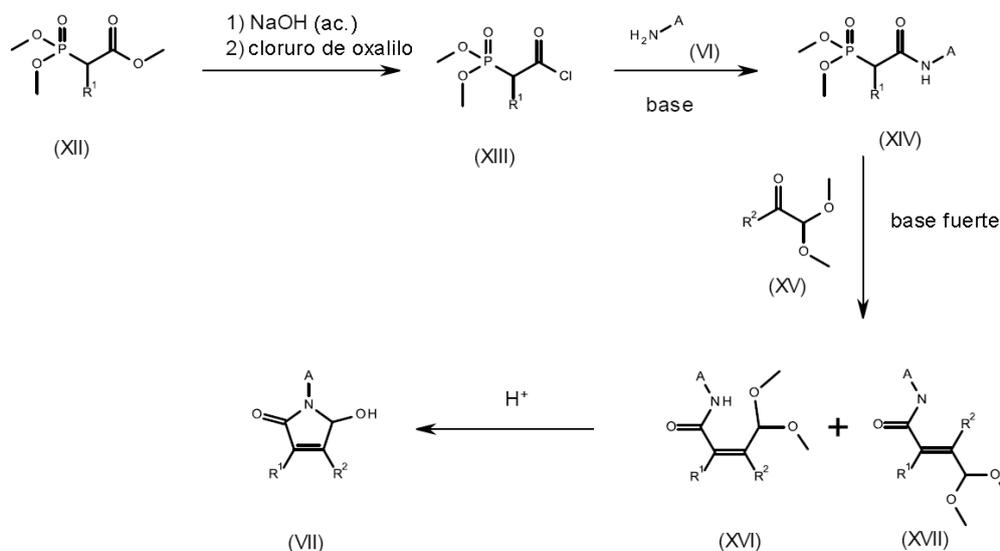
Esquema 1

- 5 Como alternativa, los compuestos de fórmula (VII), donde R³ es un grupo hidroxilo, se pueden preparar haciendo reaccionar los intermedios (IX), donde R³ es un grupo saliente adecuado, tal como halógeno o hidroxi (que a su vez se puede preparar como se describe en el Esquema 14) con el aminoisoxazol (VI) adecuado, en un disolvente adecuado, tal como tolueno, para obtener el intermedio (X). Al calentar (X) en un anhídrido adecuado, tal como anhídrido propiónico, y un disolvente, tal como tolueno, se obtiene (XI). Al calentar (XI) en una solución de ácido acético/agua se obtiene el compuesto (VII) final deseado (Esquema 2).



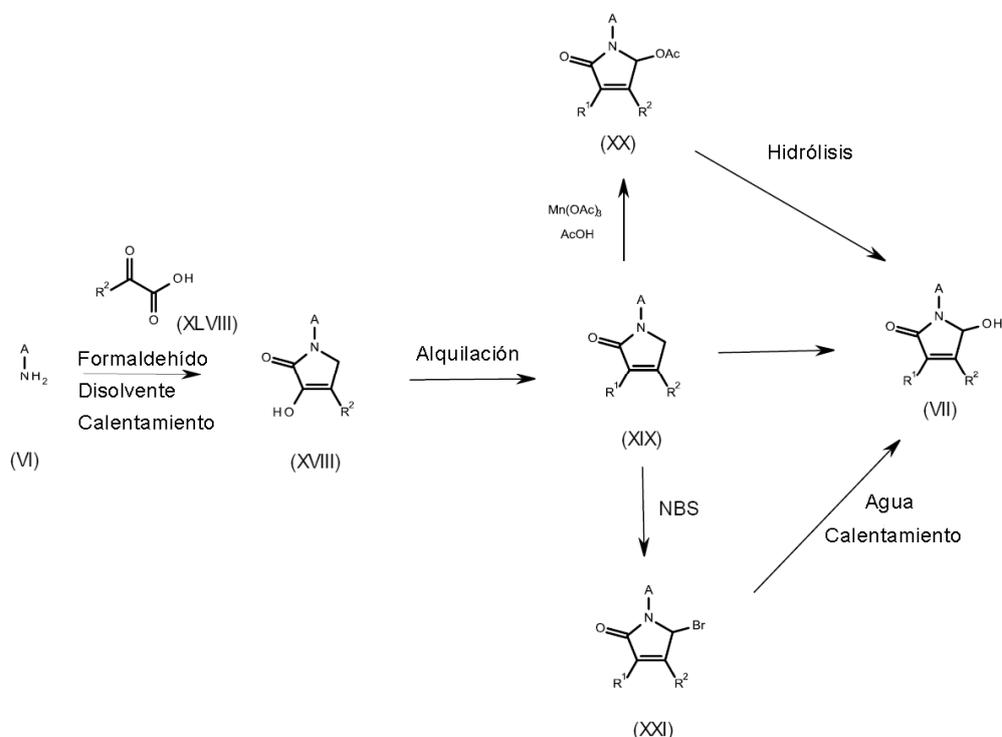
Esquema 2

- 10 Como alternativa, los compuestos de fórmula (VII), donde R¹, R² y A son como se han descrito anteriormente, se pueden preparar acilando el aminoisoxazol (VI) adecuado con el compuesto (XIII) para obtener el intermedio (XIV). A continuación, (XIV) se puede transformar mediante una olefinación de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) para obtener los intermedios (XVI) y (XVII), y la ciclación en condiciones ácidas proporciona posteriormente el producto deseado tal como se muestra en el Esquema 3. Las condiciones adecuadas para conseguir estas transformaciones se describen, p. ej., en *Tetrahedron Letters*, **2008**, vol. 49, págs. 4029-4032.
- 15



Esquema 3

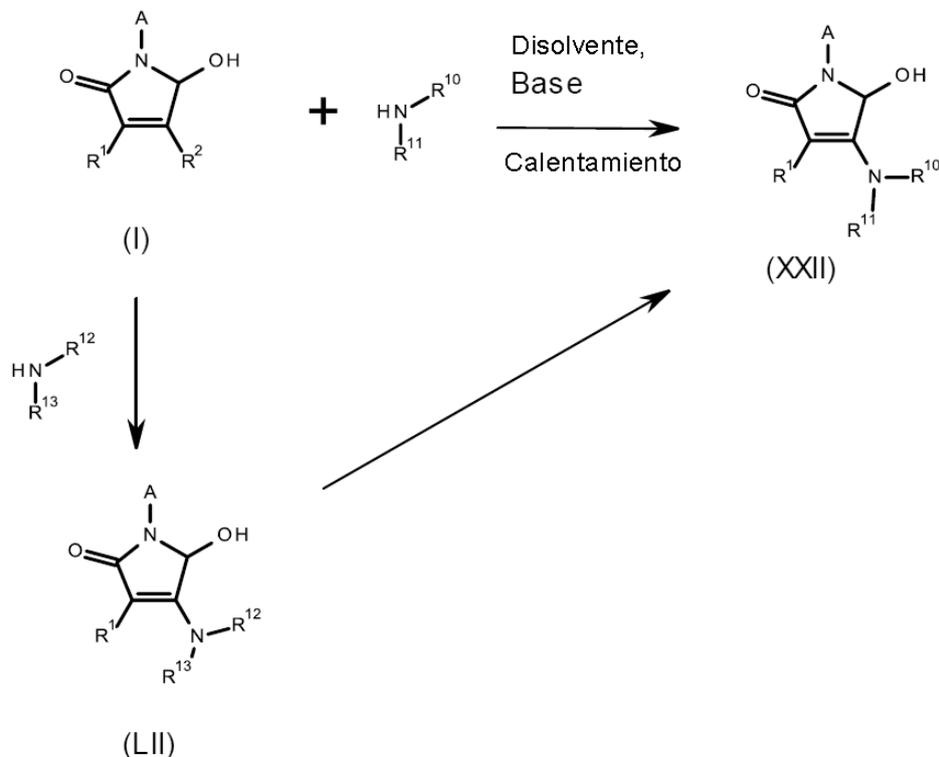
Como alternativa, los compuestos de fórmula (I), donde R^1 es alcoxi, se pueden preparar haciendo reaccionar la amina isoxazólica sustituida (VI), formaldehído y un α -cetoácido (XLVIII), en un disolvente adecuado y opcionalmente en presencia de ácido para obtener la 2-hidroxilactama (XVIII). Se describen procesos similares, p. ej., en Clarke *et al.*, *JACS*, 1933, 55, 4571-4587. Tras una alquilación posterior seguida de halogenación, p. ej., bromación, e hidrólisis, se obtienen los compuestos de fórmula (VII) (Esquema 4). Como alternativa, el intermedio (XIX) se puede tratar con oxidantes adecuados para obtener los productos (VII) deseados directamente o se puede convertir en los compuestos (XX), p. ej., por tratamiento con triacetato de manganeso en ácido acético glacial, que a continuación se hidrolizan para obtener los compuestos de fórmula (VII) (Esquema 4). Las condiciones adecuadas para llevar a cabo estas transformaciones se exponen, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4.^a ed. Wiley, Nueva York, 1992; *Canadian Journal of chemistry* 1976, p. 3830 y las referencias citadas en estos textos.



Esquema 4

Los compuestos de fórmula (XXII), donde R^1 , R^{10} y R^{11} son como se han definido anteriormente y A es un isoxazol sustituido, se pueden preparar mediante el desplazamiento directo de los grupos haluro salientes lábiles en los compuestos (VII), donde A y R^1 son como se han descrito anteriormente y R^2 es bromo, cloro o yodo (Esquema 5).

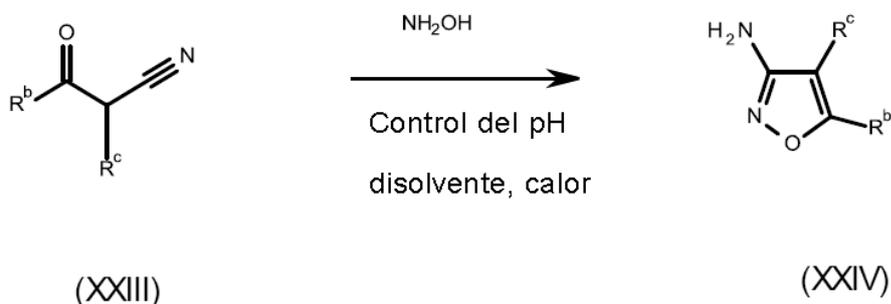
Como alternativa, se puede llevar a cabo un desplazamiento directo con una amina $\text{HNR}^{12}\text{R}^{13}$ protegida de forma adecuada para formar los compuestos de fórmula (LII) que posteriormente se pueden convertir en el producto (XXII) deseado.



5 Esquema 5

Los aminoisoxazoles (XXIV) relevantes se pueden preparar mediante métodos muy conocidos en la técnica, que se describen, p. ej., en Gilchrist, T. L., *Heterocyclic Chemistry* (1992), 2.^a ed, Longman Scientific & Technical and John Wiley & Sons. El Esquema 6 muestra un ejemplo en el cual se trata un oxonitrilo sustituido (XXIII) con hidroxilamina en condiciones adecuadas de pH y temperatura, el cual se describe, por ejemplo, en Takase *et al.*, *Heterocycles* 1991, 32(6), 1153-1158, para obtener como producto la amina isoxazólica (XXIV) deseada (Esquema 6). Este método se puede aplicar en particular en los casos en los que R^b esté impedido estéricamente.

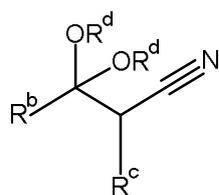
10



Esquema 6

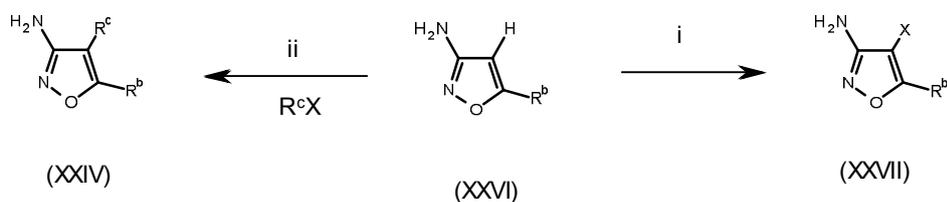
15

Dependiendo de R^b , para modificar el rendimiento y el resultado regioquímico de la reacción de condensación, el oxonitrilo sustituido (XXIII) se puede reemplazar de forma productiva en el esquema anterior por derivados con el grupo oxo protegidos, tales como un derivado de tipo cetál (XXV, $\text{R}^d =$ alquilo inferior o se junta con un derivado alquileo para formar un anillo cetálico). Estos derivados se preparan a partir del (XXIII) correspondiente en condiciones estándar, por ejemplo, como se describe en Chan *et al.*, *Synthesis* 1983 203-205.



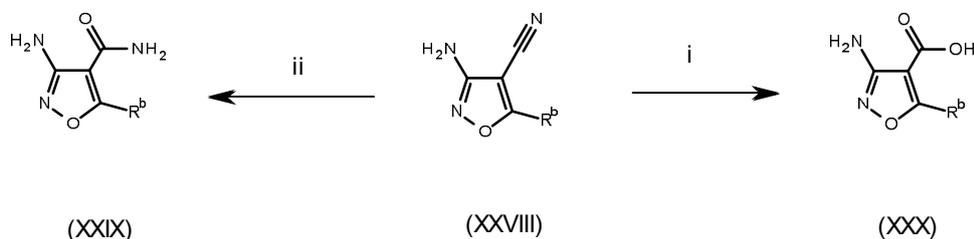
(XXV)

5 Los compuestos (XXVI), donde R^b es como se ha definido anteriormente, se pueden halogenar (i) en condiciones estándar para obtener a los intermedios (XXVII), donde X es cloro, bromo o yodo. (XXVI) también se puede alquilar (ii) para formar (XXIV), donde R^c es metilo o etilo (Esquema 7). En la bibliografía hay constancia de estas transformaciones y se describen, por ejemplo, en WO2007100295 y *Tetrahedron Letters*, 2008, 49, 1, p. 189.



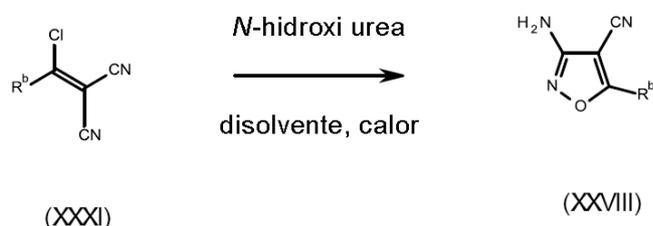
Esquema 7

10 Los compuestos de fórmula (XXVIII) se pueden transformar en el ácido carboxílico (XXX) o la amida carboxílica (XXIX) correspondiente en condiciones estándar (Esquema 8). Los expertos en la técnica estarán familiarizados con las condiciones adecuadas para efectuar estas transformaciones y estas se exponen, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4.^a ed. Wiley, Nueva York, 1992, y las referencias citadas en dicho libro.



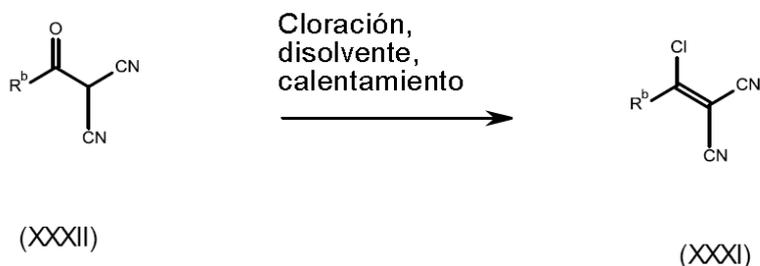
Esquema 8

15 Los isoxazoles sustituidos con amino en la posición 3 y nitrilo en la posición 4 (XXVIII) se pueden preparar como se muestra en el Esquema 9, tal como se indica en la bibliografía DE 2249163 A1.



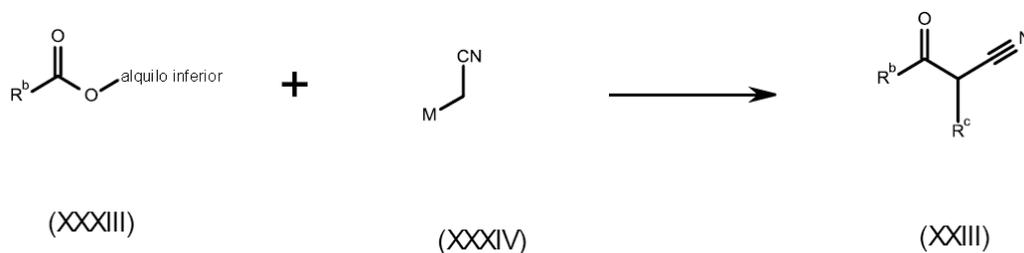
Esquema 9

20 Los cloruros de nitrilvinilo (XXXI) se pueden preparar a partir del β -cetonitrilo (XXXII) correspondiente y un reactivo de cloración adecuado, tal como PCl_5 o POCl_3 , en un disolvente adecuado, tal como diclorometano, tal como se muestra en el Esquema 10.



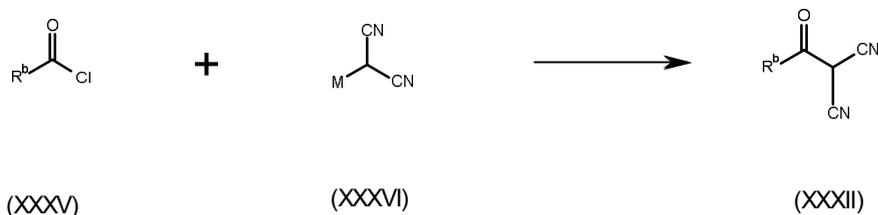
Esquema 10

5 El Esquema 11 ilustra la preparación de los 3-oxonitrilos (XXIII) necesarios haciendo reaccionar un éster carboxílico que contiene R^b (XXXIII) con una sal de un metal alcalino de acetonitrilo (XXXIV) (remítase, por ejemplo, a US 4.728.743).



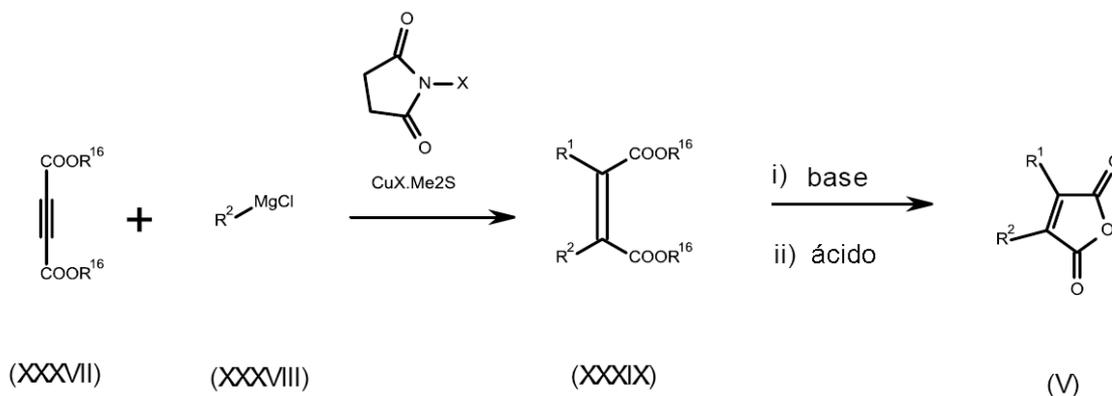
Esquema 11

10 Como alternativa, los compuestos de fórmula XXXII se pueden preparar haciendo reaccionar un cloruro de acilo que contiene R^b (XXXV) y una sal de un metal alcalino de malononitrilo (XXXVI) (Esquema 12, remítase, por ejemplo, a DE 2249163 A1).



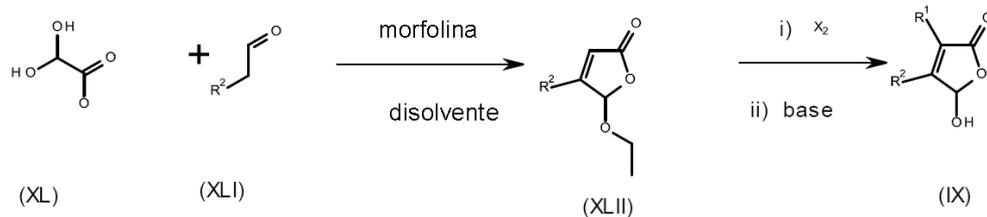
Esquema 12

15 Los compuestos de fórmula (V), donde R¹ es halógeno, tal como bromo, cloro o yodo, se pueden preparar haciendo reaccionar el haluro de alquilmagnesio de Grignard adecuado con acetilendicarboxilato de dimetil (Esquema 13) mediante métodos muy conocidos en la técnica y que se describen en la bibliografía (*Organic Letters*, 2005, vol. 7, 4, p. 605).



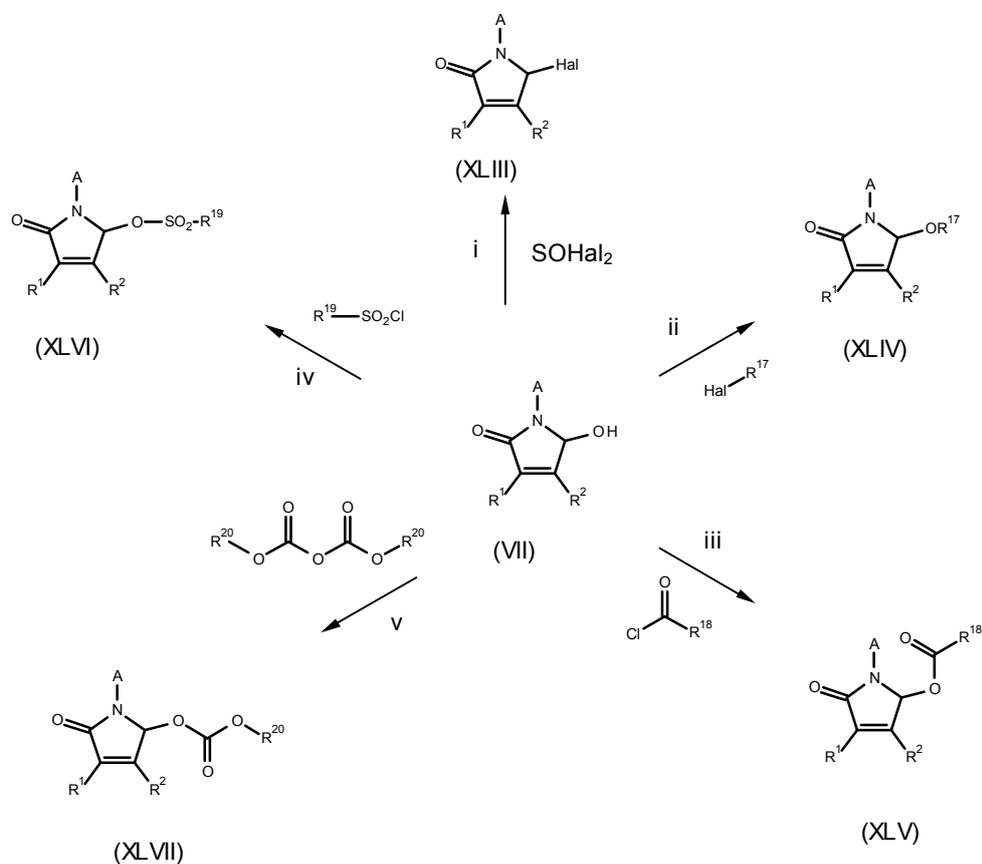
Esquema 13

Los compuestos de fórmula (IX), donde R¹ es halógeno, tal como bromo, cloro o yodo, se pueden preparar tal como se muestra en el Esquema 14, según se indica en la bibliografía (*Journal of Organic Chemistry*, **1981**, vol. 46, 8, p. 4889-4894; *Journal of Organic Chemistry*, **1990**, vol. 55, 8, págs. 2847-2855).



5 Esquema 14

El compuesto (VII) se puede halogenar (i), alquilar (ii), acilar (iii), sulfonar (iv) o alcoxicilar (v), en condiciones estándar para obtener otros compuestos con valores de R³ diferentes (Esquema 15).



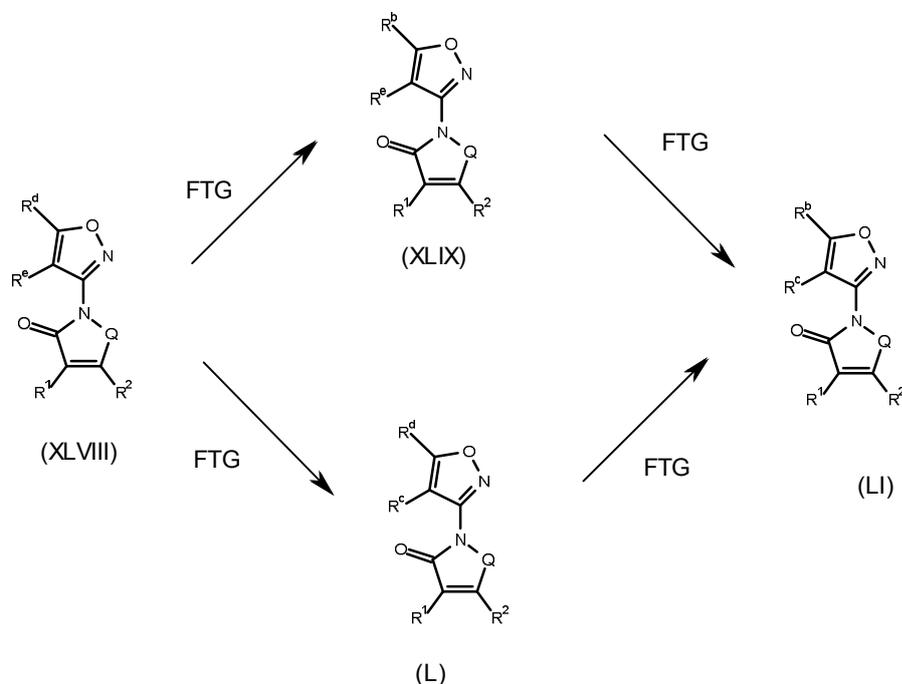
(Esquema 15)

10 donde R¹ y R² son como se han definido anteriormente, A es un anillo isoxazólico opcionalmente sustituido, Hal es halógeno tal como se ha descrito anteriormente, R¹⁷ se selecciona entre alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆; R¹⁸ se selecciona entre H y alquilo C₁-C₅, R¹⁹ se selecciona entre alquilo C₁-C₆ y arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃, y R²⁰ se selecciona entre alquilo C₁-C₅.

15 Los expertos en la técnica estarán familiarizados con las condiciones adecuadas para efectuar las transformaciones i-v y estas se exponen, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4.^a ed. Wiley, Nueva York, 1992, y las referencias citadas en dicho libro.

20 Los sustituyentes R^b y R^c de fórmula (I) se pueden introducir a través de la amina isoxazólica, tal como se describe, p. ej., en los Esquemas 6-9, o se pueden introducir en cualquier otra etapa de la síntesis, utilizando transformaciones de los grupos funcionales estándar (FTG, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, los compuestos de estructura (LI), donde R^b, R^c, R¹, R² son como se han descrito anteriormente y Q es -CH₂- o -C(=O)-, se pueden preparar a partir

de precursores (XLVIII) adecuados, ya sea a través de (XLIX) o (L), tal como se muestra en el Esquema 16. (XLVIII) se puede obtener como se describe, p. ej., en el Esquema 1 (para cuando Q es $-C(=O)-$) o el Esquema 4 (para $-CH_2-$). Los compuestos de fórmula (LI) se pueden convertir posteriormente en moléculas diana, tal como se describe, p. ej., en el Esquema 1 (para cuando Q es $-C(=O)-$) o el Esquema 4 (para $-CH_2-$).



5

(Esquema 16)

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.^a 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 constituidas por 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, y 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 los siguientes: agua, tolueno, xileno, éter del petróleo,

aceites vegetales, acetona, cetona etil metílica, ciclohexanona, anhídridos de ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos del ácido acético, alcohol 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, isoctano, 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 propilenglicol metílico, *p*-xileno, tolueno, trietilfosfato, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter propilenglicol metílico, éter dietilenglicol metílico, metanol, etanol, isopropanol, y alcoholes de peso molecular más alto tales como el 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 pirofílica, sílice, arcilla atapulgílica, 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 pueden 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 dodecilbencenosulfonato 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 mono- y dialquifosfato; 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, microbicidas, 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[®] (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 C₆-C₂₂, siendo especialmente importantes los derivados metílicos de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, los ésteres metílicos del ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Estos ésteres se conocen como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado de tipo éster metílico de ácido graso preferido es Emery[®] 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados oleosos también se encuentran en el Compendio de adyuvantes de herbicidas, 5.^a edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y la acción de los aditivos oleosos se pueden mejorar además combinándolos con sustancias tensioactivas tales como surfactantes 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 surfactantes aniónicos del tipo dodecilbencilsulfonato, especialmente sus sales de calcio, y también

- 5 surfactantes no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Se prefieren especialmente los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados con un grado de etoxilación comprendido entre 5 y 40. Algunos ejemplos de surfactantes que se pueden adquirir de proveedores comerciales son los de tipo Genapol (Clariant AG). También se prefieren los surfactantes de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados con óxido de polialquilo, los cuales se pueden adquirir de proveedores comerciales, p. ej., como Silwet L-77®, y también surfactantes perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total está comprendida generalmente entre un 1 y un 30% en peso. Algunos ejemplos de aditivos oleosos que consisten en mezclas de aceite o aceites minerales o derivados de estos con surfactantes son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) o ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).
- 10 Si se desea, también es posible utilizar las sustancias tensioactivas mencionadas en las formulaciones por sí solas, es decir, sin aditivos oleosos.
- 15 Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso/surfactante 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 están 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).
- 20 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., poliácridamida, 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.
- 25 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.
- 30 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; preparación de las 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.
- 35

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%

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%

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

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 octilfenol poliglicólico (7-8 mol de óxido de etileno)	-	4%	-	2%
NMP	-	-	10%	20%
mezcla hidrocarbonada aromática C ₉ -C ₁₂	85%	78%	55%	16%

5 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 ₉ -C ₁₂	75%	60%	-	-

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 octilfenol poliglicólico (7-8 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
ácido silícico muy disperso	1%	3%	5%	10%
caolín	88%	62%	35%	-

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

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

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 de 0.1-1 mm), p. ej., CaCO ₃ o SiO ₂	98.0%	92%	80%

10 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</u>	a)	b)	c)
principio activo	0.1%	1%	5%
talco	39.9%	49%	35%

caolín 60.0% 50% 60%

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%

5 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.

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).

10 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).

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 útiles o al emplazamiento de dichas plantas útiles, un compuesto o una composición de la invención.

15 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).

20 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, retoños, raíces, 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 van a 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 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.

30 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.

35 Los cultivos de plantas útiles en los que se puede utilizar la composición 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.

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*.

5 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 que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., las variedades de maíz
10 resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®, respectivamente.

También se debe sobreentender que los cultivos 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 resistencia a insecticidas y expresan una o
20 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.

25 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).

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,
30 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).

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 nematocidas, y/o molusquicidas, y/o
35 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 otros aspectos 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, 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).

40 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,
45 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, compuesto de fórmula (I) + aviglicina, compuesto de fórmula (I) + azafenidina, compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + BCPC, compuesto de fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de fórmula (I) + benazolina, compuesto de 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) + benzobiciclón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona,
50 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, compuesto de 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) + butroxidim, compuesto de fórmula (I) + butilato, compuesto de fórmula (I) + ácido cacodílico, compuesto de fórmula (I) + clorato de calcio, compuesto de fórmula (I) + cafenstrol, compuesto de fórmula (I) + carbetamida, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona,
60 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) + cicloxidim, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + 3,4-DA, compuesto de fórmula (I) + daimurón, compuesto de fórmula (I) + dalapón, compuesto de fórmula (I) + dazomet, compuesto de fórmula (I) + 2,4-DB, compuesto de fórmula (I) + 3,4-DB, compuesto de fórmula (I) + 2,4-DEB, compuesto de fórmula (I) + desmedifam, compuesto de 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) + dinitramina, compuesto de fórmula (I) + dinoterb, compuesto de fórmula (I) + difenamid, compuesto de 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, compuesto de fórmula (I) + etametsulfurón, compuesto de fórmula (I) + etametsulfurón-metilo, compuesto de 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) + flamprop-M, compuesto de fórmula (I) + flazasulfurón, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + fluzifop, compuesto de fórmula (I) + fluzifop-butilo, compuesto de fórmula (I) + fluzifop-P, compuesto de fórmula (I) + fluzifop-P-butilo, fórmula (I) + fluzazolato, 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, 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, compuesto de fórmula (I) + flupoxam, compuesto de fórmula (I) + fluproacilo, compuesto de fórmula (I) + flupropanato, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + flurenol, compuesto de fórmula (I) + fluridona, compuesto de fórmula (I) + flurocloridona, 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) + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + halauxifeno, compuesto de fórmula (I) + haloauxifeno-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) + imzetapir, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + indanofano, compuesto de fórmula (I) y 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, compuesto de fórmula (I) + isoxapirifop, compuesto de fórmula (I) + karbutilato, compuesto de fórmula (I) + lactofeno, compuesto de fórmula (I) + lenacilo, compuesto de fórmula (I) + linurón, compuesto de fórmula (I) + MAA, compuesto de fórmula (I) + MAMA, compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + MCPA-tioetilo, compuesto de fórmula (I) + MCPB, compuesto de fórmula (I) + mecoprop, compuesto de fórmula (I) + mecoprop-P, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mefluidida, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metam, compuesto de fórmula (I) + metamifop, compuesto

de fórmula (I) + metamitrón, compuesto de fórmula (I) + metazaclor, compuesto de fórmula (I) + metazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + metabenzotiazurón, fórmula (I) + metazol, un 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, compuesto de fórmula (I) + metobromurón, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor, compuesto de fórmula (I) + metosulam, compuesto de fórmula (I) + metoxurón, compuesto de fórmula (I) + metribuzina, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + MK-616, compuesto de fórmula (I) + molinato, compuesto de fórmula (I) + monolinurón, compuesto de fórmula (I) + monosulfurón, compuesto de fórmula (I) + 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, compuesto de fórmula (I) + nipiraclorfenol, compuesto de fórmula (I) + glifosato de *n*-metilo, compuesto de fórmula (I) + ácido nonanoico, compuesto de fórmula (I) + norflurazón, compuesto de fórmula (I) + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula (I) + orbencarb, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + orizalina, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + oxasulfurón, compuesto de fórmula (I) + oxaziclomefona, compuesto de fórmula (I) + oxifluorfenol, compuesto de fórmula (I) + paraquat, compuesto de fórmula (I) + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula (I) + pebulato, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pentaclorofenol, compuesto de fórmula (I) + pentanoclor, compuesto de fórmula (I) + pentoxazona, compuesto de fórmula (I) + petoxamid, compuesto de fórmula (I) + aceites de petróleo, compuesto de fórmula (I) + fenmedifam, compuesto de fórmula (I) + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula (I) + picloram, compuesto de fórmula (I) + picolinafeno, compuesto de fórmula (I) + 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) + profluzol, compuesto de fórmula (I) + profoxidim, compuesto de 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) + piriobac, compuesto de fórmula (I) + piriobac-sodio, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona, compuesto de 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, compuesto de fórmula (I) + tebutam, compuesto de fórmula (I) + tebutiurón, compuesto de fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + tepraloxidim, compuesto de fórmula (I) + terbacilo, compuesto de fórmula (I) + terbumetón, compuesto de fórmula (I) + terbutilazina, compuesto de fórmula (I) + terbutrina, compuesto de fórmula (I) + teniclor, compuesto de fórmula (I) + tiazafurón, compuesto de fórmula (I) + tiazopir, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de fórmula (I) + tiencarbazona, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + tiobencarb, compuesto de fórmula (I) + tiocarbazilo, compuesto de fórmula (I) + topamezona, compuesto de fórmula (I) + tralkoxidim, compuesto de fórmula (I) + triafamona, compuesto de fórmula (I) + trialato, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + triaziflam, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + tricamba, compuesto de fórmula (I) + triclopir, compuesto de fórmula (I) + trietazina, compuesto de fórmula (I) + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de fórmula (I) + trifluralina, compuesto de fórmula (I) + triflusulfurón, compuesto de fórmula (I) + triflusulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + 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.

65 En particular, las siguientes mezclas son importantes:

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);

5 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) + topramezona, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona);

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con triazina (p. ej., compuesto de fórmula (I) + atrazina, o compuesto de fórmula (I) + terbutilazina);

10 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)).

15

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

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio.

20 Se prefieren particularmente las mezclas del compuesto de fórmula (I) con mesotriona, biciclopirona, isoxaflutol, tembotriona, topramezona, sulcotriona, pirasulfotol, metolaclor, S-metolaclor, acetoclor, 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.

25 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:

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

35 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);

40 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);

45 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 piriitobac-sodio también se aplica a piriitobac, etc.

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.

50 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).

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) + cimetriminilo y un compuesto de fórmula (I) + el isómero (Z) correspondiente de cimetriminilo, 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 TI-35, compuesto de fórmula (I) + N-isopropil-4-(2-metoxibenzoilsulfamilo)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 del compuesto de fórmula (I) también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., 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, con el protector, un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se puede llevar a cabo una aplicación preemergencia en el emplazamiento o se puede llevar a cabo una aplicación posemergencia en el cultivo. 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 con un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se puede llevar a cabo una aplicación preemergencia en el emplazamiento o se puede llevar a cabo una aplicación posemergencia en el cultivo.

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 topamezona y un protector.

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

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

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

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

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

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

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y topamezona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina 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.

5 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 topramezona y un protector.

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.

10 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.

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 topramezona y un protector.

15 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y biciclopirona y un protector.

A continuación se ilustrarán diversos aspectos y realizaciones de la presente invención más detalladamente a modo de ejemplo.

Ejemplos

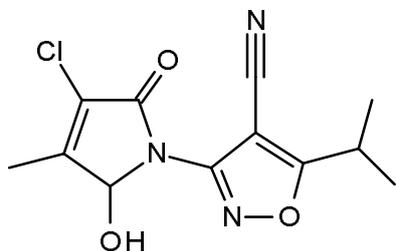
Ejemplos de preparaciones

20 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.

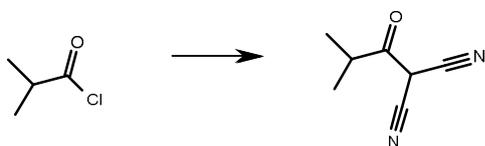
Los espectros de 1H RMN se registraron a 400 MHz en un equipo Varian Unity Inova de 400 MHz o en un equipo Bruker AVANCE – II.

25 Ejemplos de preparaciones

Ejemplo 1 - Preparación de 3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)-5-isopropilisoxazol-4-carbonitrilo (A44)



Procedimiento para la síntesis de 2-(2-metilpropanoil)propanodinitrilo (Paso-1)

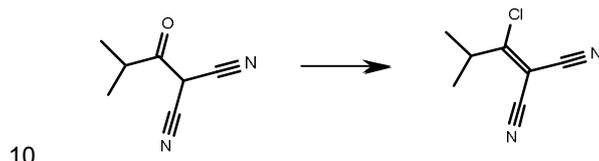


30

5 Se disolvieron cloruro de 2-metilpropanoilo (30.0 g, 281.55 mmol) y propanodinitrilo (18.58 g, 278.4 mmol) en tolueno (300 mL) y se enfriaron hasta 0 °C con agitación. A esta mezcla de reacción se añadió trietilamina (56.96 g, 557.3 mmol) y se agitó durante 1 h a 0 °C. La mezcla de reacción se diluyó con agua (250 mL), se acidificó con ácido sulfúrico concentrado hasta pH ácido y se extrajo con acetato de etilo (500 mL x 3). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua (2 x 250 mL), se secaron con sulfato de sodio anhidro y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (34 g, 88% de rendimiento).

¹H RMN (CDCl₃): 3.1 (m, 1H), 1.02 (d, 6H)

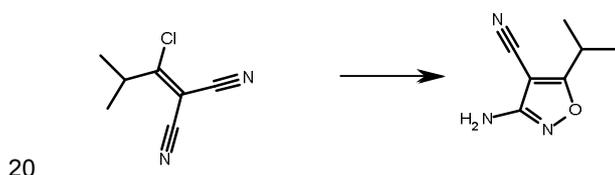
Procedimiento para la síntesis de 2-(1-cloro-2-metilpropilideno)propanodinitrilo (Paso-2)



15 A una solución de 2-(2-metilpropanoil)propanodinitrilo (34 g, 249.72 mmol) en diclorometano (340 mL), se añadió pentacloruro de fósforo (57.2 g, 274.7 mmol) lentamente y se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta 0 °C, se desactivó lentamente con agua helada (250 mL) y la capa acuosa se extrajo con diclorometano (400 mL x 3). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (200 mL x 2) y a continuación solución de bicarbonato de sodio (100 mL). Las capas orgánicas se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (29 g, 75% de rendimiento).

¹H RMN (CDCl₃): 2.86 (m, 1H), 1.05 (d, 6H)

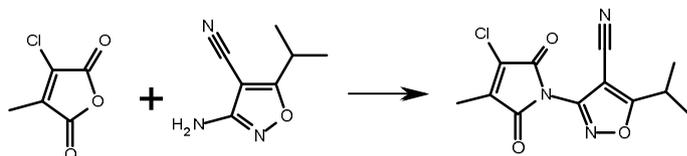
Procedimiento para la síntesis de 3-amino-5-isopropilisoxazol-4-carbonitrilo (Paso-3)



25 Se añadió *N*-hidroxiurea (16.03 g, 206.3 mmol) a una solución de hidróxido de sodio (8.25 g, 206.34 mmol) en agua (87 mL) a 0 °C y se agitó durante 5 minutos. A esta solución, se añadió 2-(1-cloro-2-metilpropilidino)propanodinitrilo (29 g, 187.58 mmol) en metanol (87 mL) y se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. La mezcla de reacción se extrajo a continuación con acetato de etilo (250 x 3 mL). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (200 mL x 2), se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (28.3 g, 55% de rendimiento).

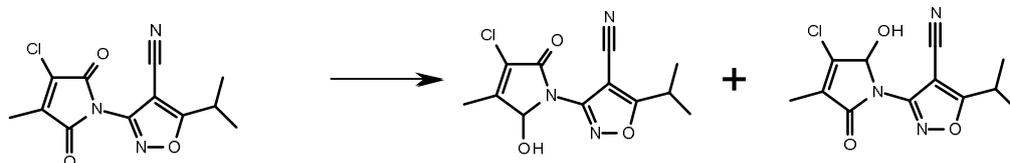
¹H RMN (CDCl₃): 4.46 (sa, 2H), 3.18 (m, 1H), 1.37 (d, 6H).

30 Procedimiento para la síntesis de 3-(3-cloro-4-metil-2,5-dioxopirrol-1-il)-5-isopropilisoxazol-4-carbonitrilo (Paso-4)



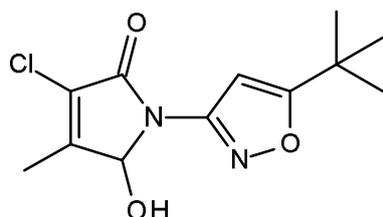
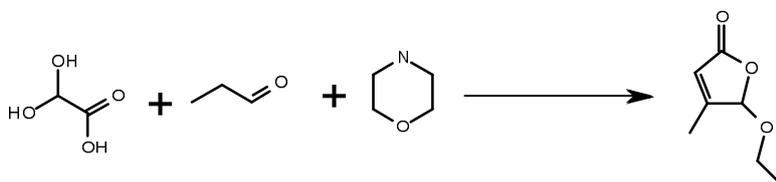
35 Se disolvieron 3-amino-5-isopropilisoxazol-4-carbonitrilamina (1.0 g, 6.66 mmol) y 3-cloro-4-metilfuran-2,5-diona (1.06 g, 7.2 mmol) en ácido acético (10 mL) y se calentó a reflujo durante 18 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, se desactivó con agua (30 mL) y se extrajo con acetato de etilo (60 mL x 3). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (50 mL x 2), se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (0.73 g, 40% de rendimiento).

¹H RMN (CDCl₃): 2.2 (s, 3H), 3.4 (m, 1H), 1.3 (d, 6H).

Procedimiento para la síntesis de 3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)-5-isopropilisoxazol-4-carbonitrilo (Paso-5)

5 A una solución de 3-(3-cloro-4-metil-2,5-dioxopirrol-1-il)-5-isopropilisoxazol-4-carbonitrilo (0.73 g, 2.6 mmol) en tetrahidrofurano (7 mL) y metanol (7 mL) a -30 °C, se añadió borohidruro sódico (0.099 g, 2.6 mmol) y se agitó durante 2 horas a -30 °C. La mezcla de reacción se desactivó con ácido acético diluido hasta pH ácido, se diluyó con agua (25 mL) y se extrajo con acetato de etilo (75 mL x 3). La capa acuosa se extrajo con más acetato de etilo (50 mL). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (75 mL x 2), se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó posteriormente mediante HPLC preparativa para obtener el compuesto A44 deseado (0.34 g, 46% de rendimiento) junto con el otro isómero (0.15 g, 20% de rendimiento).

10

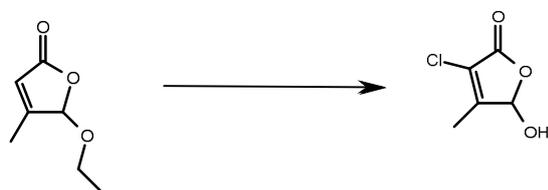
Ejemplo 2 - Preparación de 1-(5-tert-butilisoxazol-3-il)-4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (A2)**Procedimiento para la síntesis de 2-etoxi-3-metil-2H-furan-5-ona (Paso 1)**

15 A la solución agitada de ácido 2,2-dihidroxiacético (10 g, 108.63 mmol) en etanol (80 mL) se añadió morfolina (10.35 mL, 119.6 mmol) a 0 °C y se agitó a la misma temperatura durante 20 min. A esta solución se añadió propanal (8.56 mL, 120 mmol) a 0 °C y se dejó agitar a temperatura ambiente durante 1 h. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 12 h. El exceso de etanol se eliminó al vacío y la masa de reacción se secó al vacío. Se añadió acetato de etilo a la masa cruda (250 mL) y se lavó con agua (2 x 50 mL); la capa orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se concentró para obtener el producto crudo que se disolvió posteriormente en etanol (35.79 mL). A esta solución etanólica se añadió HCl al 10% en dioxano (70 mL) y se calentó a reflujo durante 12 h. Los disolventes se evaporaron al vacío. La masa cruda se diluyó con acetato de etilo (100 mL), la sal clorhídrica formada se separó por filtración a través de un lecho de Celite y la masa retenida en el filtro se lavó con acetato de etilo (250 mL). Se combinaron el filtrado y el líquido de lavado, se lavaron con solución acuosa de bicarbonato de sodio al 10% (50 mL x 2), se secaron con sulfato de sodio anhidro y se concentraron al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el producto deseado (4.64 g, 73% de rendimiento).

20

25

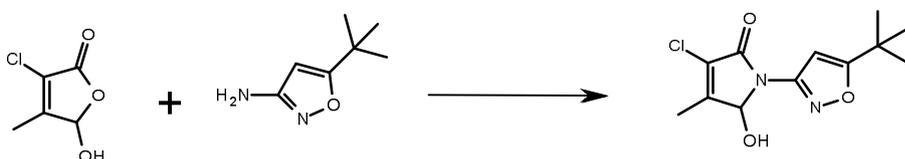
¹H RMN (CDCl₃): 5.85 (s, 1H), 5.65 (s, 1H), 3.81 (m, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.28 (t, 3H).

30 Procedimiento para la síntesis de 4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-furan-5-ona (Paso 2)

Se disolvieron 6 g de 2-etoxi-3-metil-2H-furan-5-ona (42.20 mmol) en diclorometano (150 mL) y se enfrió hasta 0 °C. A esta solución fría se añadió cloruro de aluminio (0.56 g, 4.2 mmol) lentamente manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción a 0 °C. Se burbujeó cloro gaseoso en la mezcla de reacción durante 5 h a 0 °C (peso total del cloro de aproximadamente 12.4 g, 4 eq), y la reacción se ajustó a temperatura ambiente y se agitó durante 1 h. El exceso de cloro gaseoso se eliminó burbujeando nitrógeno en la mezcla de reacción, se filtró a través de un lecho de Celite y el filtrado se evaporó al vacío. La masa cruda se disolvió en acetato de etilo (200 mL) y se lavó con agua (2 x 75 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró al vacío. Esta masa cruda (11.5 gm) se disolvió posteriormente en tetrahidrofurano (80 mL). Se añadió acetato de sodio (6.67 g, 83.3 mmol) a 0 °C a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtró a continuación a través de un lecho de Celite y el lecho se lavó con acetato de etilo (2 x 50 mL). Se mezclaron el filtrado y el líquido de lavado, y se concentraron al vacío. A esta masa cruda (6.6 g) se añadió HCl 5 N (50 mL) a 0 °C y se agitó a temperatura ambiente durante 5 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo (3 x 75 mL), las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 25 mL), se secaron con sulfato de sodio anhidro y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda, que se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el producto deseado (4.64 g, 73% de rendimiento).

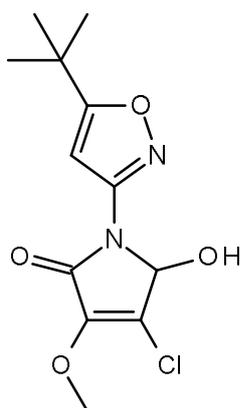
¹H RMN (CDCl₃): 6.04 (d, 1H), 5.27 (sa, 1H), 2.11 (s, 3H).

Procedimiento para la síntesis de 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (Paso 3)

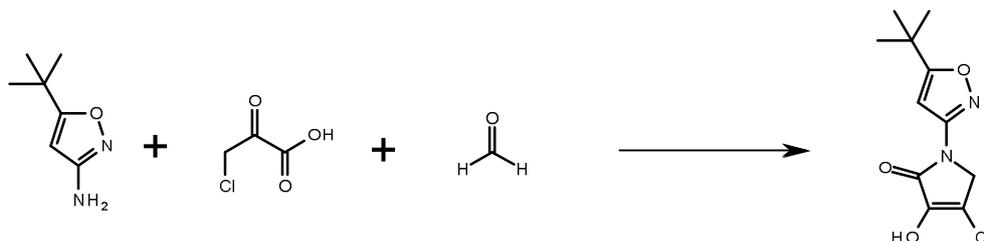


A una solución agitada de 4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-furan-5-ona (1.0 g, 6.76 mmol) en tolueno (8 mL) se añadió 3-amino-5-*tert*-butilisoxazol (0.95 g, 6.76 mmol) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 h. El disolvente se evaporó al vacío para obtener una masa cruda (2.4 g). A esta masa cruda, se añadió anhídrido propiónico (2.85 mL, 22.2 mmol) y tolueno (5 mL) a 0 °C. La mezcla de reacción se calentó hasta 140 °C y se agitó a la misma temperatura durante 12 h. A continuación, el disolvente se evaporó al vacío, y se añadieron ácido acético (10 mL) y agua (10 mL) al residuo. La mezcla de reacción se calentó hasta 120 °C y se agitó a la misma temperatura durante 12 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, el disolvente se evaporó al vacío y la masa se diluyó con acetato de etilo (50 mL). La fase orgánica se lavó con agua (1 x 25 mL) y salmuera (1 x 25 mL), se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró al vacío para obtener una masa cruda, que se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el producto sólido A2 deseado (1.31 g, 72% de rendimiento).

30 Ejemplo 3 - Preparación de 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-3-cloro-2-hidroxi-4-metoxi-2H-pirrol-5-ona (E1)



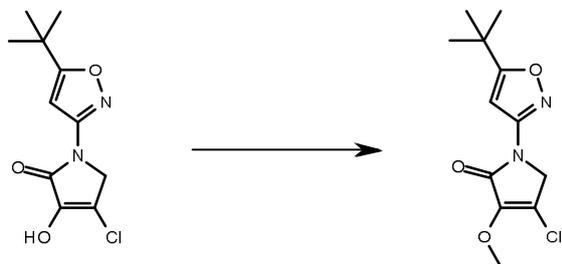
Procedimiento para la síntesis de 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-3-cloro-4-hidroxi-2H-pirrol-5-ona (Paso 1)



5 Se disolvieron 6.86 g (56 mmol) de ácido 3-cloro-2-oxopropanoico en 40 mL de ácido acético, a continuación se añadieron 3.925 g (28 mmol) de 5-*tert*-butylisoxazol-3-amina, seguidos de 2.08 mL (28 mmol) de solución de formaldehído (ac.) y 2.66 mL de ácido clorhídrico conc. La mezcla se calentó hasta 95 °C durante 50 min, después se dejó enfriar y se dejó reposar durante la noche. La reacción se diluyó con 40 mL de agua y los posibles sólidos se separaron por filtración, se lavó con agua y se secó al vacío para obtener el producto deseado como un sólido de color beige pálido (1.15 g, 16% de rendimiento).

^1H RMN (CD_3CN) 7.60 (sa, 1H) , 6.72 (s, 1H) , 4.37 (s, 2H) , 1.36 (s, 9H).

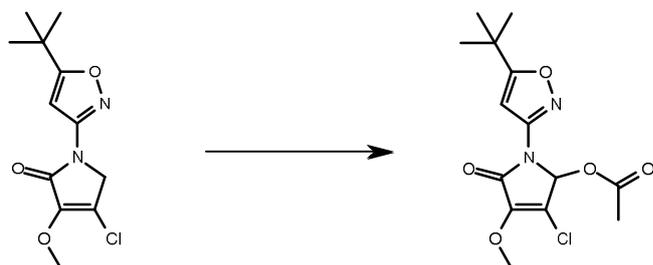
Procedimiento para la síntesis de 1-(5-*tert*-butylisoxazol-3-il)-3-cloro-4-metoxi-2H-pirrol-5-ona (Paso 2)



10 Se disolvió 1 g (4.25 mmol) de 1-(5-*tert*-butylisoxazol-3-il)-3-cloro-4-hidroxi-2H-pirrol-5-ona en 10 mL de acetona, a continuación se añadieron 1.38 g (4.25 mmol) de carbonato de cesio y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 min. Durante este tiempo se formó un sólido blanco espeso. Se añadieron 0.402 mL (4.25 mmol) de sulfato de dimetilo en 5 min y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente. Después de 18 h, la mezcla se filtró a través de Celite, el residuo se lavó con acetona y el filtrado se concentró para obtener 1.13 g (98% de rendimiento) del producto deseado como un sólido beige.

^1H RMN (CDCl_3) 6.72 (s, 1H) , 4.38 (s, 2H) , 4.17 (s, 3H) , 1.35 (s, 9H).

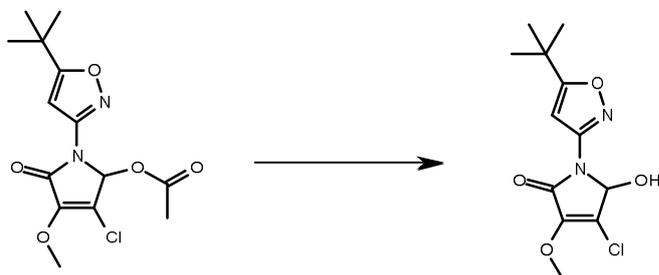
Procedimiento para la síntesis de acetato de [1-(5-*tert*-butylisoxazol-3-il)-3-cloro-4-metoxi-5-oxo-2H-pirrol-2-ilo] (E2) (Paso 3)



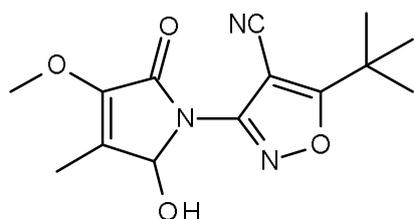
20 Se disolvieron 300 mg (1.1 mmol) de 1-(5-*tert*-butylisoxazol-3-il)-3-cloro-4-metoxi-2H-pirrol-5-ona en 3 mL de ácido acético y 1.2 mL de anhídrido acético, a continuación se añadieron 891 mg (3.3 mmol) de triacetato de manganeso dihidratado, y la mezcla se calentó durante 1 hora y 50 min a 100 °C en el microondas.

25 Se añadieron 10 mL de éter dietílico y 7 mL de agua, se agitaron y a continuación se separaron las fases y la capa acuosa se extrajo dos veces más con 10 mL de éter. Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron. Mediante cromatografía en columna de gel de sílice con una mezcla de acetato de etilo/isohexano se obtuvieron 187 mg del producto deseado.

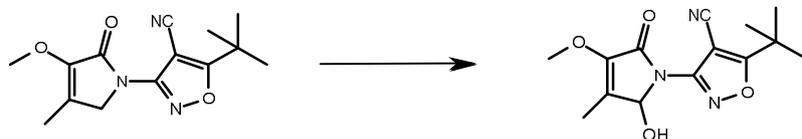
^1H RMN (CDCl_3) 7.13 (s, 1H) , 6.65 (s, 1H) , 4.22 (s, 3H) , 2.20 (s, 3H) , 1.34 (s, 9H).

Procedimiento para la síntesis de 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-3-cloro-2-hidroxi-4-metoxi-2H-pirrol-5-ona (Paso 4)

- 5 Se disolvieron 0.745 g (2.27 mmol) de acetato de [1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-3-cloro-4-metoxi-5-oxo-2H-pirrol-2-ilo] en 7.5 mL de dioxano, a continuación se añadieron 7.5 mL de ácido clorhídrico diluido (2 molar) y la mezcla se calentó hasta 100 °C durante 70 min en un microondas. La mezcla se concentró al vacío para obtener 645 mg del producto deseado como un sólido blanco.

Ejemplo 4 - Preparación de 5-*tert*-butil-3-(2-hidroxi-4-metoxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-4-carbonitrilo (D2)

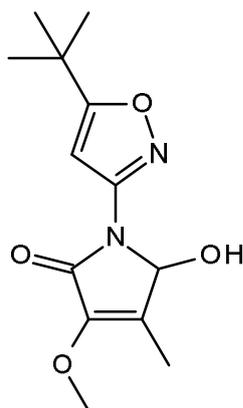
10



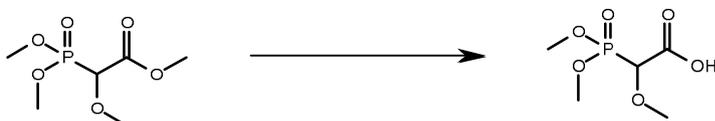
- 15 A una solución de 5-*tert*-butil-3-(4-metoxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-4-carbonitrilo (D11) (1 g, 3.632 mmol, este se puede preparar como se describe en los Pasos 1 y 2 del Ejemplo 3 a partir de ácido 2-oxobutírico, formaldehído y 3-amino-5-*tert*-butilisoxazol-4-carbonitrilo, que a su vez se puede preparar como se describe en los Pasos 1-3 del Ejemplo 1 a partir del ácido 2,2,-dimetilpropiónico), en tetracloruro de carbono (20 mL/g, 205 mmol) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas. A esta solución se añadieron *N*-bromosuccinimida (NBS) (1.2 equiv., 4.359 mmol) y 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (0.1 equiv, 0.3632 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 40 minutos, y se monitorizó mediante cromatografía en capa fina (TLC) y LC/MS. La reacción se enfrió hasta TA y después se filtró. El filtrado se concentró a presión reducida, y se añadió agua (20 vol) al residuo resultante y se calentó a 75 °C durante 30 min. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente, después se extrajo tres veces con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio y se concentró al vacío para obtener una masa cruda, que se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna (20% de acetato de etilo:ciclohexano) para obtener 0.51 g del producto deseado (0.510 g, 1.75 mmol, 48.2% de rendimiento).

20

Ejemplo 5 - Preparación de 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-2-hidroxi-4-metoxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (D1)



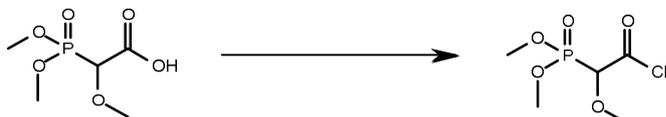
Procedimiento para la síntesis del ácido 2-dimetoxifosforil-2-metoxiacético (Paso 1)



5 Se disolvió 1 g (4.71 mmol) de 2-dimetoxifosforil-2-metoxiacetato de metilo en MeOH (7.5 mL) y THF (2.5 mL), se enfrió hasta 0 °C, a continuación se añadieron 2.59 mL (5.18 mmol) de solución acuosa 2 N de hidróxido de sodio, preenfriada, de una vez. La mezcla se agitó a 0 °C. Después de 50 min, la mezcla se acidificó con 2.9 mL de ácido clorhídrico 2 N y después se concentró a una presión de 100-1 mBar a 30 °C. Se añadió tolueno (2 x 20 mL) y la mezcla se concentró de nuevo para obtener una goma blanca, que se empleó en el siguiente paso sin purificación adicional.

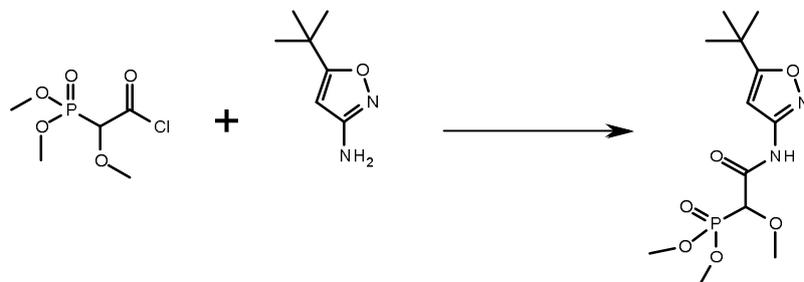
10 RMN (CDCl₃, el NaCl se eliminó por filtración) 3.56 (s, 3H), 3.91 (2xs, 6H), 4.30 (d, 1H) 8.35 (sa, 1H)

Procedimiento para la síntesis de cloruro de 2-dimetoxifosforil-2-metoxiacetilo (Paso 2)



15 El material crudo del Paso 1 (supuestamente 4.71 mmol) se disolvió en 15 mL de DCM, y a continuación se añadieron 0.036 mL (0.47 mmol) de DMF, seguidos de la adición gota a gota de 0.485 mL (5.65 mmol) de cloruro de oxalilo durante 15 min. La mezcla se agitó a TA durante 1 h, después se concentró y se hizo reaccionar como material crudo en el siguiente paso.

Procedimiento para la síntesis de N-(5-tert-butilisoxazol-3-il)-2-dimetoxifosforil-2-metoxiacetamida (Paso 3)

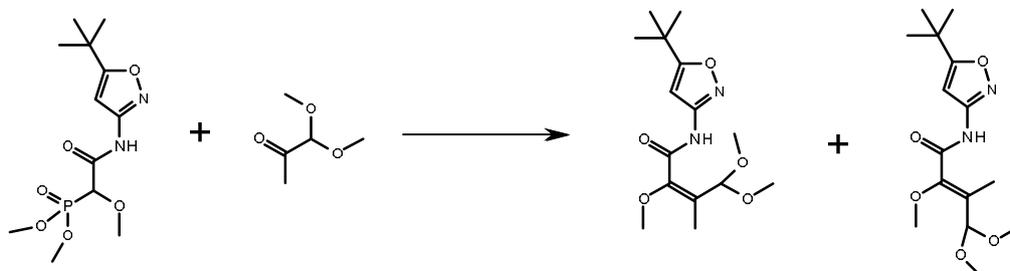


20 Se disolvieron 0.66 g (4.71 mmol) de 5-tert-butilisoxazol-3-amina en 8 mL de DCM, a continuación se añadieron 0.75 mL (5.18 mmol) de trietilamina y la mezcla se enfrió hasta 0 °C. El cloruro de acilo crudo del Paso 2 se disolvió en 4 mL de diclorometano y se añadió gota a gota en 15 min. Después de 1 h a 0 °C, se añadieron 20 mL de agua y 20 mL de DCM, las mezclas se agitaron y a continuación se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo con más DCM (2 x 30 mL), y las fracciones orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se

concentraron para obtener 1.61 g de un producto crudo, que no se purificó más, sino que se hizo reaccionar en el Paso 4.

RMN (CDCl₃) 1.35 (s, 9H), 3.66 (s, 3H), 3.88 (2xs, 6H), 4.20 (d, 1H), 6.71 (s, 1H), 9.06 (sa, 1H).

5 **Procedimiento para la síntesis de (*E*)-*N*-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-2,4,4-trimetoxi-3-metilbut-2-enamida y (*Z*)-*N*-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-2,4,4-trimetoxi-3-metilbut-2-enamida (Paso 4)**



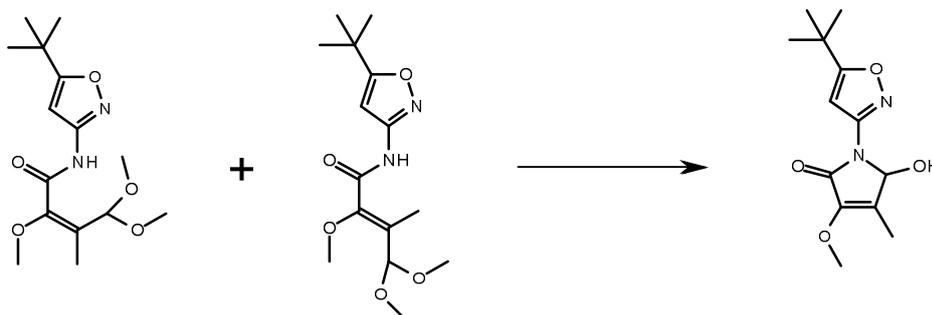
10 Se disolvieron 12.6 g (39.3 mmol) de *N*-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-2-dimetoxifosforil-2-metoxiacetamida en 37 mL de THF anhidro, y a continuación se añadieron 41.3 mL (41.3 mmol) de hexametildisililamida de litio (1 M en THF) gota a gota en 10 min a la solución. La reacción fue exotérmica desde 20 hasta 28 °C para obtener una solución ámbar. Después de 2 minutos a 28 °C, se añadieron 5.70 mL (47.2 mmol) de acetal dimetil piruvaldehídico como una única porción, y la mezcla se calentó hasta 80 °C durante 4 h y 45 min. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 18 h y se procesó.

15 Se añadieron 100 mL de agua, 40 mL de salmuera saturada y 160 mL de acetato de etilo. La fase acuosa se separó y se extrajo con más acetato de etilo (3 x 30 mL). Las capas orgánicas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron para obtener 9.83 g de una goma ámbar. ¹H RMN (CDCl₃) mostró una proporción de E/Z de 2.6 a 1. El material crudo se purificó en gel de sílice eluyendo con mezclas de acetato de etilo/isohehexano para obtener 2.944 g de un sólido blanco (24% de rendimiento) para el isómero *E* y 1.50 g de un sólido de color amarillo pálido (12% de rendimiento) para el isómero *Z*.

20 Isómero *Z*: ¹H RMN (CDCl₃) 8.86 (s a, 1H), 6.76 (s, 1H), 5.18 (s, 1H), 3.64 (s, 3H), 3.40 (s, 6H), 2.08 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).

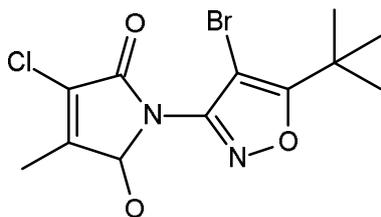
Isómero *E*: ¹H RMN (acetronitrilo-*d*₃) 9.20 (sa, 1H), 6.64 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 3.59 (s, 3H), 3.32 (s, 6H), 2.14 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

25 **Procedimiento para la síntesis de 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-2-hidroxi-4-metoxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (Paso 5)**

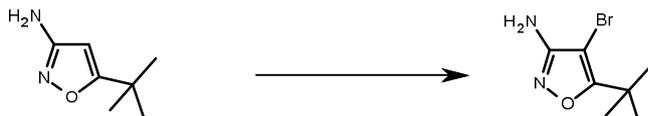


30 Se disolvieron 511 mg (1.75 mmol) de *N*-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-2,4,4-trimetoxi-3-metilbut-2-enamida (74/26 de *E/Z*, producto del Paso 4) en 5 mL de acetona, a continuación se añadieron 2 mL de agua y 2 mL de ácido acético, y la mezcla se agitó a TA. Después de 10 h a TA, el residuo se concentró y se purificó en gel de sílice, utilizando mezclas de acetato de etilo/isohehexano como eluyente para obtener el producto deseado (195 mg) como un sólido blanco.

Ejemplo 6 - Preparación de 1-(4-bromo-5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (A23)



Procedimiento para la síntesis de 4-bromo-5-*tert*-butilisoxazol-3-amina (Paso 1)

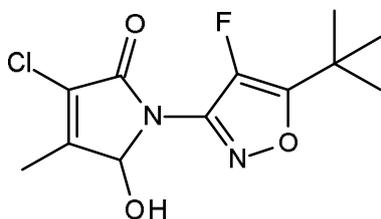


5 Se disolvió 5-*tert*-butilisoxazol-3-amina (2.0 g, 14.28 mmol) en cloroformo (40 mL) y se enfrió hasta 0 °C. Se añadió *N*-bromosuccinimida (2.54 g, 14.28 mmol) en lotes con agitación durante un periodo de 10 min y se agitó a esta temperatura durante 10 min más. La mezcla de reacción se diluyó posteriormente con cloroformo (160 mL), se lavó con agua (50 mL), se secó con sulfato de sodio y se concentró al vacío. La masa cruda se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (1.82 g, 58% de rendimiento).

10 ¹H RMN (CDCl₃): 4.10 (sa, 2H), 1.39 (s, 9H).

La 4-bromo-5-*tert*-butilisoxazol-3-amina se puede convertir posteriormente en el producto A23 deseado de acuerdo con los protocolos descritos en los Pasos 4 y 5 del Ejemplo 1.

Ejemplo 7 - Preparación de 1-(5-*tert*-butil-4-fluoroisoxazol-3-il)-4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (A19)



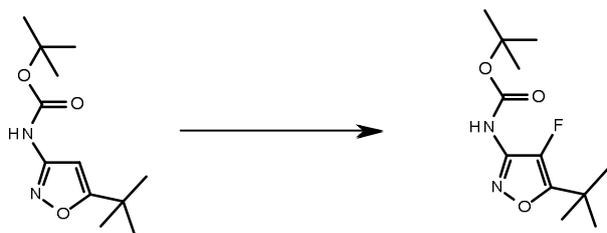
15 **Procedimiento para la síntesis de *N*-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)carbamato de *tert*-butilo (Paso 1)**



A una solución de 5-*tert*-butilisoxazol-3-amina (3.0 g, 21.4 mmol) en tetrahidrofurano (30 mL) se añadió bis(trimetilsilil)amida de litio (1 M en THF, 27 mL, 27 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 40 min. A esta mezcla de reacción se añadió lentamente dicarbonato de di-*tert*-butilo (5.1 g, 23 mmol) en tetrahidrofurano (20 mL) y se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. La mezcla de reacción se desactivó con agua (40 mL) y se extrajo con acetato de etilo (150 mL x 3). Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío. La masa cruda obtenida se disolvió en metanol (60 mL), se añadió solución 4 N de hidróxido de sodio (60 mL) y se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Esta mezcla de reacción se extrajo posteriormente con acetato de etilo (150 mL x 3), se lavó con agua, se secó con sulfato de sodio y se concentró al vacío. Esta masa cruda se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (2.77 g, 54% de rendimiento).

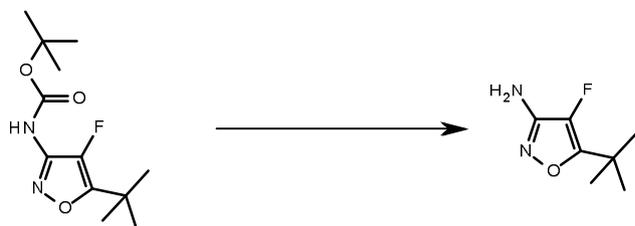
25 ¹H RMN (CDCl₃): 7.25 (sa, 1H), 6.47 (s, 1H), 1.51 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).

Procedimiento para la síntesis de *N*-(5-*tert*-butil-4-fluoroisoxazol-3-il)carbamato de *tert*-butilo (Paso 2)



5 Se disolvió *N*-(5-*tert*-butylisoxazol-3-il)carbamato de *tert*-butilo (3 g, 12.5 mmol) en tetrahidrofurano (75 mL) y se enfrió hasta $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A esta solución se añadió *n*-butilitio (1.6 M en hexano, 17.8 mL, 27.5 mmol) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 h. La mezcla de reacción se enfrió de nuevo hasta $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a continuación se añadió *N*-fluorosuccinimida (5.12 g, 16.25 mmol) en tetrahidrofurano (9 mL). La mezcla de reacción se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante 18 h. La mezcla de reacción se desactivó con solución acuosa de cloruro de amonio (50 mL) y se extrajo con acetato de etilo (140 mL x 3). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (100 mL), se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda (2.5 g, 77.6% de rendimiento) que se utilizó en el siguiente paso sin purificar.

10 Procedimiento para la síntesis de 5-*tert*-butil-4-fluoroisoxazol-3-amina (Paso 3)

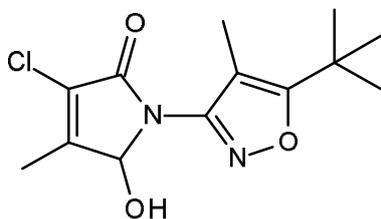


15 A una solución de *N*-(5-*tert*-butil-4-fluoroisoxazol-3-il)carbamato de *tert*-butilo (2.5 g, 12.5 mmol) en dioxano (25 mL) se añadió ácido clorhídrico (4 N, 25 mL) y se calentó a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h. El pH de la mezcla de reacción se ajustó hasta pH alcalino con solución de bicarbonato de sodio y se extrajo con acetato de etilo (150 mL x 3). Las capas orgánicas se combinaron, se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (0.75 g, 49% de rendimiento).

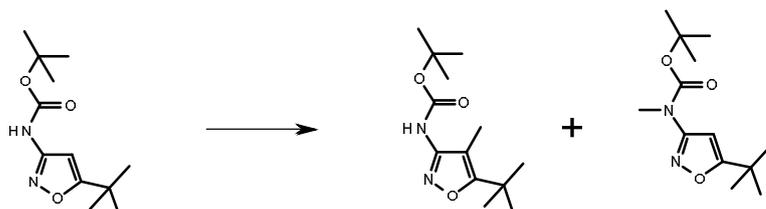
^1H RMN (CDCl_3): 3.93 (sa, 2H), 1.33 (s, 9H).

20 La 5-*tert*-butil-4-fluoroisoxazol-3-amina se puede convertir posteriormente en el producto A19 deseado de acuerdo con los protocolos descritos en los Pasos 4 y 5 del Ejemplo 1.

Ejemplo 8 - Preparación de 1-(5-*tert*-butil-4-metilisoxazol-3-il)-4-cloro-2-hidroxi-3-metil-2H-pirrol-5-ona (A20)

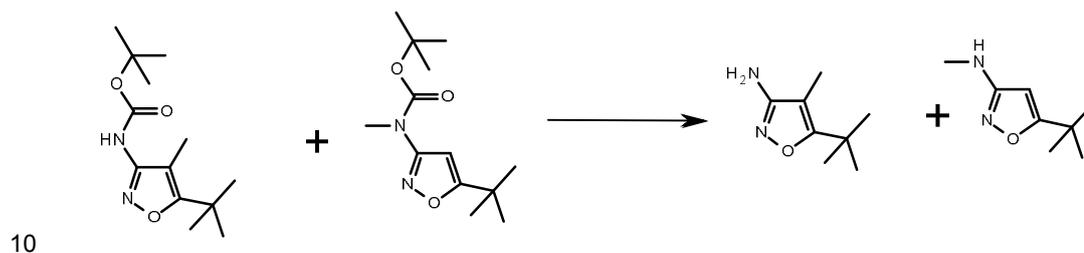


Procedimiento para la síntesis de *N*-(5-*tert*-butil-4-metilisoxazol-3-il)carbamato de *tert*-butilo (Paso 1)



- 5 A una solución de *N*-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)carbamato de *tert*-butilo (2 g, 8.33 mmol, este se puede preparar como se describe en el Paso 1 del Ejemplo 7) en tetrahidrofurano (80 mL) a -78 °C se añadió *n*-butilitio (1.6 M en hexano, 11.5 mL, 18.33 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante 1 h. A continuación, esta mezcla de reacción se enfrió hasta 0 °C y se añadió una solución de yoduro de metilo (0.56 mL, 9.16 mmol) en tetrahidrofurano (40 mL) y se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla de reacción se desactivó con agua (60 mL) y se extrajo con acetato de etilo (180 mL x 3). Las capas orgánicas se combinaron, se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda (2.1 g) que contenía una mezcla de dos compuestos. La masa cruda se utilizó en el siguiente paso sin purificación adicional.

Procedimiento para la síntesis de 5-*tert*-butil-4-metilisoxazol-3-amina

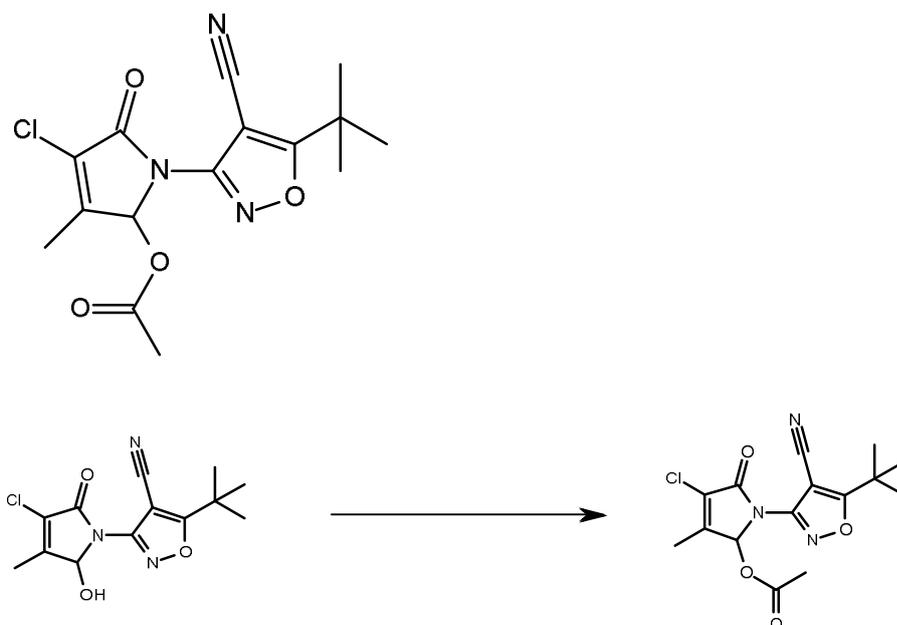


- 15 Se disolvió una mezcla que contenía *N*-(5-*tert*-butil-4-metilisoxazol-3-il)carbamato de *tert*-butilo y *N*-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-*N*-metilcarbamato de *tert*-butilo (2.0 g, 7.87 mmol) en dioxano (20 mL). A esta solución se añadió ácido clorhídrico (4 N, 20 mL) y se calentó a 75 °C durante 3 h. El pH de la mezcla de reacción se ajustó hasta pH alcalino con solución de bicarbonato de sodio y se extrajo con acetato de etilo (100 mL x 3). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua (75 mL), se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener la 5-*tert*-butil-4-metilisoxazol-3-amina deseada (0.61 g, 50.4% de rendimiento) junto con 5-*tert*-butil-*N*-metilisoxazol-3-amina (0.60 g, 49.5% de rendimiento) como producto secundario.

¹H RMN (CDCl₃): 3.9 (sa, 2H), 2.3 (s, 3H), 1.39 (s, 9H).

- 20 La 5-*tert*-butil-4-metilisoxazol-3-amina se puede convertir posteriormente en el producto A20 deseado de acuerdo con los protocolos descritos en los Pasos 4 y 5 del Ejemplo 1.

Ejemplo 9 – Preparación de acetato de [1-(5-*tert*-butil-4-cianoisoxazol-3-il)-4-cloro-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-2-ilo] (A94)

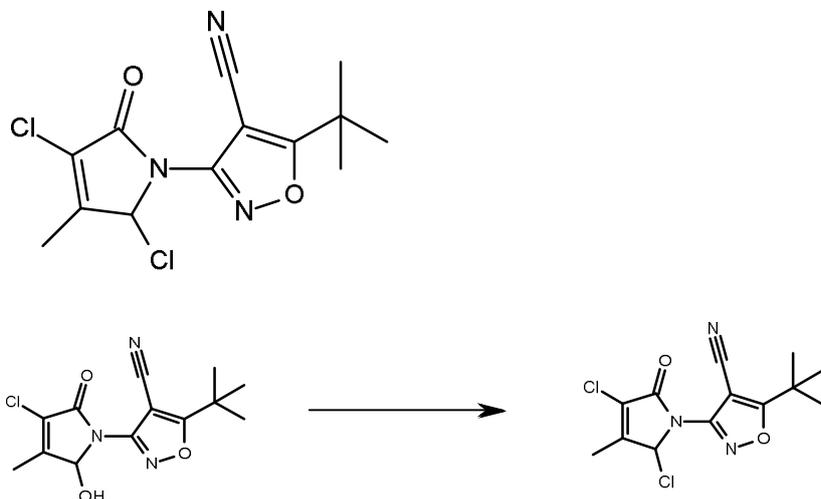


- 30 Se disolvió 5-*tert*-butil-3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-4-carbonitrilo (0.15 g, 0.50 mmol, A31, este se puede preparar como se describe en los Pasos 1-5 del Ejemplo 1 a partir de cloruro de 2,2-dimetilpropanoilo) en diclorometano (15 mL) y se enfrió hasta 0 °C con agitación. A esta mezcla de reacción se añadieron trietilamina (0.15 g, 1.52 mmol) y cloruro de acetilo (0.059 g, 0.76 mmol), y se agitó a 0 °C durante 3 h. La mezcla de reacción se desactivó con agua y se extrajo con diclorometano (50 mL x 3 mL). Las capas orgánicas se mezclaron entre sí, se

lavaron con agua (50 mL), se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto A94 deseado (0.1 g, 58%).

Ejemplo 10 – Preparación de 5-*tert*-butil-3-(2,4-dicloro-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-4-carbonitrilo (A97)

5

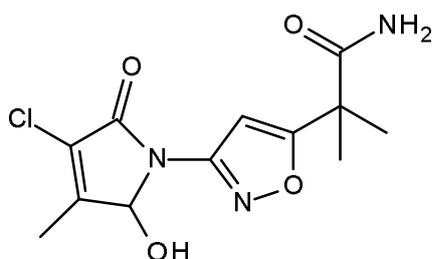


Se disolvió 5-*tert*-butil-3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-4-carbonitrilo (0.1 g, 0.30 mmol, A31, este se puede preparar como se describe en los Pasos 1-5 del Ejemplo 1 a partir de cloruro de 2,2-dimetilpropanoilo) en diclorometano (1 mL) y se enfrió hasta 0 °C con agitación. A esta solución se añadió cloruro de tionilo (0.1 g, 0.1 mmol) y se calentó a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción se desactivó con agua helada (15 mL) y se extrajo con diclorometano (3 x 25 mL). La capa orgánica se lavó con agua, se secó con sulfato de sodio y se concentró al vacío para obtener una masa cruda. Esta masa cruda se purificó posteriormente mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto A97 deseado (0.053 g, 50% de rendimiento).

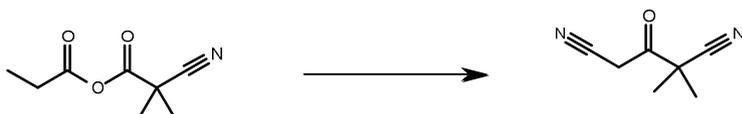
10

Ejemplo 11 – Preparación de 2-[3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-5-il]-2-metilpropanamida (A67)

15



Procedimiento para la síntesis de 2,2-dimetil-3-oxopentandinitrilo (Paso 1)



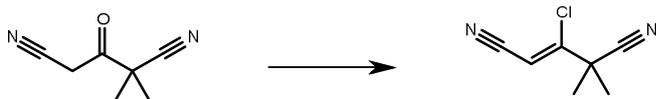
Se añadió acetonitrilo (5.55 mL, 106.25 mmol) gota a gota a una solución de *n*-butilitio (1.2 equiv., 85 mmol) en tetrahidrofurano (150 mL) a -10 °C en atmósfera de nitrógeno. Después de 1 hora, se añadió solución de 2-ciano-2-metilpropanoato de etilo (10 g, 70.83 mmol) en tetrahidrofurano (20 mL) gota a gota a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas y después se acidificó con ácido acético diluido. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo (100 mL x 3), las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (4.2 g, 44% de rendimiento).

20

25

^1H RMN (CDCl_3): 3.98(s, 2H), 1.59 (s, 6H).

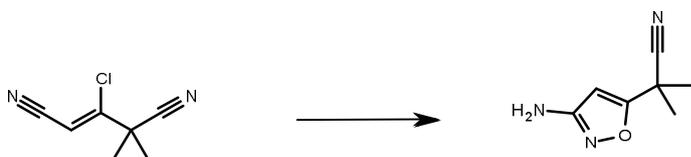
Procedimiento para la síntesis de 3-cloro-4,4-dimetilpent-2-enodinitrilo (Paso 2)



5 Se añadió pentacloruro de fósforo (6.86 g, 33 mmol) en porciones a una solución de 2,2-dimetil-3-oxopentanodinitrilo (3.5 g, 26 mmol) en diclorometano (3.5 mL) a 0 °C. Se dejó que la temperatura de la mezcla de reacción se redujera hasta temperatura ambiente y después se calentó durante 3 horas a 90 °C en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con diclorometano (50 mL), se neutralizó con solución de bicarbonato de sodio y se extrajo con diclorometano (3 x 150 mL). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda (3.6 g, 91%). La masa cruda se utilizó en el siguiente paso sin purificación adicional.

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{): 6.13 (s, 1H), 1.67 (s, 6H).$

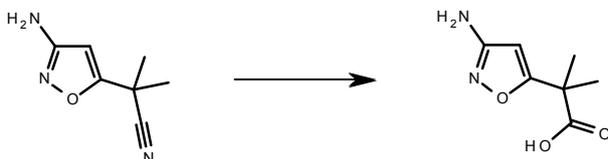
10 Procedimiento para la síntesis de 2-(3-aminoisoxazol-5-il)-2-metilpropanonitrilo (Paso 3)



15 Se añadió 3-cloro-4, 4-dimetilpent-2-enodinitrilo (3.5 g, 23 mmol) en etanol (11 mL) gota a gota a una solución de hidroxilurea (1.9 g, 25 mmol) e hidróxido de sodio (1.1 g, 27 mmol) en agua (11 mL) a 0 °C. La reacción se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. La masa de reacción se evaporó para obtener un residuo que se diluyó con agua (50 mL) y se extrajo con acetato de etilo (100 mL x 3). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (1.1 g, 32% de rendimiento).

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{): 5.91 (s, 1H), 1.72 (s, 6H).$

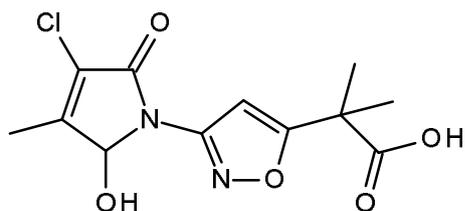
20 Procedimiento para la síntesis del ácido 2-(3-aminoisoxazol-5-il)-2-metilpropanoico (Paso 4)



25 Se añadió 2-(3-aminoisoxazol-5-il)-2-metilpropanonitrilo (100 mg, 0.66 mmol) a una solución de ácido sulfúrico (2 mL) y agua (2 mL), y se calentó a reflujo durante 12 horas. La mezcla de reacción se enfrió, y se diluyó con agua (10 mL) y acetato de etilo (3 x 50 mL). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener una masa cruda. La masa cruda se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener el compuesto deseado (40 mg, 35% de rendimiento).

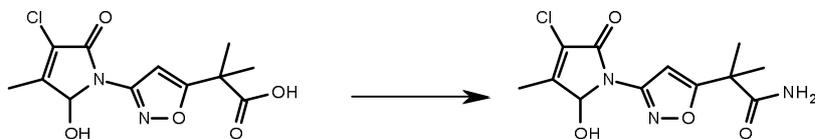
$^1\text{H RMN (DMSO-}d_6\text{): 5.66 (s, 1H), 1.41 (s, 6H).$

Procedimiento para la síntesis del ácido 2-[3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-5-il]-2-metilpropanoico (Paso 5)

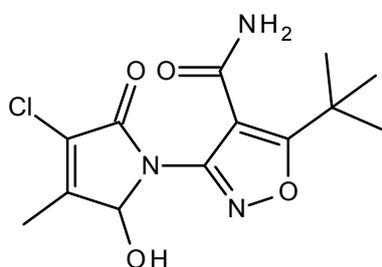
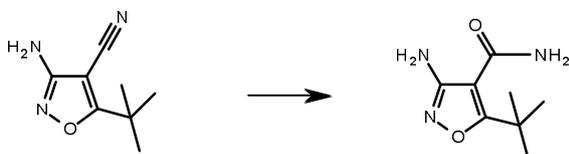


30 El ácido 2-(3-aminoisoxazol-5-il)-2-metilpropanoico se puede convertir posteriormente en el producto deseado de acuerdo con los protocolos descritos en los Pasos 4 y 5 del Ejemplo 1.

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{): 6.95 (s, 1H), 5.94 (s, 1H), 5.29 (s, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.66 (s, 6H).$

Procedimiento para la síntesis de 2-[3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-5-il]-2-metilpropanamida (Paso 6)

5 A una solución del ácido 2-[3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-5-il]-2-metil-propanoico (50 mg, 0.166 mmol) en diclorometano (3 mL) se añadieron clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida (0.095 g, 0.49 mmol) y *N,N*-diisopropiletilamina (0.08 mL, 0.49 mmol). A esta mezcla de reacción se añadió solución saturada de amoníaco en dioxano (5 mL) y se agitó durante 12 horas a 0 °C. La mezcla de reacción se diluyó con agua (15 mL) y se extrajo posteriormente con diclorometano (3 x 20 mL). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua, se secaron con sulfato de sodio y se concentraron al vacío para obtener el compuesto A67 deseado (40 mg, 80.2% de rendimiento).

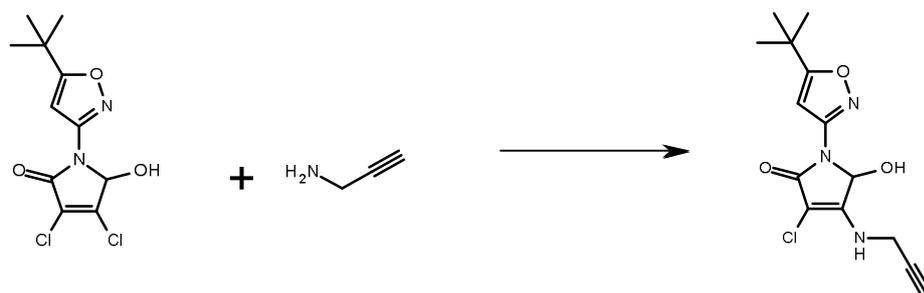
Ejemplo 12 - Preparación de 5-*tert*-butil-3-(4-cloro-2-hidroxi-3-metil-5-oxo-2H-pirrol-1-il)isoxazol-4-carboxamida (A48)**Procedimiento para la síntesis de 3-amino-5-*tert*-butilisoxazol-4-carboxamida (Paso 1)**

15 Se añadió ácido sulfúrico conc. (10 mL) a 3-amino-5-*tert*-butilisoxazol-4-carbonitrilo (1 g, 6.05 mmol, este se puede preparar como se describe en los Pasos 1-3 del Ejemplo 1 a partir del ácido 2,2,-dimetilpropiónico) a temperatura ambiente y la mezcla se calentó a reflujo durante 2 horas.

20 La mezcla de reacción se vertió en agua (20 mL) y después se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). Las capas orgánicas combinadas se secaron y se concentraron para obtener 0.8 g (72%) del producto deseado.

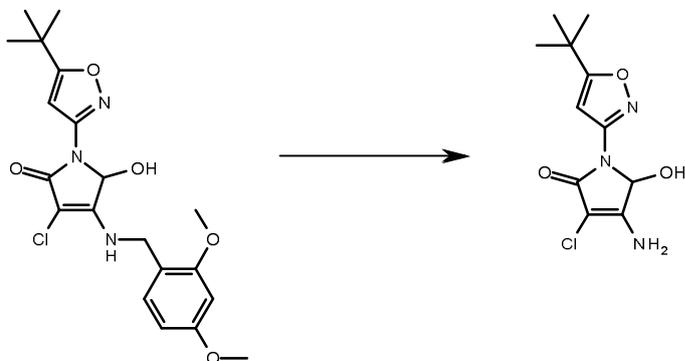
¹H RMN (CDCl₃) 7.13 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 4.22 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

La 3-amino-5-*tert*-butilisoxazol-4-carboxamida se puede convertir posteriormente en el producto A48 deseado de acuerdo con los protocolos descritos en los Pasos 4 y 5 del Ejemplo 1.

25 Ejemplo 13 - Preparación de 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-4-cloro-2-hidroxi-3-(prop-2-inilamino)-2H-pirrol-5-ona (C5)

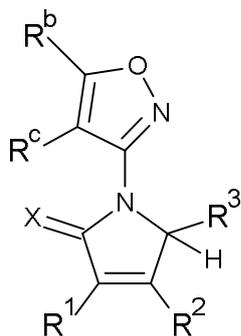
Se disolvió 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-3,4-dicloro-2-hidroxi-2H-pirrol-5-ona (0.100 g) en diclorometano y a continuación se añadió propargilamina (5 gotas, exceso). Tras reposar a temperatura ambiente durante 72 h, la mezcla de reacción cruda se purificó mediante cromatografía flash eluyendo con un 0-40% de acetato de etilo en hexano. De este modo se obtuvo el producto deseado como un aceite naranja (64 mg).

5 **Ejemplo 14 - Preparación de 3-amino-1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-4-cloro-2-hidroxi-2H-pirrol-5-ona (C6)**



10 Se disolvió 1-(5-*tert*-butilisoxazol-3-il)-4-cloro-3-[(2,4-dimetoxifenil)metilamino]-2-hidroxi-2H-pirrol-5-ona (0.512 g) en solución metanólica 1.25 M de HCl (20 mL) y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche. El disolvente se eliminó y el producto crudo se purificó mediante cromatografía flash eluyendo con un 0-70% de acetato de etilo en hexano. De este modo se obtuvo el producto deseado como un sólido blanco (43 mg).

Las Tablas 1-7 enumeran ejemplos de compuestos de fórmula general (I)



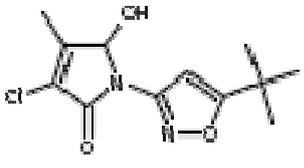
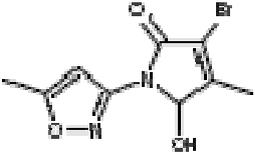
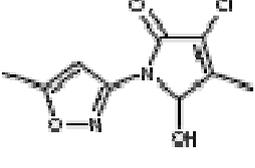
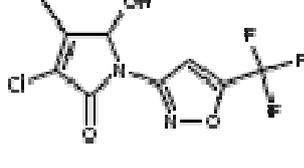
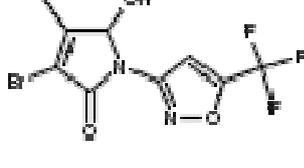
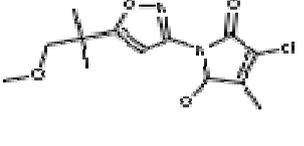
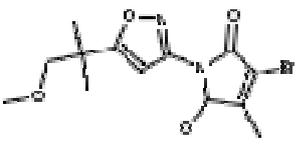
(I)

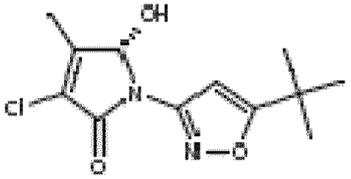
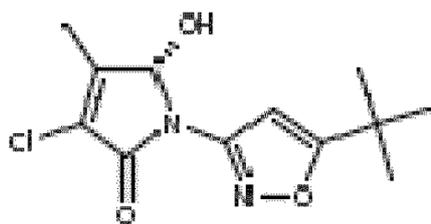
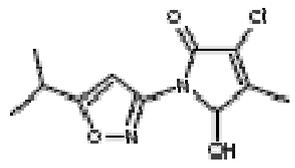
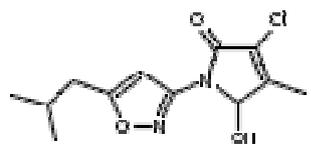
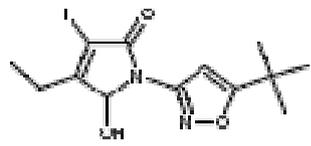
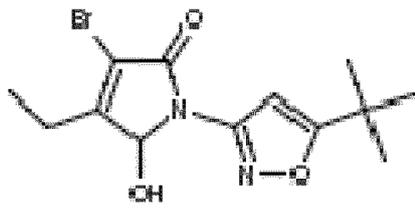
donde R^b , R^c , R^1 , R^2 , R^3 y X son como se han definido anteriormente.

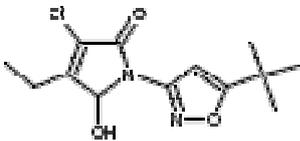
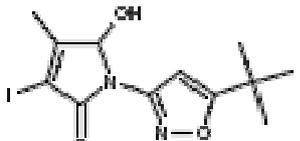
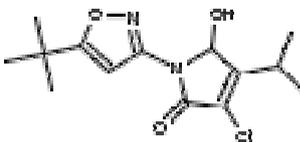
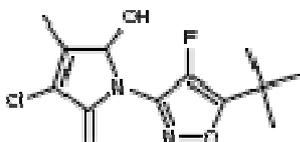
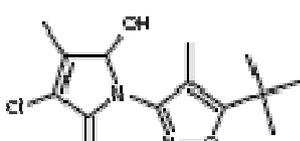
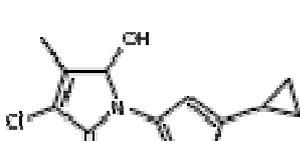
15 Estos compuestos se sintetizaron mediante los métodos generales de los Ejemplos 1-14.

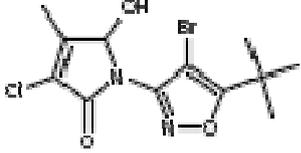
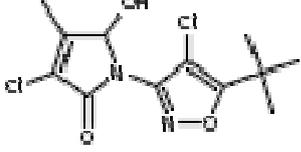
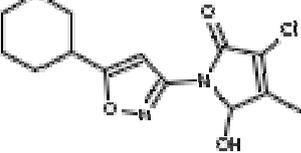
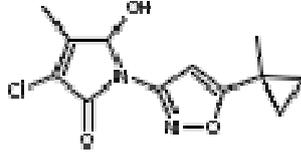
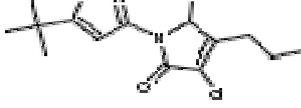
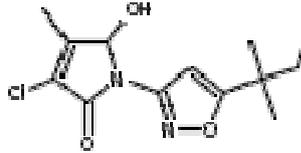
Tabla 1

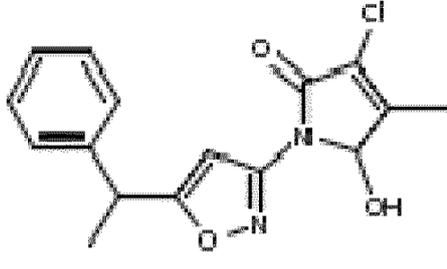
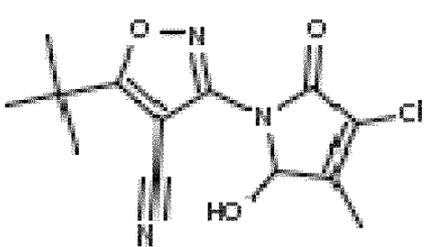
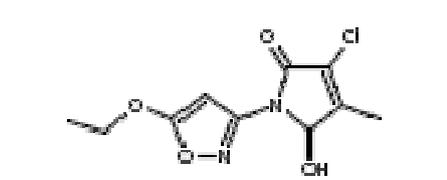
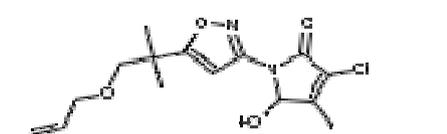
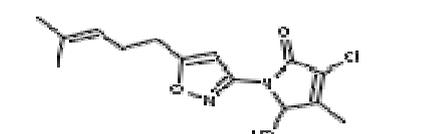
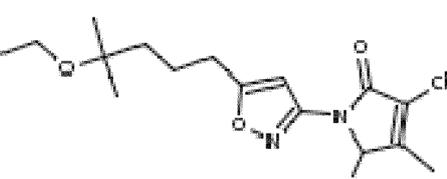
Entrada	ESTRUCTURA	^1H RMN (medido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. ($^\circ\text{C}$)
A1		6.73 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 5.08 (s, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.37 (s, 9H)	

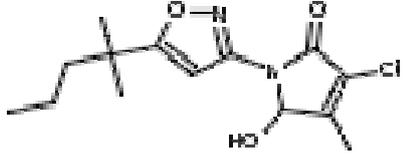
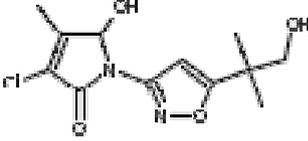
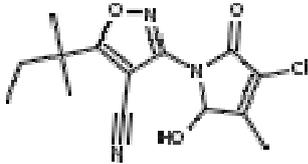
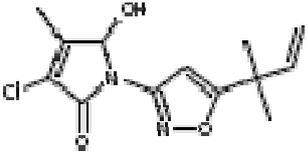
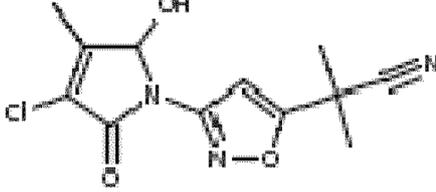
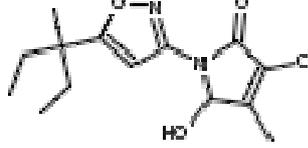
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A2		6.74 (s, 1H), 5.98-5.95 (m, 1H), 5.16-5.10 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.37 (s, 9H)	156 - 158
A3		6.76 (s, 1H), 5.94 (d, 1H), 4.55 (d, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.17 (s, 3H)	
A4		6.77 (s, 1H), 5.94 (d, 1H), 4.45 (d, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.17 (s, 3H)	
A5		6.70 (s, 1H); 6.12 (d, 1H); 5.29 (d, 1H); 2.21 (s, 3H)	
A6		6.70 (s, 1H); 6.11 (d, 1H); 4.62 (d, 1H); 2.20 (s, 3H)	
A7		6.79 (s, 1H), 5.94 (d, 1H), 4.58 (d, 1H), 3.44 (s, 2H), 3.33 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.35 (s, 6H)	
A8		6.79 (s, 1H), 5.93 (d, 1H), 4.53 (d, 1H), 3.44 (s, 2H), 3.33 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.35 (s, 6H)	

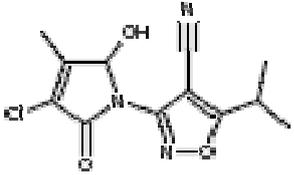
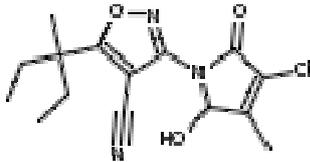
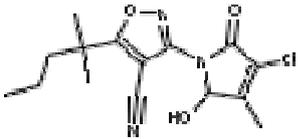
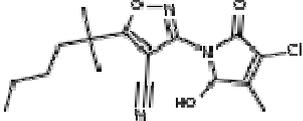
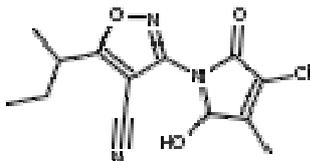
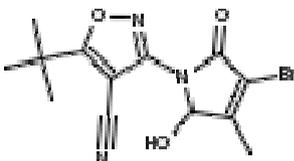
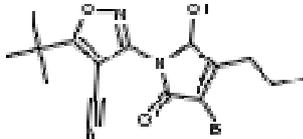
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A9	<p style="text-align: center;">Quiral</p> 		
A10	<p style="text-align: center;">Quiral</p> 		
A11		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.33 (d, 1H), 6.61 (s, 1H), 5.84 (d, 1H), 3.1 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.26 (d, 6H)	126 - 128
A12		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.09 (sa, 1H), 6.66 (s, 1H), 5.9 (s, 1H), 2.66 (d, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.99 (m, 1H), 0.93 (d, 6H)	138 - 140
A13		6.75 (s, 1H), 6.1 (d, 1H), 4.98 (d, 1H), 2.61 (m, 2H), 1.35 (s, 9H), 1.23 (t, 3H)	
A14		6.72 (s, 1H), 6.06 (d, 1H), 5.05 (d, 1H), 2.63 (m, 1H), 2.59 (m, 1H), 1.33 (s, 9H), 1.23 (t, 3H)	

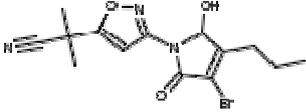
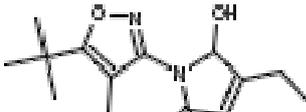
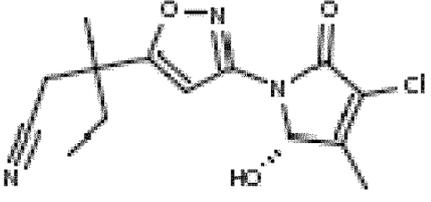
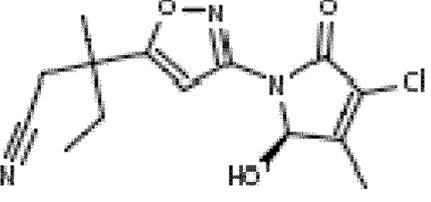
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A16		6.72 (s, 1H), 6.03 (d, 1H), 4.72 (d, 1H), 2.66 (m, 1H), 2.56 (m, 1H), 1.36 (s, 9H), 1.25 (m, 3H)	
A17		6.74 (s, 1H), 6.01 (d, 1H), 5.3 (d, 1H), 2.2 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)	
A18		6.7 (s, 1H), 6.09 (d, 1H), 4.67 (d, 1H), 3.1 (m, 1H), 1.36 (s, 9H), 1.31 (m, 6H)	
A19		DMSO-d ₆ : 7.24 (d, 1H), 5.92 (d, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.39 (s, 9H)	98 - 100
A20		DMSO-d ₆ : 7.08 (d, 1H), 5.84 (d, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)	134 - 136
A21		DMSO-d ₆ : 7.15 (d, 1H), 5.89 (d, 1H), 3.68 (m, 1H), 2.35 (m, 2H), 2.22 (m, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.0 (m, 1H), 1.9 (m, 1H)	130 - 132
A22		DMSO-d ₆ : 7.12 (d, 1H), 6.59 (s, 1H), 5.87 (d, 1H), 2.16 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.06 (m, 2H), 0.91 (m, 2H)	174 - 176

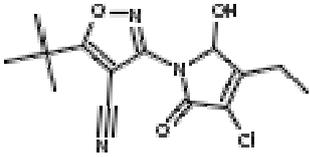
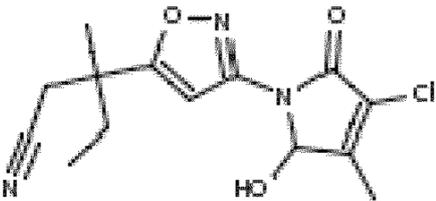
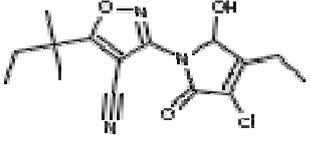
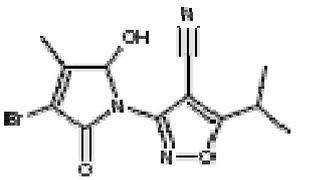
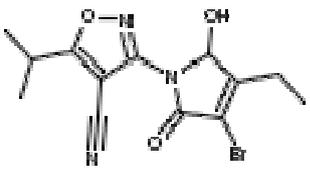
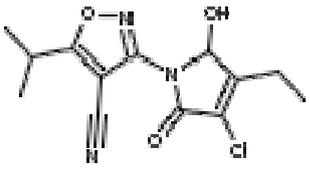
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A23		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.25 (s, 1H), 5.87 (d, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.43 (s, 9H)	158 - 160
A24		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.26 (d, 1H), 5.91 (d, 1H), 2.063 (s, 3H), 1.4 (s, 9H)	143 - 145
A25		DMSO <i>d</i> ₆ : 7.13 (d, 1H), 6.60 (s, 1H), 5.88 (d, 1H), 2.81 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.9 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.38 (m, 6H)	141 - 143
A26		DMSO <i>d</i> ₆ : 7.12 (d, 1H), 6.59 (s, 1H), 5.88 (d, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.12 (m, 2H), 0.92 (m, 2H)	177 - 178
A27		6.73 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 5.05 (m, 1H), 2.58 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 1.37 (s, 9H), 1.01 (m, 3H)	
A28		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.12 (d, 1H), 6.617 (s, 1H), 5.9 (d, 1H), 5.63 (m, 1H), 5.06 (d, 1H), 5.03 (s, 1H), 2.37 (d, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.28 (s, 6H)	107 - 109
A29		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.03 (d, 1H), 6.5 (s, 1H), 5.8 (d, 1H), 1.94 (s, 3H), 1.53 (m, 2H), 1.16 (s, 6H), 0.64 (t, 3H)	103 - 105

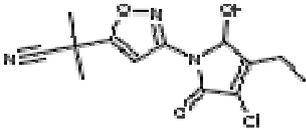
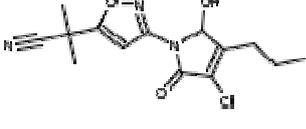
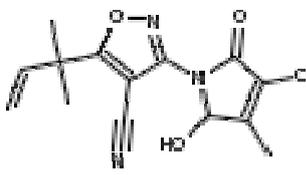
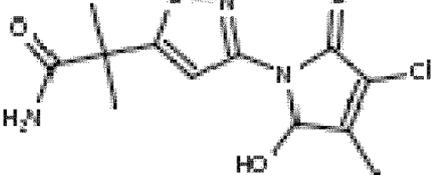
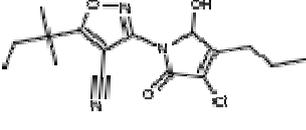
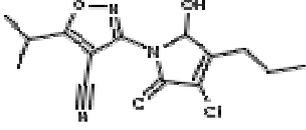
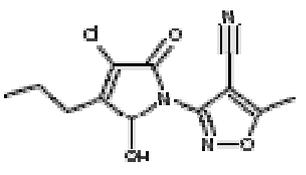
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A30		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.35 (m, 5H), 7.14 (m, 1H), 6.77 (d, 1H), 5.88 (d, 1H), 4.37 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.6 (d, 3H)	118 - 120
A31		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.34 (d, 1H), 6.02 (d, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.46 (s, 9H)	174 - 176
A32		5.98 (s, 1 H), 4.53 (d, 1H), 4.35-4.26 (m, 2H, OCH ₂ CH ₃), 1.96 (s, 3H), 1.51-1.45 (m, 3H)	
A33		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.1 (d, 1H), 6.6 (s, 1H), 5.86 (d, 1H), 5.81 (m, 1H), 5.11 (m, 2H), 3.89 (d, 2H), 3.43 (s, 2H), 2.015 (s, 3H), 1.258 (s, 6H)	66 - 68
A34		DMSO- <i>d</i> ₆ : 7.09 (d, 1H), 6.604 (s, 1H), 5.86 (d, 1H), 3.37 (m, 4H), 2.01 (s, 3H), 1.24 (s, 6H), 1.03 (t, 3H)	99 - 101
A35		6.75 (s, 1H), 5.93 (s, 1H), 5.1 (m, 1H), 4.7 (a, 1H), 2.75 (m, 2H), 2.38 (m, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.60 (s, 3H)	72 - 74
A36		6.69 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 4.46 (sa, 1H), 3.27 (m, 2H), 2.67 (t, 2H), 2.09 (s, 3H), 1.69 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.09 (m, 9H)	110 - 112

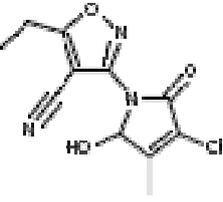
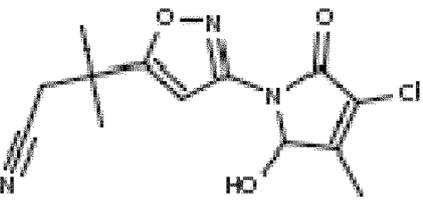
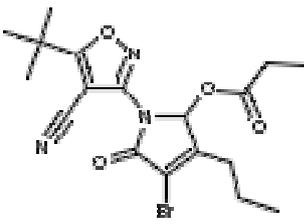
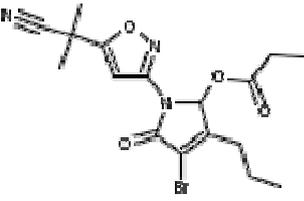
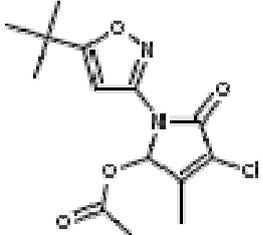
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A37		6.61 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.51 (m, 2H), 1.24 (s, 6H), 1.11 (m, 2H), 0.79 (t, 3H)	96 - 98
A38		6.71 (s, 1H), 5.95 (s, 1H), 5.03 (a, 1H), 2.16 (s, 3H), 1.64 (m, 2H), 1.31 (s, 6H), 1.27 (m, 2H), 1.13 (m, 2H), 0.85 (t, 3H)	75 - 77
A39		6.82 (s, 1H), 5.9 (s, 1H), 3.69 (s, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.35 (s, 6H)	130 - 132
A40		5.99 (s, 1H), 4.16 (sa, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.86 (m, 2H), 1.48 (s, 6H), 0.86 (t, 3H)	166 - 168
A41		6.75 (s, 1H), 6.0 (m, 1H), 5.93 (s, 1H), 5.1 (m, 2H), 4.59 (sa, 1H), 2.16 (s, 3H), 1.45 (s, 6H)	114 - 116
A42		7.05 (s, 1H), 5.95 (s, 1H), 4.42 (s, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.8 (s, 6H)	145 - 147
A43		6.73 (s, 1H), 5.93 (d, 1H), 4.53 (d, 1H), 2.16 (s, 3H), 1.76 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.26 (s, 3H), 0.78 (m, 6H)	104 - 106

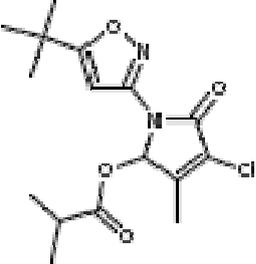
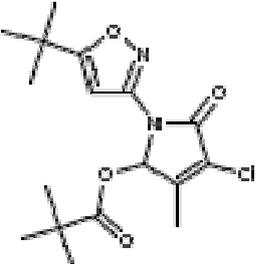
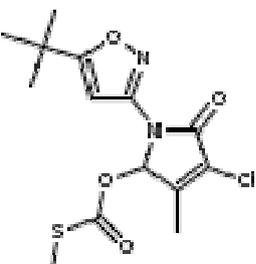
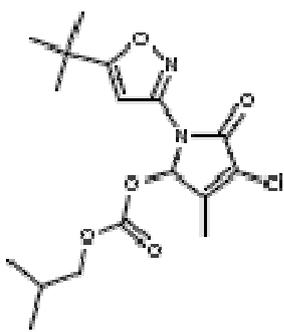
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A44		6.01 (s, 1H), 4.1 (sa, 1H), 3.46 (m, 1H), 2.2 (s, 3H), 1.47 (d, 6H)	117 - 119
A45		5.98 (s, 1H), 4.0 (sa, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.05 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.42 (s, 3H), 0.85 (t, 6H)	129 - 130
A46		DMSO-d ₆ : 7.32 (s, 1 H), 5.97 (s, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.70 (m, 2H), 1.4 (s, 6H), 1.15 (m, 2H), 0.82 (t, 3H)	113 - 115
A47		6.01 (s, 1 H), 2.15 (s, 3H), 1.75 (m, 2H), 1.44 (s, 6H), 1.26 (m, 2H), 1.15 (m, 2H), 0.85 (t, 3H)	99 - 101
A49		DMSO-d ₆ : 7.34 (d, 1H), 6.02 (d, 2H), 3.24 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 1.74 (m, 2H), 1.35 (d, 3H), 0.88 (t, 3H)	107 - 109
A50		5.92 (s, 1H), 2.11 (s, 3H), 1.45 (s, 9H)	182 - 184
A51		6.04 (d, 1H), 4.0 (d, 1H), 2.55 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 1.51 (s, 9H), 1.03 (t, 3H)	123 - 124

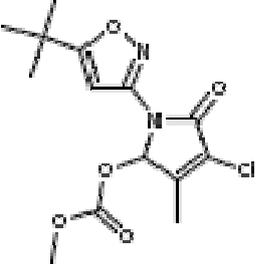
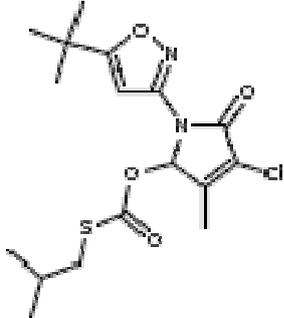
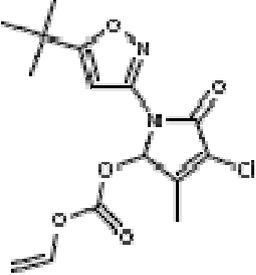
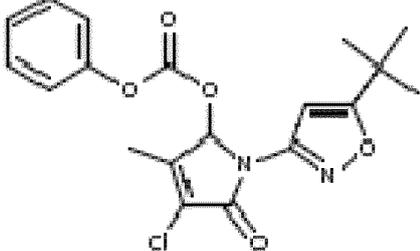
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A52		7.05 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 4.26 (sa, 1H), 2.56 (m, 2H), 1.80 (s, 6H), 1.63 (m, 2H), 1.02 (t, 3H)	80 - 82
A53		7.04 (s, 1H), 5.95 (s, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.8 (s, 6H)	138 - 140
A54		6.04 (s, 1H), 3.88 (sa, 1H), 2.56 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.50 (s, 9H), 1.02 (t, 3H)	133 - 135
A55		6.07 (d, 1H), 3.82 (d, 1H), 2.62 (m, 2H), 1.52 (s, 9H), 1.24 (t, 3H)	138 - 140
A56	<p style="text-align: center;">Quiral</p> 		
A57	<p style="text-align: center;">Quiral</p> 		

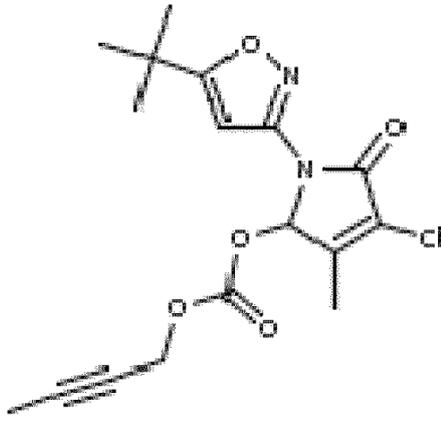
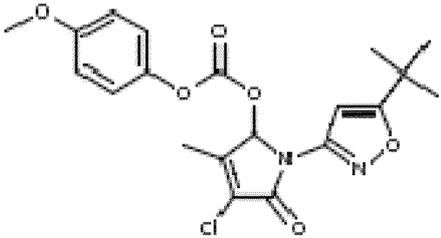
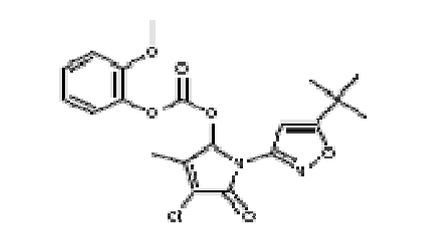
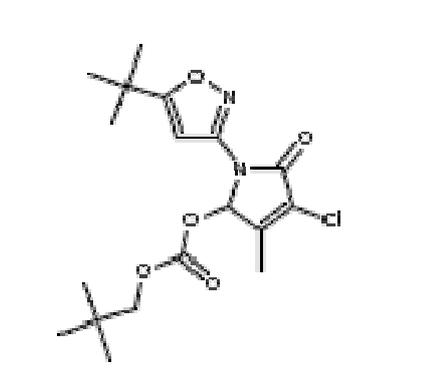
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A58		6.07 (d, 1H), 3.95 (d, 1H), 2.67 (m, 1H), 2.55 (m, 1H), 1.51 (s, 9H), 1.26 (t, 3H)	134 - 136
A59		6.87 (s, 1H), 5.93 (s, 1H), 4.77 (sa, 1H), 2.72 (m, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.5 (s, 3H), 0.84 (m, 3H)	
A60		5.97 (s, 1H), 4.11 (a, 1H), 2.44 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.47 (s, 6H), 1.16 (t, 3H), 0.85 (t, 3H)	110 - 112
A61		5.99 (s, 1H), 4.54 (sa, 1H), 3.37 (m, 1H), 2.16 (s, 3H), 1.42 (d, 6H)	127 - 129
A62		6.01 (s, 1H), 3.42 (m, 1H), 2.6 (m, 2H), 1.44 (d, 6H), 1.25 (t, 3H)	106 - 108
A63		6.08 (d, 1H), 4.13 (a, 1H), 3.39 (m, 1H), 2.68 (m, 1H), 2.56 (m, 1H), 1.44 (d, 6H), 1.25 (t, 3H)	93 - 95

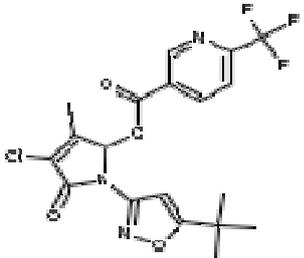
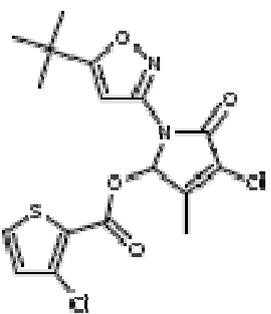
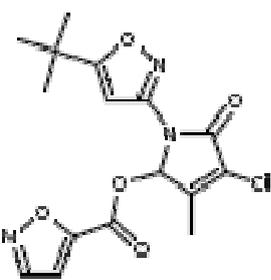
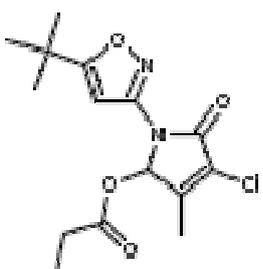
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A64		6.05 (d, 1H), 4.26 (a, 1H), 2.68 (m, 1H), 2.57 (m, 1H), 1.8 (s, 6H), 1.25 (t, 3H)	101 - 102
A65		7.05 (s, 1H), 6.02 (d, 1H), 4.46 (sa, 1H), 2.56 (m, 2H), 1.78 (s, 6H), 1.7 (m, 2H), 1.01 (t, 3H)	99 - 100
A66		6.02 (m, 2H), 5.24 (m, 2H), 4.14 (d, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.6 (s, 6H)	150 - 152
A67		MeOD: 6.86 (s, 1H), 5.91 (s, 1H), 2.13 (s, 3H), 1.59 (s, 6H)	169 - 171
A68		6.04 (d, 1H), 3.75 (a, 1H), 2.55 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 1.49 (s, 6H), 1.02 (t, 3H), 0.86 (t, 3H)	82 - 84
A69		5.97 (d, 1H), 4.1 (sa, 1H), 3.4 (m, 1H), 2.4 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.43 (d, 6H), 0.96 (t, 3H)	
A70		5.9 (d, 1H), 4.33 (d, 1H), 2.65 (s, 3H), 2.40 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 0.98 (t, 3H)	

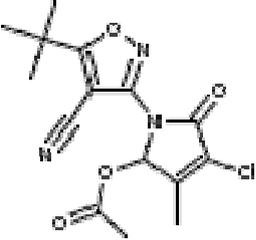
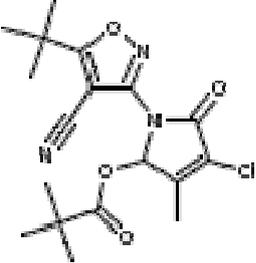
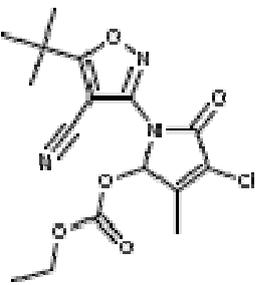
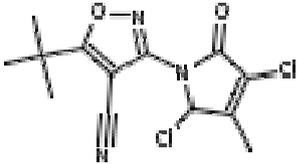
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A71		5.98 (d, 1H), 4.26 (d, 1H), 3.01 (m, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.38 (t, 3H)	95 - 97
A72		6.89 (s, 1H), 5.93 (d, 1H), 4.39 (d, 1H), 2.72 (s, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.54 (s, 6H)	103 - 105
A73		7.19 (s, 1H), 2.53 (m, 1H), 2.43 (m, 2H), 2.29 (m, 1H), 1.6 (m, 2H), 1.5 (s, 9H), 1.15 (t, 3H), 1.0 (t, 3H)	78 - 80
A74		7.23 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 2.45 (m, 3H), 2.29 (m, 1H), 1.8 (s, 6H), 1.65 (m, 2H), 1.2 (t, 3H), 1.0 (t, 3H)	
A75		7.14 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.34 (s, 9H)	

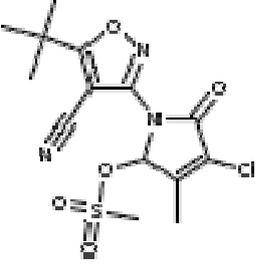
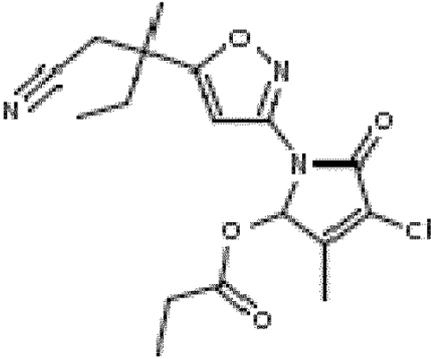
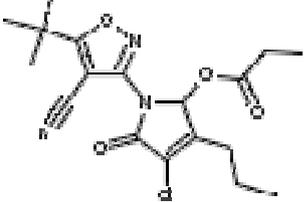
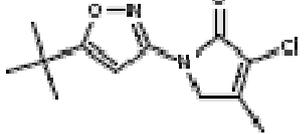
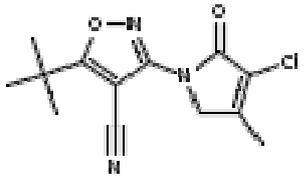
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A76		7.17 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 2.60 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.34 (s, 9H), 1.21 (s, 9H)	
A77		7.19 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 3.06-2.90 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.39-1.33 (m, 12H)	
A78		7.19 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 3.06-2.90 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.39-1.33 (m, 12H)	
A80		6.98 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 4.10 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 2.05 (m, 1H), 1.34 (s, 9H), 0.96 (d, 6H)	84 - 88

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A81		6.99 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 3.94 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.34 (s, 9H)	
A82		7.19 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 2.95-2.82 (m, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.99-1.89 (m, 1H), 1.36 (s, 9H), 1.01 (dd, 6H)	
A83		7.19-7.13 (m, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 5.00 (dd, 1H), 4.70 (dd, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)	
A84		7.43 (m, 2H), 7.28 (m, 3H), 7.05 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.37 (s, 9H).	113 - 127

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A85		6.99 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 4.90-4.77 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 1.90-1.88 (m, 3H), 1.35 (s, 9H)	
A86		7.19 (d, 2H), 7.03 (s, 1H), 6.91 (d, 2H), 6.71 (s, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.37 (s, 9H)	
A87		7.26 (m, 2H), 7.06 (s, 1H), 7.02-6.95 (m, 2H), 6.71 (s, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 1.37 (s, 9H)	
A88		7.00 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.02 (s, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.34 (s, 9H), 0.98 (s, 9H)	

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A90		9.29 (s, 1H), 8.50 (dd, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.40 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 2.16 (s, 3H), 1.31 (s, 9H)	
A91			
A92		8.40 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.71 (s, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.33 (s, 9H)	
A93		7.14 (s, 1H), 6.67 (s, 1H), 2.44 (m, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.32 (s, 9H), 1.18 (t, 3H)	

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A94		7.14 (s, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.51 (s, 9H)	130 - 132
A95		7.13 (s, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.49 (s, 9H), 1.17 (s, 9H)	95 - 97
A96		6.96 (s, 1H), 4.30 (m, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.50 (s, 9H), 1.33 (t, 3H)	
A97		6.44 (s, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.52 (s, 9H)	

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A98		6.44 (s, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.52 (s, 9H), 1.51 (s, 3H)	
A99		7.16 (s, 1 H), 6.86 (s, 1H), 2.71 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.07 (s, 3H), 1.87 (m, 2H), 1.49 (s, 3H), 1.2 (t, 3H), 0.85 (m, 3H)	
A100		7.19 (s, 1H) 2.55 (m, 1H), 2.44 (m, 2H), 2.32 (m, 1H), 1.6 (m, 2H), 1.50 (s, 9H), 1.16 (t, 3H), 1.0 (t, 3H)	69 - 71
A101		6.79 (s, 1H), 4.4 (s, 2H), 2.19 (s, 3H), 1.38 (s, 9H)	138 - 139
A102		4.44 (s, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.51 (s, 9H)	

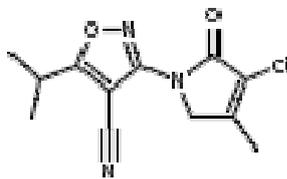
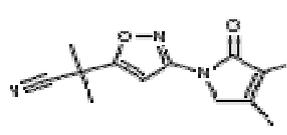
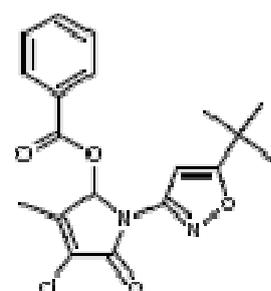
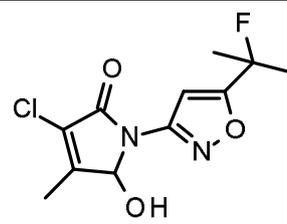
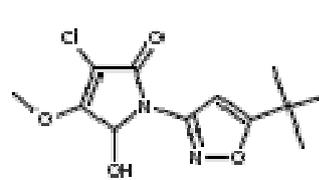
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
A103		4.42 (s, 2H), 3.39 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.43 (d, 6H)	112 - 114
A104		7.12 (s, 1H), 4.40 (s, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.79 (s, 6H)	141 - 143
A105		8.02-8.06 (m, 2H), 7.58-7.61 (1H, m), 7.42-7.47 (m, 3H), 7.26 (1H, s), 2.12 (3H, s), 1.31 (9H, s).	
A106		7.03 (s, 1H), 5.96 (s, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.78 (d, J=20 Hz, 6H)	

Tabla 2

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
B1		6.68 (s, 1H), 5.99 (s, 1H), 4.54 (s, 1H), 4.31 (s, 3H), 1.35 (s, 9H)	

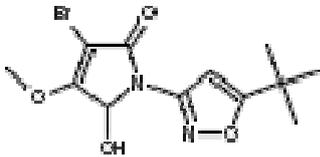
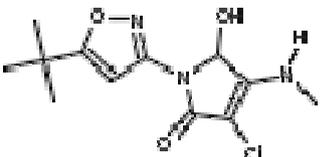
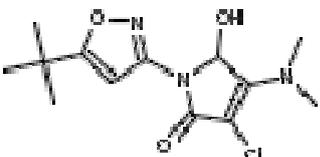
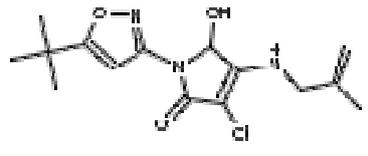
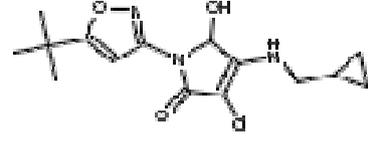
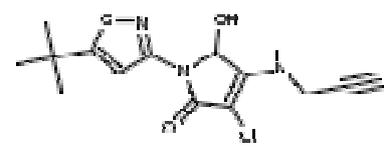
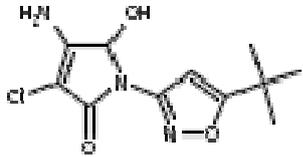
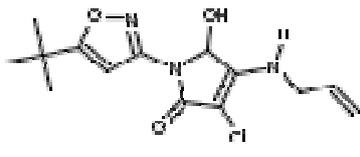
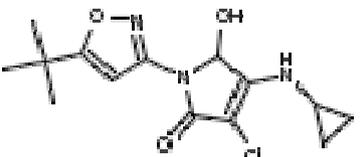
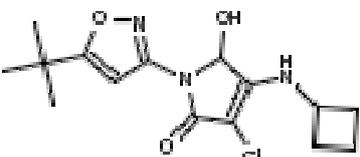
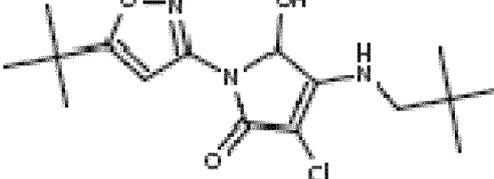
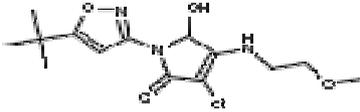
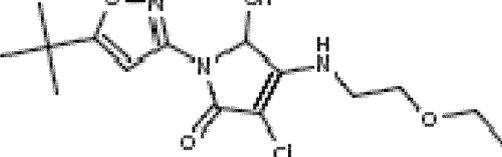
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
B2		6.69 (s, 1H), 6.03 (d, 1H), 4.53 (d, 1H), 4.31 (s, 3H), 1.35 (s, 9H)	140 - 160

Tabla 3

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
C1		6.71 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 5.58 (s, 1H), 5.22 (s, 1H), 3.24 (d, 3H), 1.33 (s, 9H).	
C2		6.7 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 4.89 (s, 1H), 3.3 (s, 6H), 1.32 (s, 9H).	
C3		6.71 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 5.1 (m, 2H), 4.95 (m, 2H), 4.1 (m, 2H), 1.8 (m, 3H), 1.34 (m, 9H).	
C4		6.71 (s, 1H), 6.0 (s, 1H), 5.0 (m, 1H), 4.93 (m, 1H), 3.45 (m, 2H), 1.35 (s, 9H), 1.1 (m, 1H), 0.62 (m, 2H), 0.3 (m, 2H).	
C5		6.72 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 5.30 (m, 1H), 5.18 (m, 1H), 4.4 (m, 2H), 2.4 (m, 1H), 1.37 (s, 9H),	

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
C6		6.7 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 1.35 (s, 9H).	
C7		6.71 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 5.95 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 5.28 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 4.22 (m, 2H), 1.34 (s, 9H).	163 - 164
C8		6.73 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 5.8 (s, 1H), 5.42 (s, 1H), 3.05 (m, 1H), 1.34 (s, 9H), 0.86 (m, 2H), 0.76 (m, 1H), 0.69 (m, 1H).	179 - 180
C9		6.7 (s, 1H), 5.84 (s, 1H), 4.48 (m, 1H), 2.44 (m, 2H), 2.04 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.34 (s, 9H).	201 - 202
C10		6.72 (s, 1H), 5.96 (s, 1H), 5.18 (sa, 1H), 3.39 (m, 2H), 1.33 (s, 9H), 0.98 (s, 9H).	
C11		6.71 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 5.35 (sa, 1H), 3.75 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 3.41 (s, 3H), 1.43 (s, 9H).	
C12		6.71 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 5.40 (sa, 1H), 3.74 (m, 2H), 3.62 (m, 2H), 3.55 (c, 2H), 1.33 (s, 9H), 1.22 (t, 3H).	

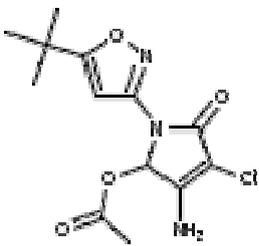
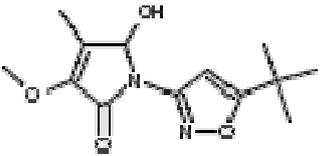
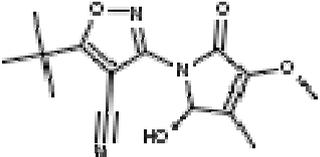
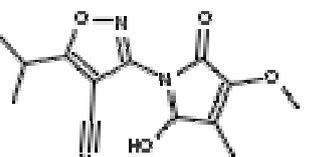
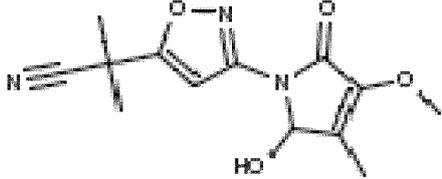
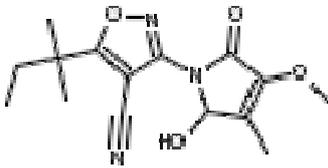
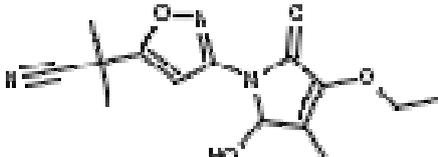
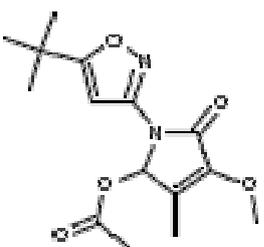
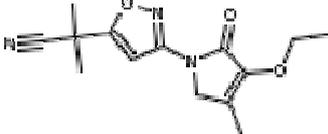
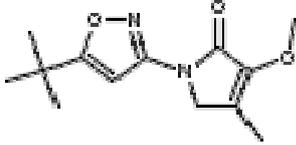
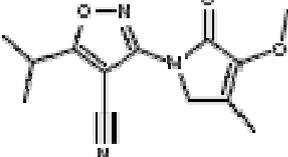
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
C13		6.95 (s, 1H), 6.7 (s, 1H), 5.29 (sa, 2H), 2.22 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).	

Tabla 4

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
D1		6.71 (s, 1H), 5.78 (d, 1H), 4.37 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)	82 - 95
D2		5.83 (d, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.62 (d, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.51 (s, 9H)	98 - 100
D3		5.76 (d, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.74 (d, 1H), 3.33 (m, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.37 (d, 6H)	99 - 101
D4		7.04 (s, 1H), 5.80 (d, 1H), 4.23 (d, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.8 (s, 6H)	123 - 125

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
D5		5.83 (d, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.66 (d, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.87 (m, 2H), 1.51 (s, 6H), 0.86 (t, 3H)	79 - 81
D6		7.04 (s, 1H), 5.80 (d, 1H), 4.36 (m, 2H), 4.16 (d, 1H), 2.03 (s, 3H), 1.8 (s, 6H), 1.35 (t, 3H)	90 - 92
D7		7.02 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.34 (s, 9H)	118 - 124
D8		7.11 (s, 1H), 4.29 (m, 2H), 4.22 (s, 2H), 2.02 (s, 3H), 1.78 (s, 6H), 1.33 (t, 3H)	127 - 129
D9		6.78 (s, 1H), 4.2 (m, 2H), 4.0 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)	
D10		4.24 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.38 (m, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.42 (d, 6H)	131 - 133

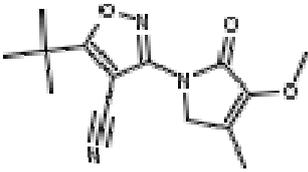
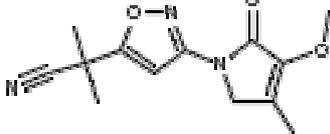
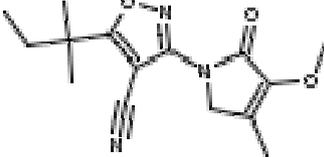
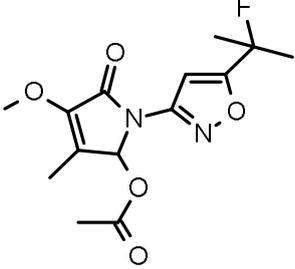
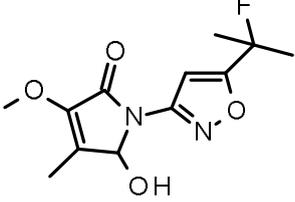
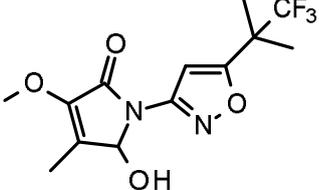
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
D11		4.25 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.5 (s, 9H)	138 - 140
D12		7.12 (s, 1H), 4.22 (s, 2H), 3.99 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.78 (s, 6H)	103 - 105
D13		4.26 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.86 (m, 2H), 1.47 (s, 6H), 0.85 (t, 3H)	72 - 74
D14		7.03 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 4.07 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.76 (d, J=24 Hz, 6H)	
D15		7.02 (s, 1H), 5.81 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.77 (d, J=20 Hz, 6H)	
D16			

Tabla 5

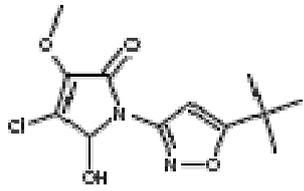
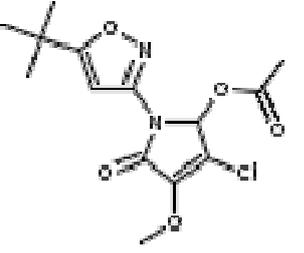
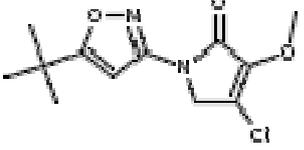
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
E1		6.67 (s, 1H), 5.89 (s, 1H), 4.60 (sa, 1H), 4.22 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)	123 - 133
E2		7.13 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 4.22 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 1.34 (s, 9H)	101 - 107
E3		6.72 (s, 1H), 4.38 (s, 2H), 4.17 (s, 3H), 1.35 (s, 9H)	94 - 106

Tabla 6

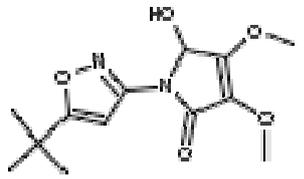
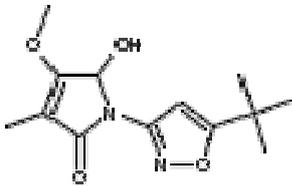
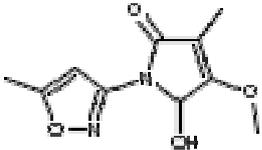
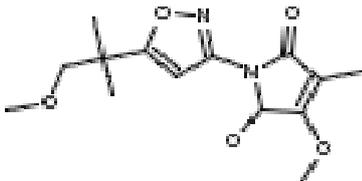
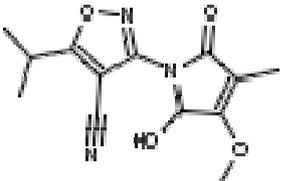
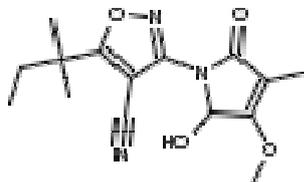
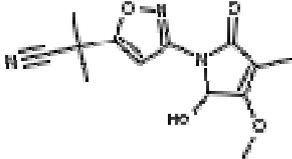
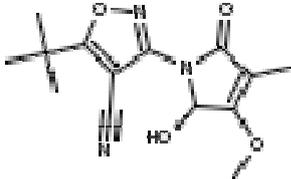
Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
F1		6.68 (s, 1H), 5.86 (d, 1H), 4.45 (d, 1H), 4.17 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)	

Tabla 7

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)

ES 2 663 708 T3

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
G1		6.71 (s, 1H), 5.98 (d, 1H), 4.74 (d, 1H), 4.12 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.35 (s, 9H)	
G2		6.73 (s, 1H), 5.98 (d, 1H), 4.79 (d, 1H), 4.12 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.87 (s, 3H)	
G3		6.78 (s, 1H), 5.96 (d, 1H), 4.54 (d, 1H), 4.12 (s, 3H), 3.44 (s, 2H), 3.33 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.34 (s, 6H)	
G4		5.98 (d, 1H), 4.14 (s, 3H), 3.98 (sa, 1H), 3.39 (m, 1H), 1.91 (s, 3H), 1.41 (d, 6H)	133 - 135
G5		5.99 (d, 1H), 4.13 (s, 3H), 3.79 (sa, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.48 (s, 6H), 0.86 (t, 3H)	122 - 124
G6		7.04 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 4.24 (s, 1H), 4.14 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.78 (s, 6H)	121 - 123

Entrada	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	p.f. (°C)
G7		5.98 (d, 1H), 4.14 (s, 3H), 3.84 (d, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.51 (s, 9H)	

Ejemplo 15 - Acción herbicida

Ejemplo 15a: Actividad herbicida preemergencia

- 5 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 polioxi-etileno, N.º de reg. CAS 9005-64-5). Posteriormente, las plantas de estudio se
- 10 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 8.

Tabla 8: Aplicación preemergencia

Número de compuesto	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ALOMY	ZEAMX
A1	1000	5	5	5	4	2	1
A2	1000	5	5	5	5	3	3
A3	1000	5	5	5	3	3	2
A4	1000	5	5	5	4	3	2
A6	1000	0	0	1	1	1	0
A7	1000	5	5	4	4	3	2
A8	1000	5	5	4	4	3	1
A11	1000	5	5	5	5	4	2
A12	1000	4	5	5	5	4	1
A13	1000	5	3	3	3	3	1
A14	1000	5	5	5	4	3	2
A16	1000	5	5	5	5	4	3
A17	1000	5	3	3	5	2	2
A18	1000	1	4	3	2	4	1
A19	1000	5		5	5	4	
A20	1000	1		5	5	4	
A21	1000	5		3	5	3	
A22	1000	4	5	5	5	4	1

ES 2 663 708 T3

Número de compuesto	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ALOMY	ZEAMX
A23	1000	5	5	3	5	4	3
A24	1000	4	5	4	5	4	2
A25	1000	5	3	0	2	2	0
A26	1000	5	5	5	5	4	3
A27	1000	5	5	4	5	4	4
A28	1000	5	5	4	5	4	2
A29	1000	5	5	4	5	3	1
A30	1000	4	2	1	1	2	1
A31	1000	5	5	5	5	3	3
A32	1000	1	4	1	3	2	1
A33	1000	5	3	3	4	2	3
A34	1000	5	5	4	5	3	2
A35	1000	3	1	0	0	1	0
A36	1000	5	5	1	4	3	1
A37	1000	5	5	4	5	4	1
A38	1000	5	1	2	5	3	1
A39	1000	4	1	0	3	1	1
A40	1000	5	4	5	5	3	2
A41	1000	5	5	5	4	4	3
A42	1000	5	5	5	4	4	2
A43	1000	5	4	5	4	4	2
A44	1000	5	5	5	4	4	3
A45	1000	5	4	4	3	3	2
A46	1000	5	2	4	4	4	3
A47	1000	5	0	1	2	2	2
A49	1000	5	5	5	4	3	1
A50	1000	5	5	5	4	3	3
A51	1000	5	4	4	4	3	3
A52	1000	5	5	5	5	4	4
A53	1000	5	5	5	5	4	4
A54	1000	5	5	5	5	4	4
A55	1000	5	5	5	5	4	3
A58	1000	5	5	5	5	4	4
A59	1000	5	5	5	5	5	5

ES 2 663 708 T3

Número de compuesto	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ALOMY	ZEAMX
A60	1000	5	5	5	4	3	3
A61	1000	5	5	5	5	4	3
A62	1000	5	5	5	4	3	3
A63	1000	5	5	5	5	3	3
A64	1000	5	4	5	5	3	1
A65	1000	5	5	5	5	3	2
A66	1000	5	5	4	5	3	1
A68	1000	3	4	5	5	3	1
A69	1000	2	0	1	1	0	0
A70	1000	5	0	3	4	1	1
A71	1000	5	4	5	4	3	2
A72	1000	5	5	5	5	4	4
A73	1000	5	5	5	4	3	3
A74	1000	5	5	5	5	4	4
A75	1000	5	5	4	4	4	3
A76	1000	5	5	4	4	4	3
A77	1000	4	1	2	1	1	1
A78	1000	5	5	5	5	2	2
A80	1000	5	5	5	5	4	3
A81	1000	5	5	5	5	4	3
A82	1000	3	1	1	1	0	0
A83	1000	5	5	5	5	4	4
A84	1000	5	5	5	5	4	3
A85	1000	5	5	5	5	4	3
A86	1000	5	3	2	2	3	1
A87	1000	3	2	1	1	2	0
A88	1000	5	5	5	5	4	3
A90	1000	5	4	2	1	2	1
A91	1000	4	1	0	0	2	0
A92	1000	5	5	4	5	4	3
A93	1000	5	5	5	4	4	3
A94	1000	5	5	5	5	4	3
A95	1000	5	4	5	5	4	3
A96	1000	5	5	5	5	4	3

ES 2 663 708 T3

Número de compuesto	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ALOMY	ZEAMX
A97	1000	5	5	5	4	4	3
A98	1000	5	5	5	5	3	3
A99	1000	5	5	5	5	4	3
A100	1000	5	5	5	5	4	3
A101	1000	5	5	4	5	4	3
A102	1000	5	5	5	4	4	3
A103	1000	5	5	5	5	4	2
A104	1000	5	5	5	5	4	2
B1	1000	5	5	3	5	4	4
B2	1000	5	5	4	5	4	1
C1	1000	5	3	4	4	2	1
C2	1000		1	1	2	1	1
C3	1000	5	5	3	4	3	2
C4	1000	5	5	4	5	2	3
C5	1000	5	5	4	5	3	3
C6	1000	5	5	4	5	4	4
C7	1000	5	5	3	5	3	2
C8	1000	5	5	3	5	3	2
C9	1000	3	0	0	0	0	0
C10	1000	2	0	0	0	0	0
C11	1000	5	4	4	4	3	2
C12	1000	4	4	3	2	1	0
C13	1000	5	5	4	5	4	4
D1	1000	5	5	5	4	4	2
D2	1000	5	5	5	4	3	3
D3	1000	5	4	5	5	3	2
D4	1000	5	5	5	5	4	3
D5	1000	5	5	5	5	4	2
D6	1000	5	5	4	5	4	3
D7	1000	5	5	5	4	3	2
D8	1000	4	3	4	3	2	2
D9	1000	5		4	4	4	
D10	1000	5	4	5	5	3	2
D11	1000	5	4	5	5	4	3

ES 2 663 708 T3

Número de compuesto	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ALOMY	ZEAMX
D12	1000	5	5	4	5	4	2
D13	1000	5	2	2	4	2	2
E1	1000	5	4	3	3	2	2
E2	1000	5	5	3	4	3	1
E3	1000	5	2	3	3	1	1
F1	1000	5	5	4	4	3	2
G1	1000	5	5	4	5	3	1
G2	1000	5	5	3	3	1	1
G3	1000	5	5	5	5	3	4
G4	1000	5	4	5	5	3	2
G5	1000	5	5	5	5	3	2
G6	1000	5	5	5	4	4	4
G7	1000	5	5	5	5	4	4

Ejemplo 15b: Actividad herbicida posemergencia

5 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 polioxietilenado, 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 9.

Tabla 9: Aplicación posemergencia

ID	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTH	ECHCG	SETFA	ALOMY	ZEAMX
A1	1000	5	5	5	5	5	4
A2	1000	5	5	5	5	5	5
A3	1000	5	5	5	5	4	3
A4	1000	5	5	5	5	4	3
A6	1000	4	4	3	2	2	0
A7	1000	4	5	5	5	5	5
A8	1000	3	5	5	5	5	3
A9	1000	5	5	5	5	4	5
A10	1000	5	5	5	5	4	5
A11	1000	5	5	5	5	5	5
A12	1000	5	5	5	5	5	4
A13	1000	5	5	5	5	5	2

ES 2 663 708 T3

ID	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTHE	ECHCG	SETFA	ALOMY	ZEAMX
A14	1000	4	5	5	5	5	4
A16	1000	5	5	5	5	5	5
A17	1000	5	5	5	5	5	4
A18	1000	4	5	5	5	5	3
A19	1000	5		5	5	5	
A20	1000	4		5	5	5	
A21	1000	5		5	5	5	
A22	1000	5	5	5	5	5	4
A23	1000	5	5	5	5	5	4
A24	1000	5	5	5	5	5	4
A25	1000	4	5	4	5	3	1
A26	1000	5	5	5	5	4	5
A27	1000	5	5	5	5	5	4
A28	1000	5	5	5	5	5	4
A29	1000	5	5	5	4	4	3
A30	1000	5	5	5	4	3	2
A31	1000	5	5	5	5	5	4
A32	1000	2	5	5	2	2	2
A33	1000	5	5	5	4	4	5
A34	1000	5	5	5	4	4	5
A35	1000	5	4	2	0	1	1
A36	1000	5	5	5	2	4	1
A37	1000	5	5	5	5	5	3
A38	1000	5	5	5	5	5	2
A39	1000	5	4	5	1	3	1
A40	1000	5	5	5	5	4	3
A41	1000	5	5	5	5	5	4
A42	1000	5	5	5	5	5	4
A43	1000	5	5	5	5	5	2
A44	1000	5	5	5	5	5	4
A45	1000	5	5	5	5	5	3
A46	1000	5	5	5	5	5	3
A47	1000	5	5	5	5	5	2
A49	1000	5	5	5	5	4	2

ES 2 663 708 T3

ID	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTHE	ECHCG	SETFA	ALOMY	ZEAMX
A50	1000	5	5	5	5	4	3
A51	1000	5	5	5	5	4	3
A52	1000	5	5	5	5	5	5
A53	1000	5	5	5	5	5	5
A54	1000	5	5	5	5	5	5
A55	1000	5	5	5	5	5	4
A58	1000	5	5	5	5	5	5
A59	1000	5	5	5	5	5	5
A60	1000	5	5	5	5	4	2
A61	1000	5	5	5	5	5	3
A62	1000	5	5	5	5	4	3
A63	1000	5	5	5	5	4	3
A64	1000	5	5	5	5	5	4
A65	1000	5	5	5	5	5	4
A66	1000	5	5	5	5	5	3
A68	1000	5	5	5	5	5	1
A69	1000	5	4	5	5	2	1
A70	1000	5	2	5	5	3	1
A71	1000	5	5	5	5	4	2
A72	1000	5	5	5	5	5	5
A73	1000	5	5	5	5	4	2
A74	1000	5	5	5	5	5	5
A75	1000	5	5	5	5	5	5
A76	1000	5	5	5	5	5	4
A77	1000	3	1	3	2	2	1
A78	1000	5	5	5	5	5	4
A79	1000	5	2	3	3	2	1
A80	1000	5	5	5	5	5	3
A81	1000	5	5	5	5	5	4
A82	1000	2		2	2		1
A83	1000	5	5	5	5	5	4
A84	1000	5	5	5	5	5	3
A85	1000	5	5	5	5	5	4
A86	1000	5	2	2	3	3	0

ES 2 663 708 T3

ID	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTHE	ECHCG	SETFA	ALOMY	ZEAMX
A87	1000	4	2	3	2	2	0
A88	1000	5	5	5	5	5	5
A90	1000	5	4	2	3	4	1
A91	1000	5	2	1	1	2	0
A92	1000	5	5	5	5	5	1
A93	1000	5	5	5	5	5	4
A94	1000	5	5	5	5	5	4
A95	1000	5	5	5	5	5	3
A96	1000	5	5	5	5	5	5
A97	1000	5	5	5	5	5	3
A98	1000	5	5	5	5	5	4
A99	1000	5	5	5	5	5	5
A100	1000	5	5	5	5	5	5
A101	1000	5	5	5	5	5	4
A102	1000	5	5	5	5	5	4
A103	1000	5	5	5	5	4	3
A104	1000	5	5	5	5	5	5
B1	1000	5	5	5	5	5	5
B2	1000	5	5	5	4	4	5
C1	1000	5	5	5	4	4	1
C2	1000	5	5	5	4	4	3
C3	1000	5	5	5	5	4	2
C4	1000	5	5	5	5	5	4
C5	1000	5	5	5	5	5	5
C6	1000	5	3	5	5	5	5
C7	1000	5	5	5	5	4	3
C8	1000	5	5	5	5	4	4
C9	1000	2	0	0	0	0	0
C10	1000	0	0	0	0	0	0
C11	1000	5	5	5	5	4	1
C12	1000	4	5	4	4	3	0
C13	1000	5	5	5	5	5	5
D1	1000	5	5	5	5	4	4
D2	1000	5	5	5	5	5	4

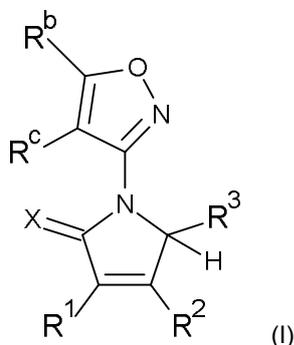
ES 2 663 708 T3

ID	Tasa (g/Ha)	AMARE	ABUTH	ECHCG	SETFA	ALOMY	ZEAMX
D3	1000	5	5	5	5	5	4
D4	1000	5	5	5	5	5	5
D5	1000	5	5	5	5	5	5
D6	1000	5	5	5	5	4	2
D7	1000	5	5	5	5	4	3
D8	1000	5	4	4	3	3	0
D9	1000	5		5	5	5	
D10	1000	5	4	5	5	5	2
D11	1000	5	5	5	5	5	4
D12	1000	5	4	5	5	4	2
D13	1000	5	4	5	5	5	2
E1	1000	5	5	5	5	3	0
E2	1000	5	5	5	5	3	0
E3	1000	2	1	2	4	0	0
F1	1000	5	5	5	5	4	5
G1	1000	5	5	5	5	5	5
G2	1000	5	3	2	1	2	1
G3	1000	3	5	5	5	4	5
G4	1000	5	5	5	5	5	4
G5	1000	5	5	5	5	5	3
G6	1000	5	5	5	5	5	5
G7	1000	5	5	5	5	5	5

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

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto herbicida de fórmula (I)



donde

5 X es O;

R^b se selecciona entre alquilo C₁-C₈, cianoalquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆, (alqueniloxi C₂-C₆)(alquilo C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)(alquilo C₁-C₆), alquenilo C₂-C₆, un grupo $R^5R^6NC(O)$ (alquilo C₁-C₆), un grupo cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano, alcoxi C₁-C₃ y alquilo C₁-C₃;

10 R^c se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano y alquilo C₁-C₃;

R^1 es halógeno y R^2 es alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ o $-NR^{10}R^{11}$, o R^1 es alcoxi C₁-C₃ y R^2 es halógeno, alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃, o R^1 es alquilo C₁-C₃ y R^2 es alcoxi C₁-C₃;

R^3 es hidroxilo;

15 R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, 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 y alquilo C₁-C₆;

20 R^{10} se selecciona entre H, alquilo C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)(alquilo C₁-C₆), cicloalquilo C₃-C₆, (cicloalquil C₃-C₆)(alquilo C₁-C₆), alquenilo C₂-C₆ y alquinilo C₂-C₆;

R^{11} se selecciona entre H y alquilo C₁-C₆,

o un N-óxido o sal de estos.

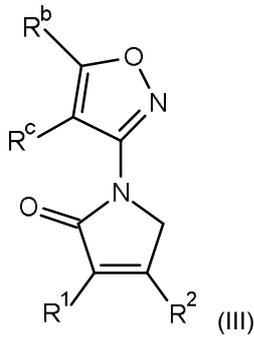
25 2. El compuesto de la reivindicación 3, donde R^b se selecciona entre alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)(alquilo C₁-C₆) y cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano y alquilo C₁-C₃.

3. El compuesto de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde R^c se selecciona entre hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo y ciano.

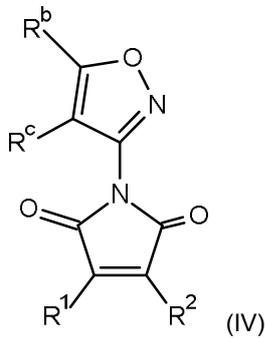
30 4. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R^1 es cloro y R^2 es metilo, R^1 es bromo y R^2 es metilo, R^1 es cloro y R^2 es metoxi, R^1 es bromo y R^2 es metoxi, R^1 es cloro y R^2 es amino, R^1 es cloro y R^2 es N-alilamino, R^1 es cloro y R^2 es N-propargilamino, R^1 es bromo y R^2 es amino, R^1 es bromo y R^2 es N-alilamino, R^1 es bromo y R^2 es N-propargilamino, R^1 es metoxi y R^2 es metilo, R^1 es metoxi y R^2 es metoxi, R^1 es metilo y R^2 es metoxi, R^1 es metoxi y R^2 es cloro o R^1 es metoxi y R^2 es bromo.

5. El compuesto de la reivindicación 4, donde R^1 es cloro y R^2 es metilo, R^1 es bromo y R^2 es metilo o R^1 es metoxi y R^2 es metilo.

35 6. Un compuesto de fórmula (III)



o un compuesto de fórmula (IV)



donde R^b , R^c , R^1 y R^2 son como se han definido en la reivindicación 1.

- 5 7. Una composición herbicida que comprende un compuesto de fórmula I como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-5 junto con al menos un adyuvante o diluyente aceptable en agricultura.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 que comprende un herbicida adicional además del compuesto de fórmula I.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 que comprende un protector.
- 10 10. El uso de un compuesto de fórmula I como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-5 o una composición como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 7-9 como herbicida.
11. 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 1-5 o una composición como la que se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-9.
- 15