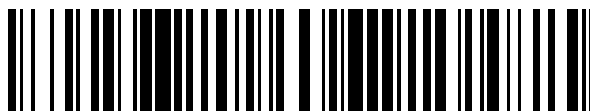


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 568**

51 Int. Cl.:

C07D 309/06 (2006.01)
A01N 31/06 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
C07D 309/32 (2006.01)
C07C 49/543 (2006.01)
C07D 213/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013** **PCT/EP2013/077541**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014** **WO14096289**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013** **E 13811960 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018** **EP 2935230**

54 Título: **Compuestos de diona cíclica activos como herbicidas, o derivados de los mismos, sustituidos por un fenilo que tiene un sustituyente que contiene alquínilo**

30 Prioridad:

21.12.2012 GB 201223429
31.05.2013 GB 201309728
04.12.2013 GB 201321553

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOUND, WILLIAM RODERICK;
SCUTT, JAMES NICHOLAS;
SLATER, MARK y
WILLETTS, NIGEL JAMES

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 665 568 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de diona cíclica activos como herbicidas, o derivados de los mismos, sustituidos por un fenilo que tiene un sustituyente que contiene alquínilo

- 5 La presente invención se refiere a dionas cíclicas activas como herbicidas, en particular, pirandiona, tiopirandiona, ciclohexanodiona, ciclohexanodiona con puente de alcanodiilo, compuestos de ciclohexanotrión o cicloheptanodiona, o derivados de los mismos (por ejemplo, tautómero de enol cetona o derivados del mismo), a procesos para su preparación, a composiciones herbicidas que comprenden dichos compuestos y a su uso para el control de malezas, tales como malezas monocotiledóneas herbáceas, especialmente en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento indeseado de las plantas. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de diona cíclica activos como herbicidas, o derivados de los mismos (por ejemplo, derivados de tautómero de enol cetona) que son sustituidos por un fenilo que tiene un sustituyente que contiene alquínilo.

El documento WO 01/17972 A2 (Syngenta Participations AG) divulga heterociclos fenil-sustituidos (tales como 4-metil-2,6-dietil-fenil-sustituidos) adecuados para utilizar como herbicidas.

- 15 El documento WO 03/013249 A1 (Bayer AG) y su documento equivalente US 2005/0054535 A1 divulgan composiciones herbicidas selectivas que comprenden (a) un cetoenol cíclico (fenil-sustituido)-sustituido y (b) un compuesto que mejora la compatibilidad de plantas de cultivo, en particular cloquintocet-mexil o mefenpir-dietilo.

El documento WO 2007/068427 A2 (Bayer CropScience AG) y su documento equivalente US 2009/0227563 A1 divulgan una composición que comprende (a) un cetoenol cíclico (fenilo-sustituido)-sustituido como un herbicida y (b) un sal de amonio o fosfonio para promover la actividad.

- 20 El documento WO 2008/071405 A1 y el documento WO 2009/074314 A1 (de Syngenta Limited y Syngenta Participations AG) divulgan cada uno piran-3,5-dionas, tiopiran-3,5-dionas y ciclohexano-1,3,5-trionas activas como herbicidas, cada una sustituida en la posición 4 de la diona o triona cíclica por un fenilo arilo-sustituido o por un fenilo heteroarilo-sustituido.

- 25 El documento WO 2010/081755 A1 y el documento WO 2010/089211 A1 (ambos de Syngenta Limited) divulgan cada uno piran-3,5-dionas, tiopiran-3,5-dionas, ciclohexanodionas, cicloheptanodionas y ciclohexanotriónas activas como herbicidas, cada una sustituida por un fenilo ariloxi-sustituido o por un fenilo heteroariloxi-sustituido.

- 30 El documento WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG) divulga compuestos y derivados de 2-(fenilo sustituido)-ciclohexano-1,3-diona que contienen un sustituyente $R^8-X-(CR^6R^7)_n$ (en donde X es O, S, S(O) o S(O)₂) o un espirociclo que contiene heteroátomos en la posición 5 de la ciclohexano-1,3-diona, y que tiene propiedades herbicidas. El documento WO 2008/110307 A1 (Syngenta Participations AG) divulga compuestos y derivados de 2-(fenilo sustituido)-5-heterocicliil-ciclohexano-1,3-diona y su uso como herbicidas. El documento WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited) divulga compuestos y derivados de 2-(fenilo sustituido)-ciclohexano-1,3-diona que contienen el sustituyente Q-CR⁶R⁷ en la posición 5 de la ciclohexano-1,3-diona (en donde Q es un heterociclo saturado o mono-insaturado) y que tienen propiedades herbicidas.

- 35 El documento WO 2008/145336 A1 y A8 (Syngenta Limited) divulga compuestos de 1,3-diona bicíclicos fenilo-sustituidos (con puente de carbono, por ejemplo, con puente de alcanodiilo), tales como 3-(fenilo sustituido)-biciclo[3.2.1]octano-2,4-dionas.

- 40 La solicitud PCT también pendiente PCT/EP2012/074118, presentada el 30 de noviembre de 2012 y publicada el 6 de junio de 2013 como WO 2013/079672 A1 (Syngenta Limited y Syngenta Participations AG) divulga que ciertos compuestos de diona de pirrolidina espiroheterocíclicas, que tienen un grupo principal alquínil-fenilo, tienen propiedades herbicidas.

- 45 La solicitud PCT también pendiente PCT/EP2012/074172, presentada el 30 de noviembre de 2012 y publicada el 6 de junio de 2013 como WO 2013/079708 A1 (Syngenta Limited y Syngenta Participations AG) divulga compuestos y derivados de ciclopentano-1,3-diona (por ejemplo, derivados fusionados y/o bicíclicos espirocíclicos) de los mismos, que son sustituidos en la posición 2 de la ciclopentano-1,3-diona por un fenilo que está sustituido en sí mismo en la posición 4 por (específicamente) prop-1-inilo o cloroetilino, y derivados del tautómero de enol cetona de dichas ciclopentanodionas, que tienen actividad herbicida y/o propiedades de inhibición del crecimiento de las plantas, especialmente en el control de malezas monocotiledóneas herbáceas y/o cuando se utilizan post-emergencia.

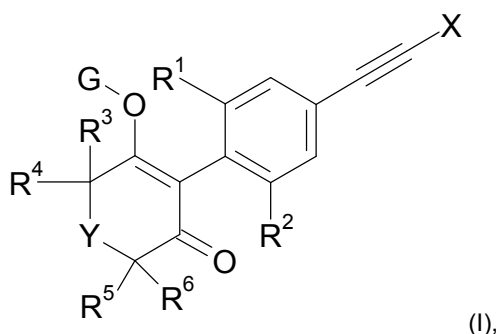
El documento WO 2010/081689 A2 divulga dionas cíclicas y su uso como insecticidas, acaricidas y/o fungicidas.

- 50 El documento WO 2010/081687 A1 divulga compuestos de 2-aril-5-heterocicliil-ciclohexano-1,3-diona como insecticidas, acaricidas y/o fungicidas.

Se han encontrado compuestos de diona cíclica, en particular piran-3,5-diona, tiopiran-3,5-diona, ciclohexano-1,3-diona, ciclohexano-1,3-diona con puente de alcanodiilo, compuestos de ciclohexano-1,3,5-triona o cicloheptano-1,3-diona que están sustituidos, en el átomo de carbono del anillo de la diona cíclica que está entre los dos carbonos del

anillo oxo-sustituidos de la diona cíclica, por un fenilo que en sí mismo está sustituido en la posición 4 por (específicamente) prop-1-inilo o cloroetinilo y en la posición 2 por (específicamente) metilo o cloro, o derivados del tautómero de enol cetona de dichas dionas cíclicas, que tienen actividad herbicida y/o propiedades de inhibición vegetal, en particular en el control de malezas monocotiledóneas herbáceas. Los datos de herbicidas disponibles, tal como se muestra en los ejemplos biológicos más adelante en la presente, sugieren que estos compuestos de diona cíclica de 4-(prop-1-inil)-2-(metil o cloro)-fenilo o de 4-(cloroetinil)-2-(metil o cloro)-fenilo son herbicidas más potentes contra malezas monocotiledóneas herbáceas (por ejemplo, cuando se aplican post-emergencia) que los compuestos de diona cíclica de 4-etinil-2-(metil o cloro)-fenilo. La actividad herbicida contra la malezas monocotiledóneas herbáceas de "estación cálida" (clima cálido) de la mayoría de los compuestos de la invención que han sido ejemplificados y evaluados en la presente (compuestos A-1 a A-17, A-18 a A-24, P-1 a P-5 o P-7) parece ser potente, en particular después de la aplicación post-emergencia de los compuestos a una tasa de aplicación de aproximadamente 250 g/ha. Además, muchos de los compuestos ejemplificados exhiben una fototoxicidad razonablemente baja contra el trigo y/o cultivos dicotiledóneos, en particular soja y/o remolacha azucarera (ver los ejemplos biológicos 1B y 3 más adelante).

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



en donde:

X es metilo o cloro;

R¹ es metilo o cloro;

R² es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂-alcoxiC₁-C₃- o fluoroalcoxiC₁-alcoxiC₁-C₃-; y

R³, R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquiloC₁-C₅ (en particular, alquiloC₁-C₄, por ejemplo alquiloC₁-C₂), alquenoC₂-C₄ (en particular, alquenoC₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etenil-CH₂-), alquinoC₂-C₄ (en particular, alquinoC₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etinil-CH₂-), fluoroalquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃, alquiloC₁-C₃alquiloC₁-C₃, alquiloC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃, alquiloC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃; cicloalquiloC₃-C₄ (en particular, ciclopropilo); o un heterociclilo insustituido de 4, 5 o 6 (por ejemplo 4 o 5) miembros monocíclico que tiene un heteroátomo en el anillo seleccionado independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno y unido a un átomo de carbono en el anillo dentro del heterociclilo (en particular, tetrahidrofuranilo tal como tetrahidrofuran-3-ilo, o tetrahidropiranilo tal como tetrahidropiran-4-ilo);

siempre que no más de uno (en particular, ninguno) de R³, R⁴, R⁵ y R⁶ sea alqueno, alquino, alcoxialquilo, alquiloalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfonilalquilo, cicloalquilo o heterociclilo;

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

en donde X¹ es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₂), N(alcoxiC₁-C₂), C(H)(alquiloC₁-C₂), C(alquiloC₁-C₂)₂ o C(H)(alcoxiC₁-C₂);

n₁ es 2, 3, 4 o 5 (en particular, 4 o 5); y

n₂ y n₃ son independientemente 1, 2 o 3 siempre que n₂ + n₃ sea 2, 3 o 4 (en particular, 3 o 4);

o R⁴ y R⁵ tomados juntos son -(CH₂)_{n4}- o -(CH₂)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH₂)_{n6}- o -C(R^{7c})=C(R^{7d})-;

en donde R^{7a} es alquiloC₁-C₂ o alcoxiC₁-C₂; R^{7b} es hidrógeno o alquiloC₁-C₂ siempre que R^{7b} sea hidrógeno cuando R^{7a} es alcoxiC₁-C₂;

n₄ es 1, 2 o 3; y

n_5 y n_6 son independientemente 0, 1 o 2 siempre que $n_5 + n_6$ sea 0, 1 o 2;

y R^{7c} y R^{7d} son independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_2 ; e

Y es O, S, S(O), S(O)₂, N(alquilo C_1-C_2), N(alcoxi C_1-C_2), C(O), CR⁸R⁹ o -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³;-; y

R⁸ y R⁹ son, independientemente entre sí:

- 5 hidrógeno, alquilo C_1-C_6 (en particular, alquilo C_1-C_4 , por ejemplo alquilo C_1-C_2), alqueno C_2-C_4 (en particular, alqueno $C_2-C_3-CH_2$ -, por ejemplo etenil- CH_2 -), alquino C_2-C_4 (en particular, alquino $C_2-C_3-CH_2$ -, por ejemplo etinil- CH_2 -), fluoroalquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_3 alquilo C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 tioalquilo C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 sulfinilalquilo C_1-C_3 o alquil C_1-C_3 sulfonylalquilo C_1-C_3 ;
- 10 cicloalquilo C_3-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 sustituido por uno o dos sustituyentes que son independientemente alquilo C_1-C_3 (en particular, metilo o etilo) o fluoroalquilo C_1-C_2 ; y en el cual un resto CH_2 del anillo de un cicloalquilo C_4-C_6 está opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C_1-C_3), N(fluoroalquilo C_1-C_2), N[C(O)alquilo C_1-C_3], N[C(O)fluoroalquilo C_1-C_2] o N(alcoxi C_1-C_2);
cicloalquilo C_3-C_6 sustituido por un sustituyente que es alcoxi C_1-C_3 (en particular, alcoxi C_1-C_2) y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente que es alquilo C_1-C_2 (en particular, metilo);
- 15 cicloalqueno C_5-C_6 o cicloalqueno C_5-C_6 sustituido por uno o dos sustituyentes alquilo C_1-C_3 (en particular, metilo);
cicloalquil C_3-C_6 alquilo C_1-C_2 -(en particular, cicloalquil C_3-C_6 metil-) o cicloalquil C_3-C_6 alquilo C_1-C_2 -(en particular, cicloalquil C_3-C_6 metil-)sustituido por uno o dos sustituyentes en el anillo que son independientemente alquilo C_1-C_3 o fluoroalquilo C_1-C_2 ; y en el cual un resto CH_2 del anillo de un cicloalquil C_4-C_6 alquilo C_1-C_2 -(en particular, cicloalquil C_4-C_6 metil-) está opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C_1-C_2), N(fluoroalquilo C_1-C_2), N[C(O)alquilo C_1-C_3], N[C(O)fluoroalquilo C_1-C_2] o N(alcoxi C_1-C_2);
cicloalquil C_3-C_6 alquilo C_1-C_2 -(en particular, cicloalquil C_3-C_6 metil-)sustituido por un sustituyente en el anillo que es alcoxi C_1-C_3 (en particular, alcoxi C_1-C_2) y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente en el anillo que es alquilo C_1-C_2 (en particular, metilo); o
- 25 Het o Het- CH_2 -, en donde Het es un heteroarilo, unido a un carbono en el anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular, 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquilo C_1-C_3 (por ejemplo alquilo C_1-C_2), fluoroalquilo C_1-C_2 , alquilo $C_1-C_3-C(O)$ -, fluoroalquilo $C_1-C_2-C(O)$ -, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alqueno C_2-C_3 (por ejemplo etenilo o prop-1-enil), alquino C_2-C_3 (por ejemplo etinilo o prop-1-inilo), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo alcoxi C_1-C_2), fluoroalcoxi C_1-C_2 , halógeno (por ejemplo flúor o cloro), ciano o nitro, siempre que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en cualquier carbono en el anillo unido directamente a un nitrógeno en el anillo del heteroarilo; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alquilo $C_1-C_3-C(O)$ -, fluoroalquilo $C_1-C_2-C(O)$ - o alquilo $C_1-C_2-S(O)_2$;-;
- 30 siempre que no más de uno de R⁸ y R⁹ sea un cicloalquilo opcionalmente sustituido; un cicloalquilo opcionalmente sustituido en el cual un resto CH_2 del anillo se ha reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C_1-C_3), N(fluoroalquilo C_1-C_2), N[C(O)alquilo C_1-C_3], N[C(O)fluoroalquilo C_1-C_2] o N(alcoxi C_1-C_2); un cicloalqueno opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo opcionalmente sustituido en el cual un resto CH_2 del anillo se ha reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C_1-C_3), N(fluoroalquilo C_1-C_2), N[C(O)alquilo C_1-C_3], N[C(O)fluoroalquilo C_1-C_2] o N(alcoxi C_1-C_2); o Het o Het- CH_2 ;-;
- 35 o R⁸ es hidrógeno o alquilo C_1-C_2 (en particular, H o Me) y R⁹ es alcoxi C_1-C_2 (en particular, metoxi);
o R⁸ y R⁹ tomados juntos son -(CH₂)_{n7}- o -(CH₂)_{n8}-X²-(CH₂)_{n9};-;
- 45 en donde X² es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C_1-C_3), N(fluoroalquilo C_1-C_2), N[C(O)alquilo C_1-C_3], N[C(O)fluoroalquilo C_1-C_2], N(alcoxi C_1-C_2), C(H)(alquilo C_1-C_3), C(alquilo C_1-C_2)₂ o C(H)(alcoxi C_1-C_3);
 n_7 es 2, 3, 4, 5 o 6 (en particular, 4 o 5); y
 n_8 y n_9 son independientemente 0, 1, 2 o 3 siempre que $n_8 + n_9$ sea 2, 3, 4 o 5 (en particular, 3 o 4); y
R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_4 (en particular, alquilo C_1-C_2) siempre que no más de uno de R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ sea alquilo C_3-C_4 ; y
y en donde:

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

G es $-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$, $-C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$, $-CH_2-X^f-R^h$; o fenil- CH_2- o fenil- $CH(alquiloC_1-C_2)-$ (en cada uno de los cuales el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoroalquilo C_1 , alcoxi C_1-C_2 , fluoroalcoxi C_1 , flúor, cloro, bromo, ciano o nitró), o heteroaril- CH_2- o heteroaril- $CH(alquiloC_1-C_2)-$ (en cada uno de los cuales el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoroalquilo C_1 , alcoxi C_1-C_2 , fluoroalcoxi C_1 , flúor, cloro, bromo, ciano o nitró), o fenil- $C(O)-CH_2-$ (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoroalquilo C_1 , alcoxi C_1-C_2 , fluoroalcoxi C_1 , flúor, cloro, bromo, ciano o nitró); o alcoxi $C_1-C_6-C(O)-CH_2-$, alcoxi $C_1-C_6-C(O)-CH=CH-$, alquen-1-il $C_2-C_7-CH_2-$, alquen-1-il $C_2-C_7-CH(alquiloC_1-C_2)-$, fluoroalquen-1-il $C_2-C_4-CH_2-$, alquin-1-il $C_2-C_7-CH_2-$ o alquin-1-il $C_2-C_7-CH(alquiloC_1-C_2)-$;

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

R^a es H, alquilo C_1-C_{21} , alquenilo C_2-C_{21} , alquinilo C_2-C_{18} , fluoroalquilo C_1-C_{10} , cianoalquilo C_1-C_{10} , nitroalquilo C_1-C_{10} , aminoalquilo C_1-C_{10} , alquil C_1-C_5 aminoalquilo(C_1-C_5), dialquil C_2-C_8 aminoalquilo(C_1-C_5), cicloalquil C_3-C_7 alquilo(C_1-C_5), alcoxi C_1-C_5 alquilo(C_1-C_5), alquenil C_3-C_5 oxialquilo(C_1-C_5), alquinil C_3-C_5 oxialquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 tioalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 sulfinilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 sulfonilalquilo(C_1-C_5), alquilideno C_2-C_8 aminoxialquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 carbonilalquilo(C_1-C_5), alcoxi C_1-C_5 carbonilalquilo(C_1-C_5), aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), dialquil C_2-C_8 aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 carbonilaminoalquilo(C_1-C_5), *N*-(alquil C_1-C_5)carbonil-*N*-(alquil C_1-C_5)aminoalquilo(C_1-C_5), trialquil C_3-C_6 sililalquilo(C_1-C_5), fenilalquilo(C_1-C_5) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfinilo, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitró), heteroarilalquilo(C_1-C_5) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfinilo, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitró), fluoroalquenilo C_2-C_5 , cicloalquilo C_3-C_8 ; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró;

R^b es alquilo C_1-C_{18} , alquenilo C_3-C_{18} , alquinilo C_3-C_{18} , fluoroalquilo C_2-C_{10} , cianoalquilo C_1-C_{10} , nitroalquilo C_1-C_{10} , aminoalquilo C_2-C_{10} , alquil C_1-C_5 aminoalquilo(C_1-C_5), dialquil C_2-C_8 aminoalquilo(C_1-C_5), cicloalquil C_3-C_7 alquilo(C_1-C_5), alcoxi C_1-C_5 alquilo(C_1-C_5), alquenil C_3-C_5 oxialquilo(C_1-C_5), alquinil C_3-C_5 oxialquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 tioalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 sulfinilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 sulfonilalquilo(C_1-C_5), alquilideno C_2-C_8 aminoxialquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 carbonilalquilo(C_1-C_5), alcoxi C_1-C_5 carbonilalquilo(C_1-C_5), aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), dialquil C_2-C_8 aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 carbonilaminoalquilo(C_1-C_5), *N*-(alquil C_1-C_5)carbonil-*N*-(alquil C_1-C_5)aminoalquilo(C_1-C_5), trialquil C_3-C_6 sililalquilo(C_1-C_5), fenilalquilo(C_1-C_5) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfinilo, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitró), heteroarilalquilo(C_1-C_5) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfinilo, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitró), C_3-C_5 fluoroalquenilo, cicloalquilo C_3-C_8 ; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró; y

R^c y R^d son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_3-C_{10} , alquinilo C_3-C_{10} , fluoroalquilo C_2-C_{10} , cianoalquilo C_1-C_{10} , nitroalquilo C_1-C_{10} , aminoalquilo C_1-C_{10} , alquil C_1-C_5 aminoalquilo(C_1-C_5), dialquil C_2-C_8 aminoalquilo(C_1-C_5), cicloalquil C_3-C_7 alquilo(C_1-C_5), alcoxi C_1-C_5 alquilo(C_1-C_5), alquenil C_3-C_5 oxialquilo(C_1-C_5), alquinil C_3-C_5 oxialquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 tioalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 sulfinilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 sulfonilalquilo(C_1-C_5), alquilideno C_2-C_8 aminoxialquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 carbonilalquilo(C_1-C_5), aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), dialquil C_2-C_8 aminocarbonilalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 carbonilaminoalquilo(C_1-C_5), *N*-(alquil C_1-C_5)carbonil-*N*-(alquil C_2-C_5)aminoalquilo, trialquil C_3-C_6 sililalquilo(C_1-C_5), fenilalquilo(C_1-C_5) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfinilo, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitró), heteroarilalquilo(C_1-C_5) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfinilo, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitró), fluoroalquenilo C_2-C_5 , cicloalquilo C_3-C_8 ; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró; heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró; heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró; fenilamino o fenilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitró; fluoroalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o mediante nitró; difenilamino o difenilamino sustituido por 1, 2 o 3 de,

independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquilC₃-C₇amino, di(cicloalquilC₃-C₇)amino o cicloalcoxiC₃-C₇;

o R^c y R^d, junto con el nitrógeno al que están unidos, forman un anillo insustituido de 4, 5, 6 o 7 (por ejemplo 5 o 6) miembros, que contiene opcionalmente un heteroátomo que se selecciona de O o S; y

- 5 R^e es alquiloC₁-C₁₀, alqueniloC₂-C₁₀, alquiniloC₂-C₁₀, fluoroalquiloC₁-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅alquilo(C₁-C₅), alquenilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅tioalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfinilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfonilalquilo(C₁-C₅), alquilidenoC₂-C₈aminoxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), alcoxilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), N-(alquilC₁-C₅)carbonil-N-(alquilC₁-C₅)aminoalquilo(C₁-C₅), trialquilC₃-C₆sililalquilo(C₁-C₅), fenilalquilo(C₁-C₅) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfinilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroarilalquilo(C₁-C₅) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfinilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoroalqueniloC₂-C₅, cicloalquiloC₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; difenilamino o difenilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquilC₃-C₇amino, di(cicloalquilC₃-C₇)amino, cicloalcoxiC₃-C₇, alcoxiC₁-C₁₀, fluoroalcoxiC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅amino o di(alquilC₁-C₄)amino;

- R^f y R^g son cada uno independientemente entre sí alquiloC₁-C₁₀, alqueniloC₂-C₁₀, alquiniloC₂-C₁₀, alcoxiC₁-C₁₀, fluoroalquiloC₁-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅alquilo(C₁-C₅), alquenilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅tioalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfinilalquilo(C₁-C₅), alquilidenoC₂-C₈aminoxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), alcoxilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilaminoalquilo(C₁-C₅), N-(alquilC₁-C₅)carbonil-N-(alquilC₂-C₅)aminoalquilo, trialquilC₃-C₆sililalquilo(C₁-C₅), fenilalquilo(C₁-C₅) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfinilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroarilalquilo(C₁-C₅) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfinilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoroalqueniloC₂-C₅, cicloalquiloC₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquilC₃-C₇amino, di(cicloalquilC₃-C₇)amino, cicloalcoxiC₃-C₇, fluoroalcoxiC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅amino o di(alquilC₁-C₄)amino; o benciloxi o fenoxi, en donde los grupos bencilo y fenilo están a su vez opcionalmente sustituidos por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y

- R^h es alquiloC₁-C₁₀, alqueniloC₃-C₁₀, alquiniloC₃-C₁₀, fluoroalquiloC₁-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₂-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅alquilo(C₁-C₅), alquenilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅tioalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfinilalquilo(C₁-C₅), alquilidenoC₂-C₈aminoxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), alcoxilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilaminoalquilo(C₁-C₅), N-(alquilC₁-C₅)carbonil-N-(alquilC₁-C₅)aminoalquilo(C₁-C₅), trialquilC₃-C₆sililalquilo(C₁-C₅), fenilalquilo(C₁-C₅) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfinilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroarilalquilo(C₁-C₅) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfinilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fenoxialquilo(C₁-C₅) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfinilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro);

- C₃sulfínilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroariloxialquilo(C₁-C₅) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfínilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), C₃-C₅fluoroalqueno, cicloalquiloC₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; alquilC₁-C₆-C(O)-; o fenil-C(O)- en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro;
- en donde "heteroarilo" significa un sistema de anillos aromático que contiene al menos un heteroátomo en el anillo y consiste en un anillo simple o dos anillos fusionados;
- y en donde el compuesto de fórmula (I) está opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.
- En las definiciones de los sustituyentes de los compuestos de la fórmula I, cada resto alquilo solo o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alquiltio, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, o dialquilaminocarbonilo, y otros) pueden ser de cadena recta o ramificada. Típicamente, el alquilo es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, *n*-pentilo, neopentilo, o *n*-hexilo. Los grupos alquilo pueden ser, por ejemplo, grupos alquiloC₁-C₆ (excepto en donde ya se hayan definido más específicamente), pero son preferiblemente grupos alquiloC₁-C₄ o alquiloC₁-C₃ (excepto en donde ya se hayan definido más específicamente), y, más preferiblemente, son grupos alquiloC₁-C₂ tal como metilo.
- Los restos alqueno y alquínilo pueden estar en forma de cadena recta o ramificada y los restos alqueno, cuando sea apropiado, pueden tener la configuración (*E*) o (*Z*). Los alqueno o alquínilo típicamente son alquenoC₂-C₃ o alquíniloC₂-C₃ tal como vinilo, alilo, etinilo, propargilo o prop-1-ínilo. Los restos alqueno y alquínilo pueden contener uno o más enlaces dobles y/o triples en cualquier combinación; pero preferiblemente contienen solamente un enlace doble (para alqueno) o solamente un enlace triple (para alquínilo).
- Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo. Halógenos preferidos son flúor, cloro o bromo.
- Los grupos fluoroalquilo son grupos alquilo que están sustituidos por uno o más (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5; en particular, 1, 2 o 3; por ejemplo 1 o 2) átomos de flúor. Fluoroalquilo es típicamente fluoroalquiloC₁-C₃ o fluoroalquiloC₁-C₂ (preferiblemente fluoroalquiloC₁), tal como CF₃, CHF₂, CH₂F, CH₃CHF-, CF₃CH₂-, CHF₂CH₂-, CH₂FCH₂-, CHF₂CF₂- o (CH₃)₂CF-. Fluoroalcoxi es típicamente fluoroalcoxi C₁-C₃ o fluoroalcoxiC₁-C₂ (preferiblemente fluoroalcoxiC₁), tal como CF₃O, CHF₂O, CH₂FO, CH₃CHFO-, CF₃CH₂O-, CHF₂CH₂O- o CH₂FCH₂O-
- En el contexto de la presente memoria descriptiva el término "arilo" significa fenilo o naftilo. Un grupo arilo preferido es fenilo.
- El término "heteroarilo" tal como se usa en la presente significa un sistema de anillos aromático que contiene al menos un heteroátomo en el anillo y consiste en un anillo simple o dos anillos fusionados. Preferiblemente, anillos simples contendrán 1, 2 o 3 heteroátomos en el anillo y sistemas bicíclicos 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el anillo que preferiblemente se seleccionarán de nitrógeno, oxígeno y azufre. Típicamente, un "heteroarilo" es furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, 1,3,5-triazinilo, benzofurilo, benzisofurilo, benzotienilo, benzisotienilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, benzisotiazolilo, benzoxazolilo, benzisoxazolilo, benzimidazolilo, 2,1,3-benzoxadiazol, quinolinilo, isoquinolinilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, naftiridinilo, benzotriazinilo, purinilo, pteridinilo o indolizínilo; opcionalmente presente, cuando es químicamente posible, como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.
- El término "heterociclilo" tal como se usa en la presente, excepto en donde explícitamente se indique de otra forma, significa un anillo orgánico monocíclico de 4, 5, 6 o 7 (en particular, 5, 6 o 7) miembros o un sistema de anillos orgánicos bicíclicos fusionados de 8, 9, 10 o 11 (en particular, 8, 9 o 10) miembros, que es totalmente saturado y que tiene uno o dos (preferiblemente uno) heteroátomos en el anillo que se seleccionan independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno. Cuando el heterociclilo tiene dos heteroátomos en el anillo, preferiblemente, los dos heteroátomos en el anillo se separan mediante al menos dos átomos de carbono en el anillo. Preferiblemente, el heterociclilo está unido a un átomo de carbono en el anillo dentro del heterociclilo. En particular, el heterociclilo puede ser tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiofenilo, 1,4-dioxanilo, 1,4-ditianilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, pirrolidinilo, piperidinilo o piperazinilo; más particularmente tetrahidrofuranilo (por ejemplo tetrahidrofuran-2-ilo o particularmente tetrahidrofuran-3-ilo), tetrahidropiranilo (por ejemplo tetrahidropiran-2-ilo, tetrahidropiran-3-ilo o particularmente tetrahidropiran-4-ilo), morfolinilo, pirrolidinilo (por ejemplo pirrolidin-2-ilo o particularmente pirrolidin-3-ilo), piperidinilo (por ejemplo piperidin-2-ilo, piperidin-3-ilo o particularmente piperidin-4-ilo) o piperazinilo. En una realización particular, el heterociclilo, cuando opcionalmente sustituido, está opcionalmente sustituido por 1 o 2 (por ejemplo 1) sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ (por ejemplo alquiloC₁-

C₂), fluoroalquiloC₁-C₂ o oxo (=O), y/o está opcionalmente sustituido por un alquiloC₁-C₃ (por ejemplo alquiloC₁-C₂), fluoroalquiloC₁-C₂ o alcoxiC₁-C₃ (por ejemplo alquiloC₁-C₂ o fluoroalquiloC₁-C₂) sustituyente en un nitrógeno en el anillo si está presente, y/o está opcionalmente sustituido por uno o dos oxo (=O) sustituyentes en un azufre en el anillo si está presente.

- 5 Preferiblemente, un cicloalquilo es ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. (Cicloalquil)alquilo es preferiblemente (cicloalquil)metilo tal como (cicloalquilC₃-C₆)metilo en particular, ciclopropilmetilo. Preferiblemente, cicloalquenilo es ciclopentenilo o ciclohexenilo.

La invención también se relaciona con las sales agrícolamente aceptables que los compuestos de fórmula I son capaces de formar con bases de metal de transición, metal alcalino y metal alcalinotérreo, aminas, bases de amonio cuaternario o bases de sulfonio terciarias.

Entre los formadores de sales de metal de transición, metal alcalino y metal alcalinotérreo, merecen una mención especial los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio y preferiblemente los hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de sodio y potasio. Por lo tanto, en una realización particular de la invención, G es un metal agrícolamente aceptable tal como cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio o calcio (más particularmente un metal alcalino o metal alcalinotérreo agrícolamente aceptable).

Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sal de amonio incluyen amoniaco así como alquilC₁-C₁₈aminas, hidroxialquilC₁-C₄aminas y alcoxialquilC₂-C₄aminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de butilamina, *n*-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octil-amina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metil-nonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptil-amina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, di-isopropilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, di-isoamilamina, dihexil-amina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, isopropanolamina, *N,N*-dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enil-amina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enil-amina, propilenodiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, tri-isopropilamina, tri-*n*-butilamina, tri-isobutilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenileno-diaminas, benzidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas; pero especialmente trietilamina, isopropilamina y diisopropilamina. Por lo tanto, en una realización particular de la invención, G es un grupo amonio agrícolamente aceptable, en donde el compuesto de fórmula (I) es una sal de amonio formada a partir de: amoniaco, una alquilC₁-C₁₈amina, una hidroxialquil C₁-C₄amina o una alcoxi alquilC₂-C₄-amina primaria, secundaria o terciaria.

Las bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sal corresponden, por ejemplo, a la fórmula [N(R^{aa}R^{bb}R^{cc}R^{dd})]OH, en donde R^{aa}, R^{bb}, R^{cc} y R^{dd} son cada uno, independientemente de los otros, hidrógeno o alquiloC₁-C₄. Pueden obtenerse otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio de aniones. Por lo tanto, en una realización particular de la invención, G es un grupo amonio agrícolamente aceptable, en donde el compuesto de fórmula (I) es una sal formada a partir de una base de amonio cuaternario de fórmula [N(R^{aa}R^{bb}R^{cc}R^{dd})]OH, en donde R^{aa}, R^{bb}, R^{cc} y R^{dd} son cada uno, independientemente de los otros, hidrógeno o alquiloC₁-C₄.

Las bases de sulfonio terciarias adecuadas para la formación de sal corresponden, por ejemplo, a la fórmula [SR^{ee}R^{ff}R^{gg}]]OH, en donde R^{ee}, R^{ff} y R^{gg} son cada uno, independientemente de los otros, alquiloC₁-C₄. Se prefiere especialmente hidróxido de trimetilsulfonio. Las bases de sulfonio adecuadas pueden obtenerse de la reacción de tioéteres, en particular, dialquilsulfuros, con alquilhaluros, con posterior conversión en una base adecuada, por ejemplo un hidróxido, mediante reacciones de intercambio de aniones. Por lo tanto, en una realización particular de la invención, G es un grupo sulfonio agrícolamente aceptable, en donde el compuesto de fórmula (I) es una sal formada a partir de una base de sulfonio terciaria de fórmula [SR^{ee}R^{ff}R^{gg}]]OH, en donde R^{ee}, R^{ff} y R^{gg} son cada uno, independientemente de los otros, alquiloC₁-C₄.

Debe comprenderse que en aquellos compuestos de fórmula I, en donde G es un grupo de metal amonio o sulfonio como se menciona anteriormente y como tal representa un catión, la correspondiente carga negativa en su mayor parte se deslocaliza en toda la unidad O-C=C-C=O en la fórmula (I).

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos que pueden formarse durante la formación de sal.

Cuando G es -C(X^a)-R^a,-C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g,-CH₂-X^f-R^h; o fenil-CH₂- o fenil-CH(alquiloC₁-C₂)- (en cada uno de los cuales el fenilo está opcionalmente sustituido), o heteroaril-CH₂- o heteroaril-CH(alquiloC₁-C₂)- (en cada uno de los cuales el heteroarilo está opcionalmente sustituido), o fenil-C(O)-CH₂- (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido); o alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH₂-, alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH=CH-, alquen-1-ilC₂-C₇-CH₂-, alquen-1-ilC₂-C₇-CH(alquiloC₁-C₂)-, fluoroalquen-1-ilC₂-C₄-CH₂-, alquin-1-ilC₂-C₇-CH₂- o alquin-1-ilC₂-C₇-CH(alquiloC₁-C₂)-; generalmente estos grupos G son grupos protectores (es decir, grupos salientes o eliminables)

que generalmente se seleccionan para permitir su eliminación, normalmente mediante uno o una combinación de procesos bioquímicos, químicos o físicos para proporcionar el compuesto de fórmula (I) correspondiente donde G es H, antes, durante o después (preferiblemente durante o después, más preferiblemente, después) de la aplicación del compuesto de fórmula (I) en el área tratada (por ejemplo, campo) o en las plantas. Ejemplos de estos procesos incluyen escisión enzimática u otra escisión en/sobre la planta (por ejemplo, escisión de restos de éster y/o carbonato), hidrólisis química y/o fotólisis. Algunos compuestos que tienen dichos grupos G ocasionalmente ofrecen ciertas ventajas o diferentes propiedades técnicas, tales como una penetración mejor y/o más consistente y/o diferente de la cutícula de las plantas tratadas, mejor y/o diferente tolerancia de ciertos cultivos, mejor y/o diferente compatibilidad o estabilidad en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, protectores herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas o menos y/o diferentes propiedades de lixiviación en los suelos.

Los valores preferidos, adecuados y/o particulares de los sustituyentes u otras características del compuesto de fórmula (I), en particular, G, X, R¹, R², R^{2A}, R^{2B}, R^{2C}, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, R^h, X^a, X^b, X^c, X^d, X^e, X^f, Q, Het, X¹, n₁, n₂ y/o n₃ se describen más adelante (y/o generalmente en la presente) y pueden tomarse solos o junto con una o más de cualquier otra característica preferida, adecuada y/o particular en cualquier combinación de las mismas. En este párrafo, "preferido" comprende más preferido, incluso o aún más preferido, particularmente o altamente preferido, el más preferido y todas las expresiones similares.

En una realización particular, G es hidrógeno; un metal agrícola aceptable (por ejemplo un metal alcalino o metal alcalinotérreo agrícola aceptable, por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio o calcio), o un grupo sulfonio o amonio agrícola aceptable; o G es -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b o -SO₂-R^e, en donde X^a, R^a, X^b, X^c, R^b y R^e son tal como se definen en la presente.

En una realización preferida, G es hidrógeno; un metal agrícola aceptable (por ejemplo un metal alcalino o metal alcalinotérreo agrícola aceptable, por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio o calcio), o un grupo sulfonio o amonio agrícola aceptable; o G es -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b, en donde X^a, R^a, X^b, X^c y R^b son tal como se definen en la presente.

En una realización particular, G es un grupo -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b, en donde X^a, R^a, X^b, X^c y R^b son tal como se definen en la presente.

Preferiblemente, X^a, X^b, X^c, X^d, X^e y/o X^f son oxígeno. De forma alternativa, preferiblemente, X^c es azufre.

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

Preferiblemente, R^a es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo alquilC₁-C₆), alquenoC₂-C₆ (por ejemplo alquenoC₂-C₄), C₂-C₆alquino (por ejemplo alquinoC₂-C₄), cicloalquiloC₃-C₆ o alcoxiC₁-C₄alquiloC₁-C₄. De forma alternativa, preferiblemente, R^a es cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro.

Preferiblemente, R^b es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo alquilC₁-C₆), alquenoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo alquenoC₂-C₃-CH₂-), alquenoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo alquenoC₂-C₃-CH(Me)-), alquinoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo alquinoC₂-C₃-CH₂-), alquinoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo alquinoC₂-C₃-CH(Me)-), cicloalquiloC₃-C₆ o alcoxiC₁-C₄alquiloC₁-C₄. De forma alternativa, preferiblemente, R^b es cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro.

Preferiblemente, R^e es alquilC₁-C₁₀ (por ejemplo alquiloC₁-C₆ o alquilC₁-C₄) o fluoroalquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo fluoroalquiloC₁-C₃). En particular, R^e es alquilC₁-C₁₀ (por ejemplo alquiloC₁-C₆ o alquilC₁-C₄).

Cuando G es -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b, entonces preferiblemente X^a, X^b y X^c son oxígeno, R^a es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo alquilC₁-C₆), alquenoC₂-C₆ (por ejemplo alquenoC₂-C₄), C₂-C₆alquino (por ejemplo alquinoC₂-C₄), cicloalquiloC₃-C₆ o alcoxiC₁-C₄alquiloC₁-C₄; y R^b es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo alquilC₁-C₆), alquenoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo alquenoC₂-C₃-CH₂-), alquenoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo alquenoC₂-C₃-CH(Me)-), alquinoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo alquinoC₂-C₃-CH₂-), alquinoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo alquinoC₂-C₃-CH(Me)-), cicloalquiloC₃-C₆ o alcoxiC₁-C₄alquiloC₁-C₄.

En una realización preferida, G es hidrógeno, o un metal alcalino o metal alcalinotérreo agrícola aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícola aceptable. Más preferiblemente, G es hidrógeno, o un metal alcalino o metal alcalinotérreo agrícola aceptable.

En una realización preferida, G es hidrógeno, -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b.

Incluso más preferiblemente G es hidrógeno.

En una realización particular de la invención, X es cloro.

Sin embargo, en la presente invención, incluso más preferiblemente, X es metilo.

En una realización preferida de la invención, R¹ es cloro.

Sin embargo, en la presente invención, incluso más preferiblemente, R¹ es metilo.

Por lo tanto, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, incluso más preferiblemente, X es metilo y R¹ es metilo.

- 5 En una realización alternativa, también muy preferida, de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), X es metilo y R¹ es cloro.

En otra realización preferida alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), X es cloro y R¹ es metilo.

- 10 En una realización particular alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), X es cloro y R¹ es cloro.

En la invención, R² es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, alcoxiC₁-C₃ (por ejemplo metoxi, etoxi, *n*-propoxi o isopropoxi), fluoroalcoxiC₁-C₂ (por ejemplo fluoroalcoxiC₁ tal como difluorometoxi o trifluorometoxi; o por ejemplo CF₃CH₂O-), alcoxiC₁-C₂-alcoxiC₁-C₃- o fluoroalcoxiC₁-alcoxiC₁-C₃-.

Preferiblemente, cuando R² es alcoxiC₁-C₂-alcoxiC₁-C₃- o fluoroalcoxiC₁-alcoxiC₁-C₃-, entonces R² es

- 15 R^{2A}O-CH(R^{2B})-CH(R^{2C})-O-;

en donde R^{2A} es alquiloC₁-C₂ (en particular, metilo) o fluoroalquiloC₁; y

R^{2B} y R^{2C} son independientemente hidrógeno o metilo, siempre que uno o ambos de R^{2B} y R^{2C} sean hidrógeno.

Preferiblemente, R^{2A} es metilo o fluoroalquiloC₁, más preferiblemente metilo.

Preferiblemente, R^{2B} y R^{2C} son hidrógeno.

- 20 Más preferiblemente, cuando R² es C₁-C₂alcoxi-alcoxiC₁-C₃- o fluoroalcoxiC₁-alcoxiC₁-C₃- (en particular, cuando R² es R^{2A}O-CH(R^{2B})-CH(R^{2C})-O-), entonces R² es MeO-CH₂-CH₂-O-.

Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi o fluorometoxi (es decir fluoroalcoxiC₁). De forma alternativa, preferiblemente, R² es MeO-CH₂-CH₂-O-.

- 25 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi o fluorometoxi (es decir fluoroalcoxiC₁). De forma alternativa, preferiblemente, R² es MeO-CH₂-CH₂-O-.

De forma alternativa o adicionalmente, preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es hidrógeno, metilo, etilo, etinilo, cloro, metoxi o fluorometoxi (es decir fluoroalcoxiC₁, por ejemplo monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi). De forma alternativa, preferiblemente, R² es etoxi o MeO-CH₂-CH₂-O-.

- 30 Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² no es hidrógeno.

Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es metilo, etilo, etinilo, cloro, metoxi o fluorometoxi (es decir fluoroalcoxiC₁, por ejemplo monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi). De forma alternativa, más preferiblemente, R² es etoxi o MeO-CH₂-CH₂-O-, preferiblemente etoxi.

- 35 Aún más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es metilo, etinilo, cloro o metoxi. De forma alternativa, aún más preferiblemente, R² es etoxi.

Aún más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es metilo, cloro o metoxi. De forma alternativa, aún más preferiblemente, R² es etoxi.

- 40 Incluso más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es metilo o metoxi.

Incluso más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es metilo.

Por lo tanto, más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención:

R¹ es metilo y

R² es metilo, etilo, etinilo, cloro, metoxi o fluorometoxi; aún más preferiblemente metilo, cloro o metoxi; incluso más preferiblemente metilo o metoxi; incluso más preferiblemente metilo.

En una realización más preferida alternativa, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención:

R¹ es cloro y

- 5 R² es etilo, etinilo, cloro, metoxi o fluorometoxi; aún más preferiblemente cloro o metoxi; incluso más preferiblemente metoxi.

En otra realización más preferida alternativa, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención:

R¹ es cloro y

R² es etoxi o MeO-CH₂-CH₂-O-, aún más preferiblemente etoxi.

- 10 En una realización muy preferida de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es metilo, R² es metilo y X es metilo o cloro (incluso más preferiblemente metilo).

En una realización muy preferida alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es metilo, R² es cloro y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).

- 15 En una realización preferida alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es metilo, R² es etinilo y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).

En una realización preferida alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es metilo, R² es metoxi y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).

En una realización particular alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es metilo, R² es hidrógeno y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).

- 20 En una realización muy preferida alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es cloro, R² es metoxi y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).

En una realización muy preferida alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es cloro, R² es cloro y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).

- 25 En una realización particular alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es cloro, R² es hidrógeno y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).

En una realización muy preferida alternativa de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R¹ es cloro, R² es etoxi y X es metilo o cloro (preferiblemente metilo).

Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando R⁴ y R⁵ se toman juntos, entonces R⁴ y R⁵ tomados juntos son -(CH₂)_{n4}- o -(CH₂)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH₂)_{n6}-.

- 30 Preferiblemente, R^{7a} es alquiloC₁-C₂; y R^{7b} es hidrógeno o alquiloC₁-C₂.

Preferiblemente, n₄ es 2 o 3.

Preferiblemente, n₅ y n₆ son independientemente 0, 1 o 2 siempre que n₅ + n₆ sea 1 o 2.

Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando R⁴ y R⁵ se toman juntos (que es preferible), entonces R⁴ y R⁵ tomados juntos son -(CH₂)_{n4}- o -(CH₂)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH₂)_{n6}-;

- 35 en donde R^{7a} es alquiloC₁-C₂; R^{7b} es hidrógeno o alquiloC₁-C₂;

n₄ es 1, 2 o 3 (preferiblemente 2 o 3); y

n₅ y n₆ son independientemente 0, 1 o 2 siempre que n₅ + n₆ sea 0, 1 o 2 (preferiblemente 1 o 2).

- 40 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R³, R⁴, R⁵ y/o R⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquiloC₁-C₄ (por ejemplo alquiloC₁-C₂), alquiloC₂-C₄ (en particular, alquiloC₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etinil-CH₂-), alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃, alquiloC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃, alquiloC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃, alquiloC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃; cicloalquiloC₃-C₄ (en particular, ciclopropilo); o un heterociclo insustituido de 4, 5 o 6 (por ejemplo 4 o 5) miembros monocíclico que tiene un heteroátomo en el anillo seleccionado independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno y unido a un átomo de carbono en el anillo dentro del heterociclo (en particular, tetrahidrofurano tal como tetrahidrofurano-3-ilo, o tetrahidropirano tal como tetrahidropirano-4-ilo);
- 45

siempre que no más de uno (en particular, ninguno) de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 sea alqueno, alquino, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfonilalquilo, cicloalquilo o heterociclilo;

o R^3 y R^4 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^5 y R^6 son tal como se definen en la presente (por ejemplo anteriormente en la presente), o R^5 y R^6 tomados juntos son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^3 y R^4 son tal como se definen en la presente (por ejemplo anteriormente en la presente);

en donde X^1 es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₂), N(alcoxiC₁-C₂), C(H)(alquiloC₁-C₂), C(alquiloC₁-C₂)₂ o C(H)(alcoxiC₁-C₂);

$n1$ es 4 o 5; y

$n2$ y $n3$ son independientemente 1, 2 o 3 siempre que $n2 + n3$ es 3 o 4;

10 y/o R^4 y R^5 tomados juntos son $-(CH_2)_{n4}-$ o $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$;

en donde R^{7a} es alquiloC₁-C₂; R^{7b} es hidrógeno o alquiloC₁-C₂;

$n4$ es 1, 2 o 3 (en particular, 2 o 3); y

$n5$ y $n6$ son independientemente 0, 1 o 2 siempre que $n5 + n6$ sea 0, 1 o 2 (en particular, 1 o 2).

15 Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^3 , R^4 , R^5 y/o R^6 , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquiloC₁-C₄ (por ejemplo alquiloC₁-C₂), alquinoC₂-C₄ (en particular, alquinoC₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etinil-CH₂-), alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃ (en particular, alcoxiC₁-C₂alquiloC₁-C₂), alquilC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃ (en particular, alquilC₁-C₂tioalquiloC₁-C₂), alquilC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃ (en particular, alquiloC₁-C₂sulfonilalquiloC₁-C₂), alquilC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃ (en particular, alquiloC₁-C₂sulfonilalquiloC₁-C₂); cicloalquiloC₃-C₄ (en particular, ciclopropilo); o un heterociclilo insustituido de 4, 5 o 6 (por ejemplo 4 o 5) miembros monocíclico que tiene un heteroátomo en el anillo seleccionado independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno y unido a un átomo de carbono en el anillo dentro del heterociclilo (en particular, tetrahidrofurano tal como tetrahidrofurano-3-ilo, o tetrahidropirano tal como tetrahidropirano-4-ilo);

siempre que no más de uno (en particular, ninguno) de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 sea alqueno, alquino, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfonilalquilo, cicloalquilo o heterociclilo;

25 y/o R^4 y R^5 tomados juntos son $-(CH_2)_{n4}-$ o $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$;

en donde R^{7a} es alquiloC₁-C₂; R^{7b} es hidrógeno o alquiloC₁-C₂;

$n4$ es 2 o 3; y

$n5$ y $n6$ son independientemente 0, 1 o 2 siempre que $n5 + n6$ sea 1 o 2.

30 Aún más preferiblemente, R^3 , R^4 , R^5 y/o R^6 , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquiloC₁-C₃ (en particular, alquiloC₁-C₂ tal como metilo) o alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃ (en particular, alcoxiC₁-C₂alquiloC₁-C₂); siempre que no más de uno (en particular, ninguno) de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 sea alcoxialquilo;

y/o R^4 y R^5 tomados juntos son $-(CH_2)_{n4}-$ o $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$;

en donde R^{7a} es alquiloC₁-C₂; R^{7b} es hidrógeno o alquiloC₁-C₂;

$n4$ es 2 o 3; y

35 $n5$ y $n6$ son independientemente 0, 1 o 2 siempre que $n5 + n6$ sea 1 o 2.

Aún más preferiblemente, R^3 , R^4 , R^5 y/o R^6 , independientemente entre sí, son hidrógeno o alquiloC₁-C₂ (preferiblemente hidrógeno o metilo); y/o R^4 y R^5 tomados juntos son $-(CH_2)_{n4}-$ en donde $n4$ es 2 o 3.

Incluso más preferiblemente (especialmente cuando Y es CR⁸R⁹ o -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-), R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son hidrógeno; o R^4 y R^5 tomados juntos son $-(CH_2)_{n4}-$ en donde $n4$ es 2 o 3 y R^3 y R^6 son hidrógeno.

40 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, al menos uno (más preferiblemente 2, 3 o 4, aún más preferiblemente 3 o 4, incluso más preferiblemente los cuatro) de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , independientemente entre sí, son hidrógeno o alquiloC₁-C₄ (por ejemplo H o alquiloC₁-C₃, o H o alquiloC₁-C₂);

o R^4 y R^5 se toman juntos como se describe en la presente.

45 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Y es O, S, S(O), S(O)₂, C(O), CR⁸R⁹ o -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-.

Más preferiblemente, Y es O, C(O), CR⁸R⁹ o -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-.

Aún más preferiblemente, Y es O o CR⁸R⁹, en particular, O o CH₂.

Incluso más preferiblemente, Y es CR⁸R⁹, en particular, CH₂.

- 5 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, en R⁸ y R⁹, uno o ambos de R⁸ y R⁹ es o son hidrógeno; o R⁸ y R⁹ tomados juntos son -(CH₂)_{n7}- o preferiblemente, -(CH₂)_{n8}-X²-(CH₂)_{n9}-. En esta realización, preferiblemente, Y es CR⁸R⁹ y/o, preferiblemente, X² es O.

En una realización particular, R⁸ y R⁹ se toman juntos y son -(CH₂)_{n7}- o preferiblemente -(CH₂)_{n8}-X²-(CH₂)_{n9}-. En esta realización, preferiblemente, Y es CR⁸R⁹ y/o, preferiblemente, X² es O.

- 10 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, X² es O, S, S(O), S(O)₂, C(H)(alquiloC₁-C₃), C(alquiloC₁-C₂)₂ o C(H)(alcoxiC₁-C₃). Incluso más preferiblemente, X² es O.

Preferiblemente, n7 es 2, 3, 4 o 5, más preferiblemente 4 o 5.

Preferiblemente, n8 y n9 son independientemente 1, 2 o 3 siempre que n8 + n9 sea 2, 3 o 4.

Preferiblemente, n8 + n9 es 3 o 4. Incluso más preferiblemente, n8 es 2 y n9 es 2 (en cuyo caso, preferiblemente, X² es O).

- 15 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R⁸ y R⁹ son, independientemente entre sí:

hidrógeno, alquiloC₁-C₄ (en particular, alquiloC₁-C₂), alquenoilC₂-C₃-CH₂- (en particular, etenil-CH₂-), alquinoilC₂-C₃-CH₂- (en particular, etinil-CH₂-), fluoroalquiloC₁-C₂ (en particular, fluoroalquiloC₁), alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃alquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃ o alquilC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃;

- 20 cicloalquiloC₃-C₆ o cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por uno o dos sustituyentes que son independientemente alquiloC₁-C₃ (en particular, metilo o etilo) o fluoroalquiloC₁-C₂; y en el cual un resto CH₂ del anillo de un cicloalquiloC₄-C₆ está opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂);

- 25 cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por un sustituyente que es alcoxiC₁-C₃ (en particular, alcoxiC₁-C₂) y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente que es alquiloC₁-C₂ (en particular, metilo);

- 30 cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- (en particular, cicloalquilC₃-C₆metil-) o cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- (en particular, cicloalquilC₃-C₆metil-) sustituido por uno o dos sustituyentes en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ o fluoroalquiloC₁-C₂; y en el cual un resto CH₂ del anillo de un cicloalquilC₄-C₆alquiloC₁-C₂- (en particular, cicloalquilC₄-C₆metil-) está opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₂), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂);

cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- (en particular, cicloalquilC₃-C₆metil-) sustituido por un sustituyente en el anillo que es alcoxiC₁-C₃ (en particular, alcoxiC₁-C₂) y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente en el anillo que es alquiloC₁-C₂ (en particular, metilo); o

- 35 Het o Het-CH₂-, en donde Het es un heteroarilo, unido a un carbono en el anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular, 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ (por ejemplo alquiloC₁-C₂), fluoroalquiloC₁-C₂, alquiloC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)-, hidroxi (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenoilC₂-C₃ (por ejemplo etenilo o prop-1-enil), alquinoilC₂-C₃ (por ejemplo etinilo o prop-1-inilo), alcoxiC₁-C₃ (por ejemplo alcoxiC₁-C₂), fluoroalcoxiC₁-C₂, halógeno (por ejemplo flúor o cloro), ciano o nitro, siempre que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en cualquier carbono en el anillo unido directamente a un nitrógeno en el anillo del heteroarilo; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquiloC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂-;

- 45 siempre que no más de uno de R⁸ y R⁹ sea un cicloalquilo opcionalmente sustituido; un cicloalquilo opcionalmente sustituido en el cual un resto CH₂ del anillo se ha reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂); un cicloalquenoil opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo
50 opcionalmente sustituido en el cual un resto CH₂ del anillo se ha reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂); o Het o Het-CH₂-;

o R^8 es hidrógeno o alquilo C_1-C_2 (en particular, H o Me) y R^9 es alcoxi C_1-C_2 (en particular, metoxi);

o R^8 y R^9 tomados juntos son $-(CH_2)_{n7}-$ o $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}-$.

En la realización preferida precedente, preferiblemente, Y es CR^8R^9 y/o, preferiblemente, X^2 es O.

Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención:

- 5 R^8 es hidrógeno o alquilo C_1-C_2 (preferiblemente H o Me, más preferiblemente hidrógeno); y
 R^9 es:
 alcoxi C_1-C_2 (en particular, metoxi);
 alquino $C_2-C_3-CH_2-$ (en particular, etinil- CH_2-);
 alcoxi C_1-C_3 alquilo C_1-C_3 ;
- 10 alquil C_1-C_3 tioalquilo C_1-C_3 (preferiblemente alquil C_1-C_2 tio- CH_2CH_2- o más preferiblemente alquil C_1-C_2 tio- $CH(Me)CH_2-$);
 alquil C_1-C_3 sulfinilalquilo C_1-C_3 ;
 alquil C_1-C_3 sulfonilalquilo C_1-C_3 ;
- 15 cicloalquilo C_3-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 sustituido por uno o dos sustituyentes que son independientemente alquilo C_1-C_3 (en particular, metilo o etilo) o fluoroalquilo C_1-C_2 ; y en el cual un resto CH_2 del anillo de un cicloalquilo C_4-C_6 está opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto $S(O)$, $S(O)_2$, NH, N(alquilo C_1-C_3), N(fluoroalquilo C_1-C_2), N[C(O)alquilo C_1-C_3], N[C(O)fluoroalquilo C_1-C_2] o N(alcoxi C_1-C_2) (o más preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto $S(O)$, $S(O)_2$, NH, N(alquil C_1-C_3) o N(alcoxi C_1-C_2); o aún más preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre);
- 20 cicloalquilo C_3-C_6 sustituido por un sustituyente que es alcoxi C_1-C_3 (en particular, alcoxi C_1-C_2) y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente que es alquilo C_1-C_2 (en particular, metilo);
 cicloalquil C_3-C_6 metilo- o cicloalquil C_3-C_6 metilo- sustituido por uno o dos sustituyentes en el anillo que son independientemente alquilo C_1-C_3 (en particular, alquilo C_1-C_2) o fluoroalquilo C_1-C_2 ; y en el cual un resto CH_2 del anillo de un cicloalquil C_4-C_6 metilo- está opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto $S(O)$, $S(O)_2$, NH, N(alquilo C_1-C_2), N(fluoroalquilo C_1-C_2), N[C(O)alquilo C_1-C_3], N[C(O)fluoroalquilo C_1-C_2] o N(alcoxi C_1-C_2) (o más preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto N[C(O)alquilo C_1-C_3] o N[C(O)fluoroalquilo C_1-C_2]);
- 25 cicloalquil C_3-C_6 metilo- sustituido por un sustituyente en el anillo que es alcoxi C_1-C_3 (en particular, alcoxi C_1-C_2) y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente en el anillo que es alquilo C_1-C_2 (en particular, metilo); o
- 30 Het o Het- CH_2- , en donde Het es un heteroarilo, unido a un carbono en el anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular, 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquilo C_1-C_3 (en particular, alquilo C_1-C_2), fluoroalquilo C_1-C_2 (en particular, fluoroalquilo C_1), alquilo $C_1-C_3-C(O)-$, fluoroalquilo $C_1-C_2-C(O)-$, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alqueno C_2-C_3 (en particular, etenilo o prop-1-enil), alquino C_2-C_3 (en particular, etinilo o prop-1-inilo), alcoxi C_1-C_3 (en particular, alcoxi C_1-C_2), fluoroalcoxi C_1-C_2 (en particular, fluoroalcoxi C_1), halógeno (en particular, flúor o cloro), ciano o nitro, siempre que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en cualquier carbono en el anillo unido directamente a un nitrógeno en el anillo del heteroarilo; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo $C=N$, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo $C=N$ por un sustituyente alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alquilo $C_1-C_3-C(O)-$, fluoroalquilo $C_1-C_2-C(O)-$ o alquilo $C_1-C_2-S(O)_2-$;
- 40 o R^8 y R^9 tomados juntos son $-(CH_2)_{n7}-$ o $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}-$.

En la realización más preferida precedente, preferiblemente, Y es CR^8R^9 y/o, preferiblemente, X^2 es O.

Aún más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención:

R^8 es hidrógeno o alquilo C_1-C_2 (preferiblemente H o Me, más preferiblemente hidrógeno); y

45 R^9 es:

alquil C_1-C_3 tioalquilo C_1-C_3 (preferiblemente alquil C_1-C_2 tio- CH_2CH_2- o más preferiblemente alquil C_1-C_2 tio- $CH(Me)CH_2-$);

cicloalquiloC₃-C₆ o cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por uno o dos sustituyentes que son independientemente alquiloC₁-C₃ (en particular, metilo o etilo) o fluoroalquiloC₁-C₂; y en el cual un resto CH₂ del anillo de un cicloalquiloC₄-C₆ se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂) (o preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃) o N(alcoxiC₁-C₂); o más preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre);

cicloalquilC₃-C₆metilo- o cicloalquilC₃-C₆metilo- sustituido por uno o dos sustituyentes en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ (en particular, alquiloC₁-C₂) o fluoroalquiloC₁-C₂; y en el cual un resto CH₂ del anillo de un cicloalquilC₄-C₆metilo- se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₂), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂)(o preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto N[C(O)alquiloC₁-C₃] o N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂]); o

Het o Het-CH₂-, en donde Het es un heteroarilo, unido a un carbono en el anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular, 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ (en particular, alquiloC₁-C₂), fluoroalquiloC₁-C₂ (en particular, fluoroalquiloC₁), alquiloC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)-, hidroxilo (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenoC₂-C₃ (en particular, etenilo o prop-1-enil), alquinoC₂-C₃ (en particular, etinilo o prop-1-inilo), alcoxiC₁-C₃ (en particular, alcoxiC₁-C₂), fluoroalcoxiC₁-C₂ (en particular, fluoroalcoxiC₁), halógeno (en particular, flúor o cloro), ciano o nitro, siempre que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en cualquier carbono en el anillo unido directamente a un nitrógeno en el anillo del heteroarilo; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquiloC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂-;

o R⁸ y R⁹ tomados juntos son -(CH₂)_{n7}- o -(CH₂)_{n8}-X²-(CH₂)_{n9}-.

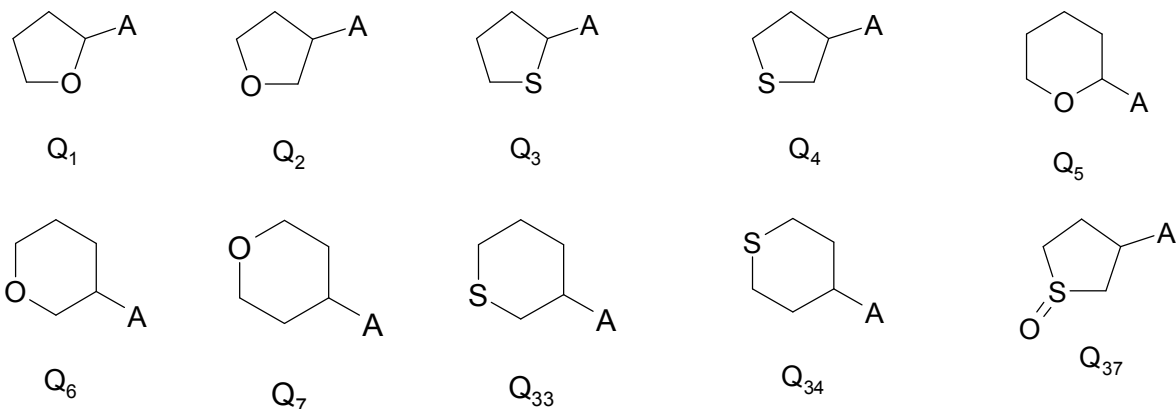
En la realización aún más preferida precedente, Y es CR⁸R⁹ y/o, preferiblemente, X² es O.

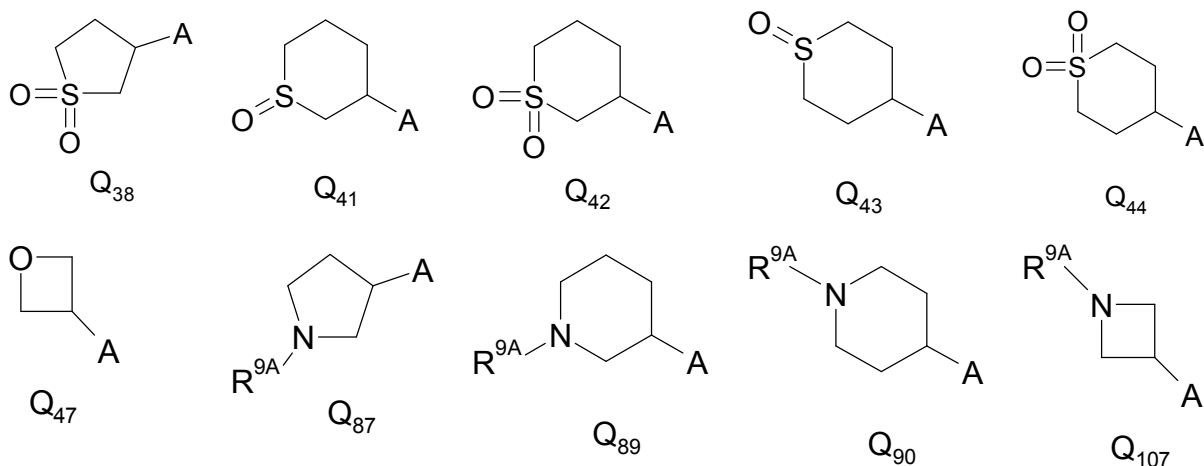
En una realización preferida (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R⁸ y R⁹ son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquiloC₁-C₃ (preferiblemente hidrógeno o alquiloC₁-C₂, tal como hidrógeno o metilo). En esta realización, preferiblemente, Y es CR⁸R⁹.

En otra realización preferible (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R⁸ es hidrógeno y R⁹ es alquiloC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃. En esta realización, R⁹ preferiblemente es alquiloC₁-C₂tio-CH₂CH₂- o más preferiblemente es alquiloC₁-C₂tio-CH(Me)CH₂-. En esta realización, preferiblemente, Y es CR⁸R⁹.

En otra realización preferible (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R⁸ es hidrógeno y R⁹ es cicloalquilC₄-C₆metilo- o cicloalquilC₄-C₆metilo- sustituido por uno o dos sustituyentes en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ (en particular, alquiloC₁-C₂) o fluoroalquiloC₁-C₂ y en el cual un resto CH₂ del anillo se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₂), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂)(o más preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto N[C(O)alquiloC₁-C₃] o N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂]). En esta realización, preferiblemente, Y es CR⁸R⁹.

En esta realización preferible, entonces más preferiblemente R⁸ es hidrógeno y R⁹ es un heterociclil-metilo-, en donde el heterociclilo es Q, en donde Q es una de las siguientes sub-fórmulas Q₁, Q₂, Q₃, Q₄, Q₅, Q₆, Q₇, Q₃₃, Q₃₄, Q₃₇, Q₃₈, Q₄₁, Q₄₂, Q₄₃, Q₄₄, Q₄₇, Q₈₇, Q₈₉, Q₉₀ o Q₁₀₇ :





en donde:

A es la posición de unión al resto metilo; y

R^{9A} es hidrógeno, alquilo C_{1-2} (por ejemplo metilo), fluoroalquilo C_{1-2} (por ejemplo fluoroalquilo C_1), $-C(O)$ alquilo C_{1-3} (por ejemplo $-C(O)$ metilo), $-C(O)$ fluoroalquilo C_{1-2} (por ejemplo $-C(O)$ fluoroalquilo C_1) o alcoxi C_{1-2} .

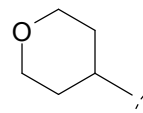
- 5 Más preferiblemente, Q es una de las sub-fórmulas Q_1 , Q_2 , Q_4 , Q_6 , Q_7 , Q_{33} , Q_{34} , Q_{41} , Q_{42} , Q_{43} , Q_{44} , Q_{87} , Q_{89} o Q_{90} . Aún más preferiblemente, Q es una de las sub-fórmulas Q_2 , Q_6 , Q_7 , Q_{33} , Q_{34} , Q_{41} , Q_{42} , Q_{43} , Q_{44} , Q_{87} , Q_{89}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

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

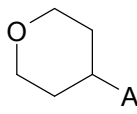
Incluso más preferiblemente, Q es sub-fórmula Q_7 .

- 10 Preferiblemente, R^{9A} es $-C(O)$ alquilo C_{1-3} (por ejemplo $-C(O)$ metilo) o $-C(O)$ fluoroalquilo C_{1-2} (por ejemplo $-C(O)$ fluoroalquilo C_1).

En una realización preferida de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o



realizaciones de la invención), R^8 es hidrógeno y R^9 es tetrahydro-2H-piran-4-ilo () o (tetrahydro-2H-piran-4-il)-metilo-. En esta realización, preferiblemente, Y es CR^8R^9 . Cuando R^9 es (tetrahydro-2H-piran-4-il)-metilo-,



- 15 entonces R^9 es Q_7 -metilo- en donde Q_7 es en donde A es la posición de unión al resto metilo.

En otra realización preferible (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R^8 es hidrógeno y R^9 es Het o Het- CH_2 - tal como se define en la presente. En esta realización, más preferiblemente, R^8 es hidrógeno y R^9 es Het tal como se define en la presente. En esta realización, preferiblemente, Y es CR^8R^9 .

- 20 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo (en particular, monocíclico heteroarilo), unido a un carbono en el anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular, 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquilo C_{1-2} , fluoroalquilo C_1 , alquilo C_{1-2} - $C(O)$ -, fluoroalquilo C_1 - $C(O)$ -, hidroxí (incluyendo cualquier tautómero oxo), etinilo, prop-1-ino, alcoxi C_{1-2} , fluoroalcoxi C_1 , flúor, cloro, bromo, ciano o nitro, siempre que cualquier cloro, bromo, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en cualquier carbono en el anillo unido directamente a un nitrógeno en el anillo del heteroarilo;

y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo $C=N$, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo $C=N$ por un sustituyente alquilo C_{1-3} , fluoroalquilo C_1 - C_2 , alquilo C_{1-3} - $C(O)$ -, fluoroalquilo C_1 - C_2 - $C(O)$ - o alquilo C_{1-2} - $S(O)_2$ -.

- 30

- Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo (en particular, heteroarilo monocíclico), unido a un carbono en el anillo, que está opcionalmente sustituido por 1 o 2 (en particular, 1) sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₂ (en particular, metilo), fluoroalquiloC₁ (en particular, CF₃), alquiloC₁-C₂-C(O)- (en particular, Me-C(O)-), C₁fluoroalquil-C(O)-, etinilo, prop-1-inilo, flúor o ciano;
- y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₂ (por ejemplo metilo), fluoroalquiloC₁, metil-C(O)- o fluoroalquiloC₁-C(O)-.
- Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo (en particular, monocíclico heteroarilo), unido a un carbono en el anillo, que está opcionalmente sustituido por 1 o 2 (en particular, 1) sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₂ (en particular, metilo), fluoroalquiloC₁ (en particular, CF₃), flúor o ciano;
- y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente metilo.
- Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo opcionalmente sustituido monocíclico, unido a un carbono en el anillo. Tal como un heteroarilo monocíclico puede ser un heteroarilo de 5 o 6 miembros monocíclico.
- Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono en el anillo, que es:
- piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o incluso más preferiblemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o incluso más preferiblemente pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferiblemente imidazol-2-ilo), pirazinilo, pirimidinilo (preferiblemente pirimidin-4-ilo), piridazinilo (preferiblemente piridazin-3-ilo), triazolilo (por ejemplo 1,2,3-triazolilo), tetrazol-5-ilo, oxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo o oxadiazolilo; opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).
- Aún más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono en el anillo, que es:
- piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o incluso más preferiblemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o incluso más preferiblemente pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferiblemente imidazol-2-ilo), pirazinilo, pirimidinilo (preferiblemente pirimidin-4-ilo), piridazinilo (preferiblemente piridazin-3-ilo), triazolilo (por ejemplo 1,2,3-triazolilo), o tetrazol-5-ilo; opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).
- Aún más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono en el anillo, que es:
- piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o incluso más preferiblemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o incluso más preferiblemente pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferiblemente imidazol-2-ilo), pirazinilo, pirimidinilo (preferiblemente pirimidin-4-ilo), o piridazinilo (preferiblemente piridazin-3-ilo); opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).
- Incluso más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono en el anillo, que es:
- piridin-3-ilo, piridin-2-ilo, o pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o incluso más preferiblemente pirazol-3-ilo); opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).
- Incluso más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono en el anillo, que es: piridin-2-ilo o pirazol-3-ilo; opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).

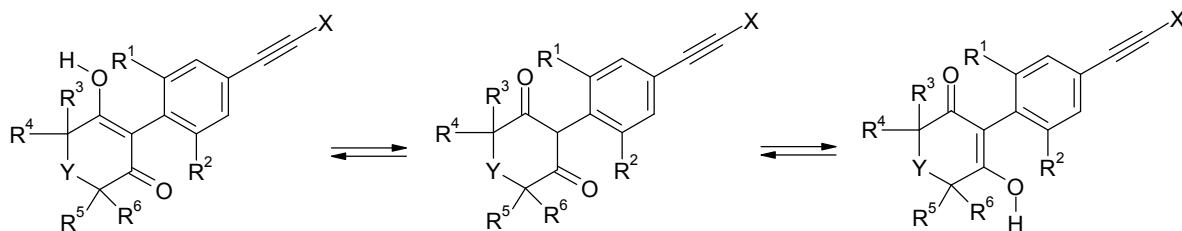
Se prefiere particularmente (por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención) que, en Het, cualquier átomo de carbono del anillo, que esté directamente unido al átomo de carbono del anillo que es el punto de

- unión (por ejemplo o es decir que es el punto de unión con el átomo de carbono central dentro del resto $Y = CR^8R^9$ (para Het), o que es el punto de unión con el resto $-CH_2-$ (para Het- CH_2-), esté insustituido. Por lo tanto, por ejemplo, preferiblemente, cuando Het es un piridin-2-ilo opcionalmente sustituido (opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo), el átomo de carbono del anillo en la posición 3 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está insustituido.
- Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^{10} , R^{11} , R^{12} y/o R^{13} son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1-C_2 (en particular, hidrógeno o metilo).
- Preferiblemente, dos, tres o todos R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son hidrógeno.
- Incluso más preferiblemente, R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son hidrógeno.
- En una realización particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención):
- Y es O o CR^8R^9 (preferiblemente CR^8R^9); y
- R^4 y R^5 se toman juntos y son $-(CH_2)_{n4}-$ o $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$;
- en donde R^{7a} es alquilo C_1-C_2 ; R^{7b} es hidrógeno o alquilo C_1-C_2 ;
- $n4$ es 2 o 3; y
- $n5$ y $n6$ son independientemente 0, 1 o 2 siempre que $n5 + n6$ sea 1 o 2.
- En esta realización particularmente preferible, más preferiblemente, Y es O o CR^8R^9 (preferiblemente CR^8R^9) en donde R^8 y R^9 son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1-C_3 (en particular, este alquilo C_1-C_3 puede ser alquilo C_1-C_2 tal como metilo).
- En esta realización particularmente preferible, aún más preferiblemente Y es O o CH_2 ; o, incluso más preferiblemente, Y es CH_2 .
- En esta realización particularmente preferible, más preferiblemente, R^3 y R^6 , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C_1-C_3 (en particular, alquilo C_1-C_2 tal como metilo) o alcoxi C_1-C_3 alquilo C_1-C_3 (en particular, alcoxi C_1-C_2 alquilo C_1-C_2); siempre que no más de uno (en particular, ninguno) de R^3 y R^6 sea alcoxi alquilo.
- En esta realización particularmente preferible, aún más preferiblemente, R^3 y R^6 , independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C_1-C_2 (preferiblemente hidrógeno o metilo); y R^4 y R^5 tomados juntos son $-(CH_2)_{n4}-$ en donde $n4$ es 2 o 3.
- En una realización particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es un compuesto descrito en cualquiera de las Tablas 1 a 25, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. En una realización alternativa particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es un compuesto descrito en la Tabla 26 o 27, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. Más preferiblemente, (por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es un compuesto descrito en cualquiera de las Tablas 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 o 25 (o de forma alternativa en la Tabla 26 o 27), como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. Aún más preferiblemente (por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es un compuesto descrito en cualquiera de las Tablas 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16 o 25 (o de forma alternativa en la Tabla 26 o 27), como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.
- En una realización más particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14 o A-15, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. En una realización alternativa más particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-16, A-17 o A-18, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. En una realización adicional alternativa más particularmente preferible realización de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es compuesto A-20 (= compuesto 11.10), A-22 (= compuesto 1.10), A-25 (= compuesto 14.23), A-27 (= compuesto 12.02), A-28 (= compuesto 12.10), A-30 (= compuesto 12.15), A-31 (=

compuesto 9.02), A-32 (= compuesto 9.10), A-33 (= compuesto 1.02), A-34 (= compuesto 1.15), A-35 (= compuesto 5.02), A-36 (= compuesto 5.10), A-37 (= compuesto 5.15), A-38 (= compuesto 11.02), A-39 (= compuesto 11.15), A-40 (= compuesto 25.10) o A-41 (= compuesto 14.06), como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. En una realización adicional alternativa más particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-19, A-21, A-23, A-24, A-26, A-29, P-3, P-4, P-5 o P-7, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

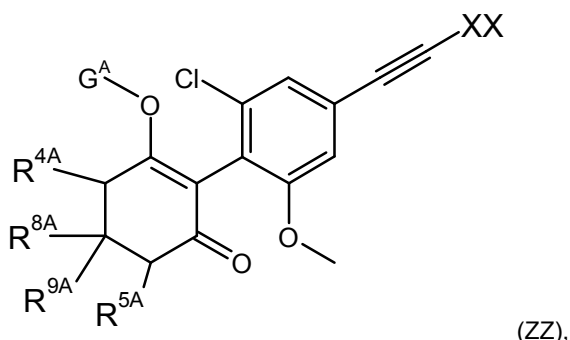
En una realización incluso más particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-2, A-3, A-4, A-5, A-8, A-9, A-10, A-12, A-13, A-14, A-15, A-16, A-17 o A-18, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo; o de forma alternativa es el compuesto A-6, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. En una realización alternativa incluso más particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-20, A-22, A-27, A-28, A-33, A-34, A-35, A-36, A-38, A-39, A-40 o A-41, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. En una realización adicional alternativa incluso más particularmente preferible de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es el compuesto A-19, A-21, A-23, A-24, A-26, P-3, P-5 o P-7, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes G, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸, los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas isoméricas. Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas tautoméricas:



Asimismo, cuando los sustituyentes contienen enlaces dobles, pueden existir isómeros cis y trans. Esta invención cubre todos los isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas las proporciones. Estos isómeros, a su vez, están dentro del alcance de los compuestos reivindicados de la fórmula (I).

Adicionalmente, se divulga un compuesto de fórmula (ZZ):



en donde:

XX es hidrógeno o etilo; y

R^{8A} es hidrógeno y R^{9A} es hidrógeno, metilo, alquil-C₁-C₂tio-CH₂CH₂-, alquil-C₁-C₂tio-CH(Me)CH₂-, tetrahidro-2H-piran-4-ilo, (tetrahidro-2H-piran-4-il)-metilo- o piridin-2-ilo;

o R^{8A} y R^{9A} son metilo;

o R^{8A} y R^{9A} tomados juntos son -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-; y

R^{4A} y R^{5A} son hidrógeno; o R^{4A} y R^{5A} tomados juntos son $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

siempre que cuando R^{4A} y R^{5A} tomados juntos son $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ entonces R^{8A} y R^{9A} son hidrógeno; y

G^A es hidrógeno, un metal agrícolamente aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable; o G es $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{a1}$ o $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}^{b1}$;

- 5 en donde R^{a1} es alquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_4 , alquino C_2-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquil C_3-C_6 -metilo-, alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 , o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, metilo, fluoroalquilo C_1 , metoxi, fluoroalcoxi C_1 , halógeno, ciano o nitro;

- 10 y R^{b1} es alquilo C_1-C_6 , alqueno $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{CH}_2-$, alqueno $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{CH}(\text{Me})-$, alquino $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{CH}_2-$, alquino $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{CH}(\text{Me})-$, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquil C_3-C_6 -metil-, alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 , o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, metilo, fluoroalquilo C_1 , metoxi, fluoroalcoxi C_1 , halógeno, ciano o nitro;

y en donde el compuesto de fórmula (ZZ) está opcionalmente presente (por ejemplo, cuando es químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

Preferiblemente, R^{8A} es hidrógeno y R^{9A} es hidrógeno, alquil C_1-C_2 tio- $\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2-$, (tetrahydro-2H-piran-4-il)-metilo- o piridin-2-ilo;

- 15 o R^{8A} y R^{9A} son metilo;

o R^{8A} y R^{9A} tomados juntos son $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Más preferiblemente, R^{8A} es hidrógeno y R^{9A} es hidrógeno, alquil C_1-C_2 tio- $\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2-$, o piridin-2-ilo;

o R^{8A} y R^{9A} son metilo;

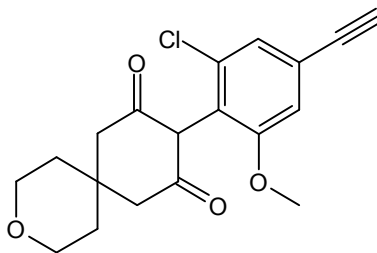
o R^{8A} y R^{9A} tomados juntos son $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

- 20 Incluso más preferiblemente, R^{8A} y R^{9A} son hidrógeno; o R^{8A} y R^{9A} tomados juntos son $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Preferiblemente, R^{a1} es alquilo C_1-C_6 . Preferiblemente, R^{b1} es alquilo C_1-C_6 .

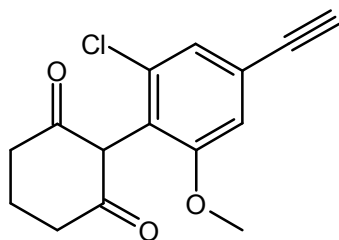
Preferiblemente, G^A es hidrógeno, un metal agrícolamente aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable. Incluso más preferiblemente, G^A es hidrógeno.

En una realización particular, XX es hidrógeno. En una realización particular alternativa, XX es etilo.

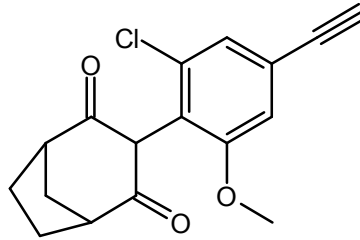


- 25 Preferiblemente, el compuesto de fórmula (ZZ) es

(B-1),

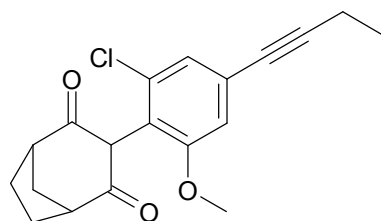


(B-2),



(B-3)

o



(B-4),

opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar un compuesto de fórmula (ZZ), tal como se define en la presente, o una composición herbicida que comprende un compuesto de este tipo, a las plantas o al locus de las mismas.

5 Preferiblemente, las malezas comprenden malezas monocotiledóneas herbáceas. Más preferiblemente las malezas monocotiledóneas herbáceas comprenden malezas monocotiledóneas herbáceas de "estación cálida" (clima cálido), aún más preferiblemente malezas del género *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* y/o *Sorghum*. Preferiblemente, los cultivos de plantas útiles comprenden trigo, cebada, centeno, triticale, caña de azúcar, soja, cacahuete, cultivos de

10 legumbres, algodón, colza, girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha forrajera, patata y/o verduras dicotiledóneas. Típicamente, la tasa de aplicación (típicamente a las malezas y/o a los cultivos de plantas útiles y/o al locus de las mismas) del compuesto de fórmula (ZZ) (que opcionalmente puede ser una sal agroquímicamente aceptable del mismo) será de 1 a 2000 g, en particular de 5 a 1000 g/ha o de 10 a 1000 g/ha o de 10 a 500 g/ha, del compuesto de fórmula (ZZ) (medido como el compuesto exento de sales, es decir, excluyendo el peso de cualquier

15 contraion(es) salino(s) asociado(s)). El compuesto de fórmula (ZZ) se puede aplicar (normalmente a las malezas y/o a los cultivos de plantas útiles y/o al locus del mismo) pre- y/o post-emergencia, pero preferiblemente se aplica post-emergencia.

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

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

Un compuesto de fórmula I, en donde G es:

-C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g, -CH₂-X^f-R^h, o fenil-CH₂- o fenil-CH(alquiloC₁-C₂)- (en cada uno de los cuales el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro), o heteroaril-CH₂- o heteroaril-CH(alquiloC₁-C₂)- (en cada uno de los cuales el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro), o fenil-C(O)-CH₂- (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro); o alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH₂-, alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH=CH-, alquen-1-ilC₂-C₇-CH₂-, alquen-1-ilC₂-C₇-CH(alquiloC₁-C₂)-, fluoroalquen-1-ilC₂-C₄-CH₂-, alquin-1-ilC₂-C₇-CH₂- o alquin-1-ilC₂-C₇-CH(alquiloC₁-C₂)-;

pueden prepararse mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (A), que es un compuesto de fórmula I en donde G es H,

(a) con un reactivo G1-Z, en donde G1-Z es un agente alquilante (en donde G1 es un grupo orgánico de acuerdo con G en el compuesto de fórmula (I) y que está unido mediante un átomo de carbono que no sea carbonilo ni tiocarbonilo) tal como un haluro orgánico (en el cual Z = halógeno tal como cloro, bromo o yodo); en donde el haluro orgánico (por ejemplo cloruro) típicamente puede ser un haluro de alquilo sustituido (por ejemplo cloruro) tal como un éter de clorometil alquiloCl-CH₂-X^f-R^h en donde X^f es oxígeno, un sulfuro de clorometil alquiloCl-CH₂-X^f-R^h en donde X^f es azufre, un haluro de bencilo adecuado opcionalmente sustituido (por ejemplo cloruro) tal como Cl-CH₂-[fenilo opcionalmente sustituido], [fenilo opcionalmente sustituido]-C(O)-CH₂-[halógeno por ejemplo Cl], alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH₂-[halógeno por ejemplo Cl], alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH=CH-[halógeno por ejemplo Cl], un haluro de alquénilo o alquínilo (por ejemplo cloruro) adecuado tal como alquen-1-ilC₂-C₇-CH₂-[halógeno por ejemplo Cl] o alquin-1-ilC₂-C₇-CH₂-[halógeno por ejemplo Cl], u otro haluro orgánico adecuado para preparar un grupo G (o G1) unido a carbono que no es carbonilo ni tiocarbonilo; o

(b) [por ejemplo, para preparar grupos G unidos a carbono carbonilo o carbono tiocarbonilo] con un agente acilante tal como un ácido carboxílico, HO-C(X^a)R^a, en donde X^a es oxígeno, un cloruro de ácido, Cl-C(X^a)R^a, en donde X^a es oxígeno, o un anhídrido de ácido, [R^aC(X^a)]₂O, en donde X^a es oxígeno, o un isocianato, R^cN=C=O, o un cloruro de carbamoilo, Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d (en donde X^d es oxígeno y con la condición de que ninguno de R^c ni R^d sea hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoilo Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d (en donde X^d es azufre y con la condición de que ninguno de R^c ni R^d sea hidrógeno), o un cloroformato, Cl-C(X^b)-X^c-R^b (en donde X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformato Cl-C(X^b)-X^c-R^b (en donde X^b es oxígeno y X^c es azufre), o un cloroditioformato Cl-C(X^b)-X^c-R^b (en donde X^b y X^c son azufre), o un isotiocianato, R^cN=C=S; o

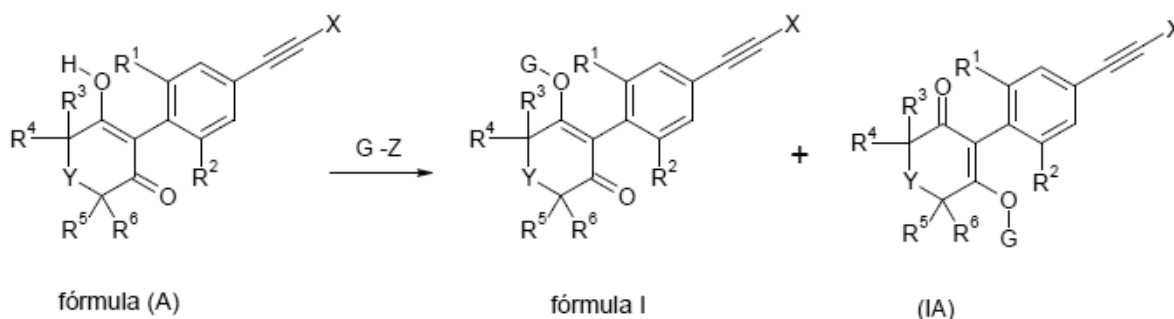
(c) mediante tratamiento secuencial con disulfuro de carbono y un agente alquilante; o

(d) con un agente fosforilante tal como cloruro de fosforilo, Cl-P(X^e)(R^f)-R^g; o

(e) con un agente sulfonilante tal como cloruro de sulfonilo, Cl-SO₂-R^e, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de base.

Cuando los sustituyentes R^4 y R^5 no son iguales a los sustituyentes R^6 y R^7 , estas reacciones pueden producir, además de un compuesto de fórmula I, un segundo compuesto de fórmula (IA).

Esta invención cubre tanto un compuesto de fórmula (I) como un compuesto de fórmula (IA), junto con mezclas de estos compuestos en cualquier relación.



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

La O-acilación de 1,3-dionas cíclicas puede llevarse a cabo por ejemplo mediante procedimientos similares a los descritos, por ejemplo, por R. Haines, US4175135 y por T. Wheeler, US4422870, US4659372 y US4436666. Típicamente las dionas de fórmula (A) pueden tratarse con un agente de acilación preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de una base adecuada y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado. Esta base puede ser inorgánica, tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino, o un hidruro de metal, o una base orgánica tal como una amina terciaria o alcóxido de metal. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, o hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio y bases orgánicas adecuadas incluyen trialkilaminas, tal como trimetilamina y trietilamina, piridinas u otras bases de amina tales como 1,4-diazobis[2.2.2]-octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan para ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahidrofurano y 1,2-dimetoxietano y disolventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo. Ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, pueden utilizarse exitosamente como base y disolvente. En casos en los cuales el agente de acilación es un ácido carboxílico, la acilación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un agente de acoplamiento conocido tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N,N'*-carbodiimidazol y opcionalmente en presencia de una base tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, por W. Zhang y G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe y T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984-6988 y K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vasilikogiannakis, C. Mathison, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(24), 8872-8888.

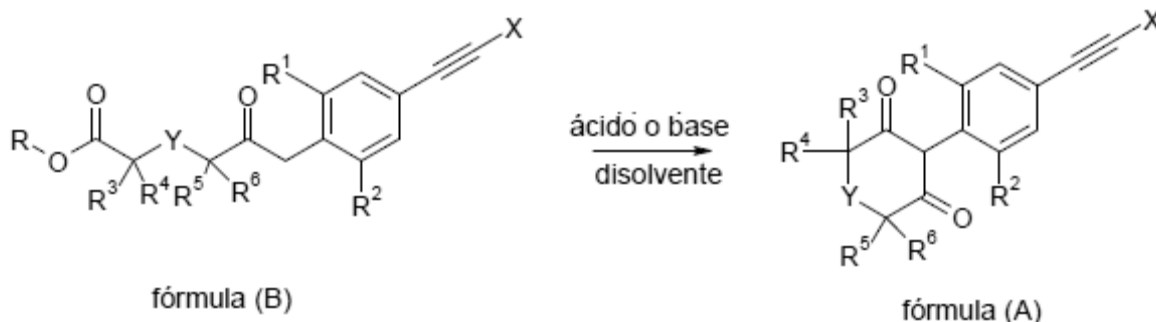
La fosforilación de 1,3-dionas cíclicas puede llevarse a cabo por ejemplo utilizando un haluro de fosforilo o haluro de tiofosforilo y una base por ejemplo mediante procedimientos análogos a los descritos por L. Hodakowski, US4409153.

La sulfonilación de un compuesto de fórmula (A) puede lograrse por ejemplo utilizando un haluro de alquilo o arilo sulfonilo, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de base, por ejemplo mediante el procedimiento de C. Kowalski y K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201.

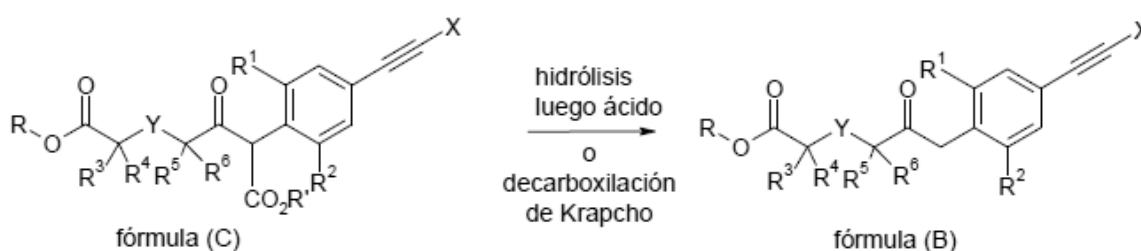
Los compuestos de fórmula (A), en donde Y es S(O) o S(O)₂ pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (A) en donde Y es S mediante oxidación, por ejemplo de acuerdo con un procedimiento análogo al de E. Fehnel y A. Paul, J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 4241-4244.

Un compuesto de fórmula (A), en donde Y es O, S, C(O) o CR⁸R⁹ puede prepararse mediante la ciclización de un compuesto de fórmula (B), preferiblemente en presencia de un ácido o base y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, por ejemplo mediante métodos análogos a los descritos por T. Wheeler, US4209532. Los compuestos de la fórmula (B) han sido diseñados particularmente como intermediarios en la síntesis de los compuestos de la fórmula I. Compuestos de fórmula (B) en donde R es hidrógeno o alquiloC₁-C₄, (especialmente metilo, etilo y terc-butilo) pueden ciclizarse en condiciones ácidas, preferiblemente en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano. Un compuesto de fórmula (B) en donde R es alquilo (preferiblemente metilo o etilo) también puede ciclizarse en condiciones básicas en presencia de al menos un equivalente de una base fuerte en un disolvente tal como tetrahidrofurano, tolueno, dimetilsulfóxido o *N,N*-

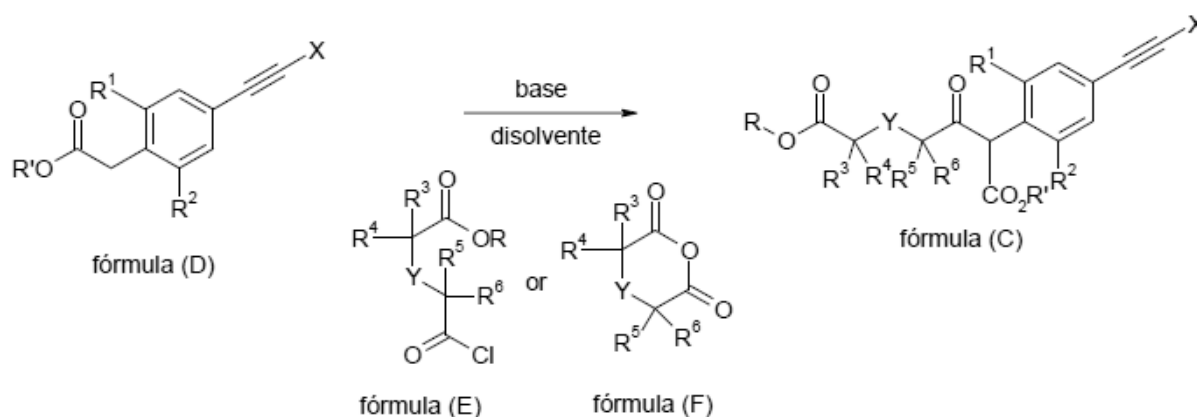
dimetilformamida. Bases adecuadas incluyen terc-butoxido de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida de sodio o hidruro de sodio. Un compuesto de fórmula (B), en donde R es alquilo, puede producirse a partir de un compuesto de fórmula (B), en donde R es H, mediante esterificación en condiciones conocidas (por ejemplo mediante tratamiento con un alcohol, R-OH, en presencia de un catalizador de ácido).



Un compuesto de fórmula (B), en donde R es H pueden prepararse mediante hidrólisis de un compuesto de fórmula (C) en donde R es H o alquilo y R' es alquilo (preferiblemente metilo o etilo), con posterior acidificación de la mezcla de reacción para producir la descarboxilación, por ejemplo mediante procesos similares a los descritos en, por ejemplo, T. Wheeler, US4209532. De forma alternativa, un compuesto de fórmula (B), en donde R es alquilo o H puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (C), en donde R' es alquilo (preferiblemente metilo), mediante un procedimiento de descarboxilación de Krapcho, por ejemplo en condiciones conocidas utilizando reactivos conocidos (ver por ejemplo G. Quallich, P. Morrissey, Synthesis, (1993), (1), 51-53).

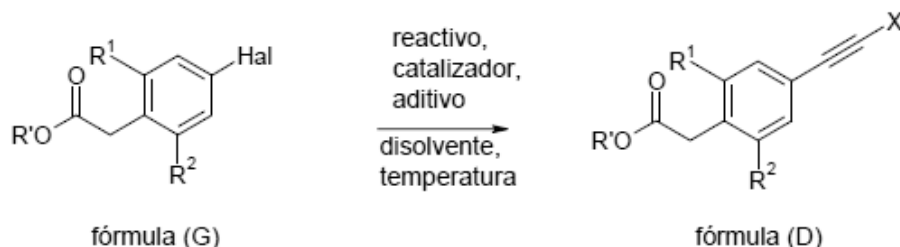


Un compuesto de fórmula (C) en donde R es alquilo puede prepararse mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de fórmula (E) en donde R es alquilo en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen terc-butoxido de potasio, bis(trimetil-silil)amida de sodio y diisopropilamida de litio y la reacción preferiblemente se realiza en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura entre -78 °C y 30 °C. En condiciones similares un compuesto de fórmula (C), en donde R es H, puede prepararse a partir de un anhídrido adecuado de fórmula (F).



Los compuestos de fórmula (E) y fórmula (F) son conocidos (ver, por ejemplo T. Terasawa y T. Okada, J. Org. Chem., (1977), 42 (7), 1163-1169; G. Bennett, W. Houlihan, R. Mason; R. Engstrom, J. Med. Chem., (1976), 19 (5), 709-14; L. J. J. Hronowski, Lucjan W. A. Szarek, Canadian Journal of Chemistry (1988), 66(1), 61-70; S. F. Birch, V. E. Gripp, D. T. McAllan, W. S. Nathan, Journal of the Chemical Society (1952), 1363-8; S. Kitamura, T. D. Aicher, Gonzales, Steve; Y. Le Huerou, S. A. Pratt, Y. Nakada, WO 2008011130; O. Jentzer, M. Guglieri, WO 2009092795), o pueden prepararse mediante métodos similares a partir de materiales de partida comercialmente disponibles.

Los compuestos de fórmula (D), en donde X es metil y R' es alquiloC₁-C₄, pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (G) con propina en presencia de un catalizador adecuado, opcionalmente un aditivo adecuado, opcionalmente en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. Catalizadores adecuados incluyen sales de metal de transición o complejos de sales de metal de transición (por ejemplo acetato de paladio, dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio(II), tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0), dicloruro de bis(trifenilfosfina) níquel(II) y tris(acetilacetato) hierro(III)), en una cantidad típicamente de 0.001-25% con respecto a un compuesto de fórmula (G). Aditivos adecuados incluyen sales de cobre (por ejemplo yoduro de cobre(I) en una cantidad típicamente 0.001-50% con respecto a un compuesto de fórmula (G)) y sales de tetraalquil amonio. Bases adecuadas incluyen dietilamina, trietilamina, piperidina y pirrolidina y disolventes adecuados incluyen 1,4-dioxano, *N,N*-dimetilacetamida o *N,N*-dimetilformamida. Preferiblemente la reacción se lleva a cabo utilizando 0.05-10% dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio(II) (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 0.05-10% trifenilfosfina (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 0.05-25% yoduro de cobre(I) (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 5-200% yoduro de tetrabutilamonio (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), trietilamina y *N,N*-dimetilformamida a una temperatura entre 25°C a 150°C. Dicha reacción es un ejemplo de un acoplamiento de Sonogashira y reacciones similares son conocidas en la literatura (ver por ejemplo F. Labrie, S. Gauthier, J. Cloutier, J. Mailhot, S. Potvin, S. Dion, J.-Y. Sanceau, WO 2008124922; M. S. Viciu, S. P. Nolan, *Modern Arylation Methods* (2009), 183-220; R. Chinchilla, C. Najera, *Chemical Reviews* (2007), 107(3), 874-922; I. P. Beletskaya, G. V. Latyshev, A. V. Tsvetkov, N. V. Lukashev, *Tetrahedron Letters* (2003), 44(27), 5011-5013 y J. Mao, G. Xie, M. Wu, J. Guo, S. Ji, *Advanced Synthesis & Catalysis* (2008), 350(16), 2477-2482). En un abordaje alternativo un compuesto de fórmula (D) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (G) mediante reacción con un reactivo de transferencia de propinilo tal como 1-propinillitio, bromuro de 1-propinilmagnesio, cloruro de 1-propinilmagnesio, yoduro de 1-propinilmagnesio, cloruro de 1-propinilzinc, bromuro de 1-propinilzinc, yoduro de 1-propinilzinc, tributilpropinilestanano, ácido 1-propina-1-borónico (o éster del mismo), ácido 2-butinoico o 1-(trimetilsilil)propina, con un sistema catalizador de metal de transición en condiciones adecuadas (ver por ejemplo P. Wessig, G. Mueller, C. Pick, A. Matthes, *Synthesis* (2007), (3), 464-477; J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, WO07087684; A. Akao, T. Tsuritani, S. Kii, K. Sato, N. Nonoyama, T. Mase, N. Yasuda, *Synlett* (2007), (1), 31-36. A. Coelho Cotton, E. Sotelo Perez, F. Guitian Rivera, A. Gil Gonzalez, WO 2011048247; C. H. Oh, S. H. Jung, *Tetrahedron Letters* (2000), 41(44), 8513-8516; D. Zhao, C. Gao, X. Su, Y. He, J. You, Y. Xue, *Chemical Communications* (2010), 46(47), 9049-9051; C. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics* (2002), 21(6), 1020-1022). En otro conjunto de condiciones preferidas un compuesto de fórmula (G) se hace reaccionar con bromuro de 1-propinilmagnesio en presencia de 0.05-10% dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio(II) (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), en tetrahidrofurano a una temperatura entre 25°C y 100°C, como se describe por J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, WO 07087684. Los compuestos de fórmula (G) son conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos utilizando reactivos conocidos.

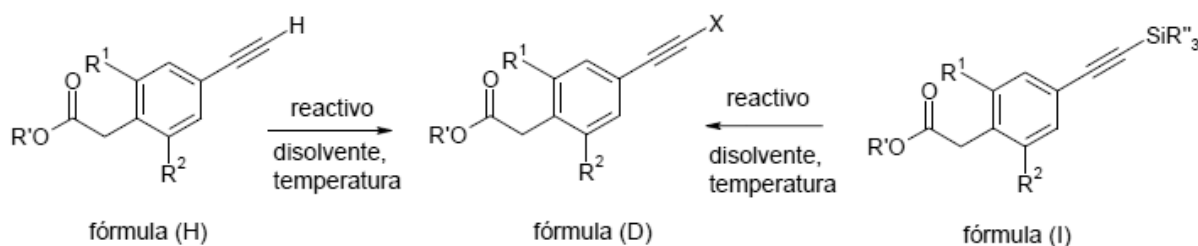


Los compuestos de fórmula (D), en donde X es cloro y R' es alquiloC₁-C₄, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (H) o compuestos de fórmula (I). En un abordaje un compuesto de fórmula (H) primero se desprotona con una base tal como butilitio, hidruro de sodio, diisopropilamida de litio o bromuro de etilmagnesio, luego se hizo reaccionar con una fuente de cloro tal como N-cloro succinimida, cloro o tetracloruro de carbono. La fuente de cloro específica se selecciona para proporcionar el cloro-acetileno necesario. Reacciones y condiciones similares se describen en la literatura (ver por ejemplo M. Tajbakhsh, S. Habibzadeh, *Letters in Organic Chemistry* (2007), 4(7), 512-514; D. Sud, T. J. Wigglesworth, N. R. Branda, *Angewandte Chemie, International Edition* (2007), 46(42), 8017-8019; M. A. P. Martins, D. J. Emmerich, C. M. P. Pereira, W. Cunico, M. Rossato, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, *Tetrahedron Letters* (2004), 45(25), 4935-4938; A. Poloukhine, V. Rassadin, A. Kuzmin, V. V. Popik, *Journal of Organic Chemistry* (2010), 75(17), 5953-5962; C. R. Hickenboth, J. D. Rule, J. S. Moore, *Tetrahedron* (2008), 64(36), 8435-8448; F. H. M. Graichen, A. C. Warden, S. Kyi, M. S. O'Shea, *Australian Journal of Chemistry* (2010), 63(4), 719-722; y M. L. Narayana, M. L. N. Rao, M. Periasamy, *Synthetic Communications* (1995), 25(15), 2295-9).

En otro abordaje un compuesto de fórmula (D), en donde X es cloro y R' es alquiloC₁-C₄, pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula (H) mediante tratamiento con una mezcla de reactivos que son conocidos para promover la cloración, tal como carbonato de potasio, bromuro de tetrabutilamonio y tetracloruro de carbono (ver por ejemplo T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Chemical Communications* (2008), (24), 2744-2746), piridina y cloro (ver por ejemplo R. B. Gutsulyak, V. N. Britsuk, L. A. Kostrikina, Y. Serguchev, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* (1993), 59(10), 1062-7), nitrato de plata y N-clorosuccinimida, N-clorosuccinimida y hexametilfosforamida (ver por ejemplo G. Pangon, J. L. Philippe, P. Cadiot, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* (1973), 277(18), 879-81), y/o ácido perclórico y ácido acético (ver por ejemplo J. P.

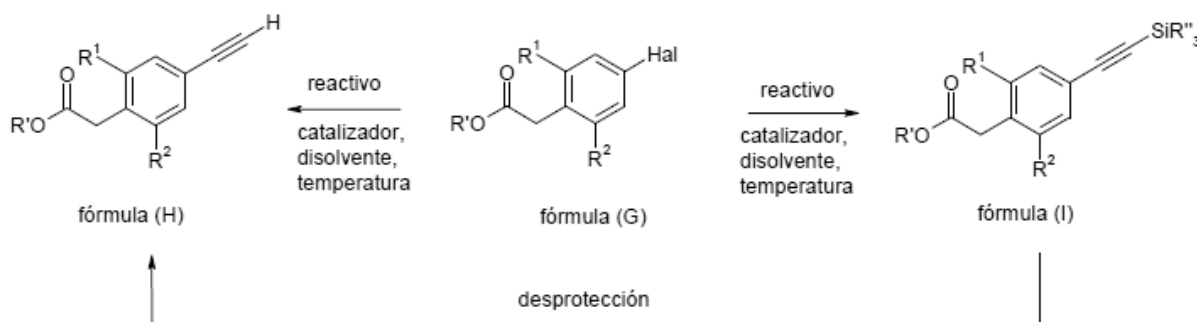
Montheard, M. Camps, M. Chatzopoulos, M. O. A. Yahia, R. Guilluy, D. Deruaz, Journal of Chemical Research, Synopses (1983), (9), 224-5). Se seleccionan condiciones para proporcionar el cloro-acetileno necesario. Cuando X es cloro, condiciones preferidas incluyen hacer reaccionar un compuesto de fórmula (H) con 1-5 equivalentes de N-cloro succinimida y 0.05-50% acetato de plata (con respecto a un compuesto de fórmula (H)) en acetona a una temperatura entre 25°C y 100°C.

Los compuestos de fórmula (I), en donde R' es alquiloC₁-C₄ y R'' es alquiloC₁-C₄, también pueden convertirse directamente en compuestos de fórmula (D), por ejemplo mediante tratamiento con cloruro isocianúrico o N-cloro succinimida y nitrato de plata (ver por ejemplo M. H. Vilhelmsen, A. S. Andersson, M B. Nielsen, Synthesis (2009), (9), 1469-1472).



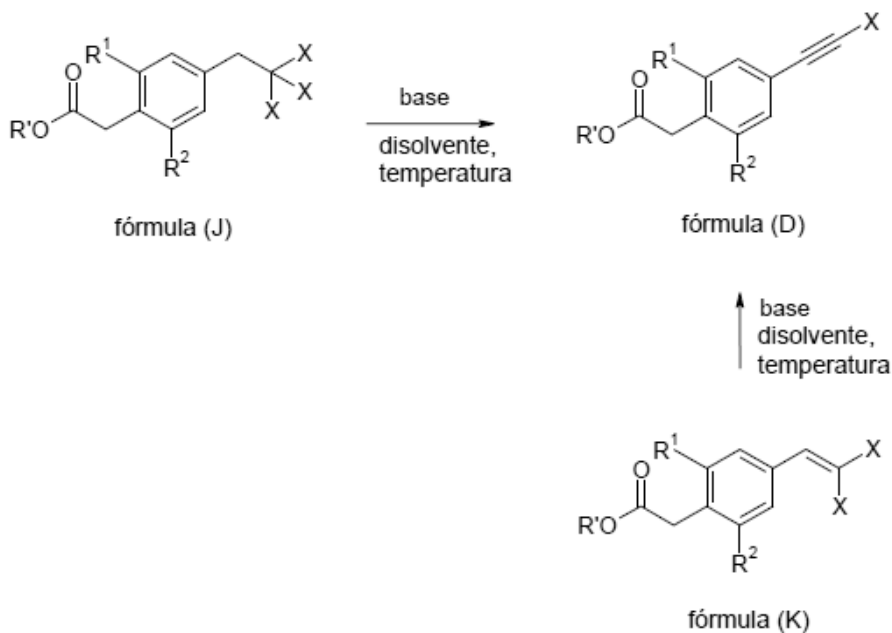
Un compuesto de fórmula (I), en donde R' es alquiloC₁-C₄ y R'' es alquiloC₁-C₄, puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula G con un trialquilsilacetileno, en condiciones similares descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (G) en un compuesto de fórmula (D) (en donde X es metilo).

Un compuesto de fórmula (H) puede prepararse mediante desprotección de un compuesto de fórmula (I), por ejemplo en condiciones conocidas, o haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (G) con un reactivo de transferencia de etinilo tal como tributilstannilacetileno, complejo de acetilida de litio y etilendiamina, bromuro de etinilzinc o cloruro de etinilmagnesio en presencia de un sistema catalizador adecuado, por ejemplo en condiciones similares a las descritas previamente (ver por ejemplo C. Fischer, J. Methot, H. Zhou, A. J. Schell, B. Munoz, A. A. Rivkin, S. P. Ahearn, S. Chichetti, R. N. Maccoss, S. D. Kattar, M. Christopher, C. Li, A. Rosenau, W. C. Brown, WO 2010071741; M. Behler, A. Eluntlaut, C. Ferman, A. Chapuf, CN 101195641; G. Wang, G. Zhu, E. Negishi, Journal of Organometallic Chemistry (2007), 692(21), 4731-4736 y E. Negishi, M. Kotora, C. Xu, Journal of Organic Chemistry (1997), 62(25), 8957-8960).

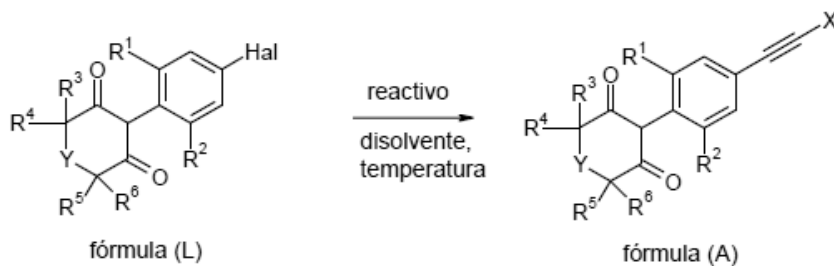


En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (D) (en donde X es cloro) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (J) o un compuesto de fórmula (K), mediante tratamiento con una base adecuada, en un disolvente adecuado, a una temperatura adecuada. Un compuesto de fórmula (J) puede convertirse en un compuesto de fórmula (D) en condiciones similares a las descritas en la literatura, por ejemplo tratamiento utilizando terc-butoxido de potasio en terc-butanol a una temperatura entre 25°C y 150°C, o litio 2,2,6,6-tetrametilpiperidina en tetrahidrofurano a una temperatura entre -25°C y 50°C (ver por ejemplo E. Bartmann, R. Hittich, H. Plach, U. Finkenzeller, US5188759 e Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 1978, vol. 16, 1051-1054). Un compuesto de fórmula (K) también puede convertirse en un compuesto de fórmula (D) en condiciones similares a las descritas en la literatura, por ejemplo mediante tratamiento con carbonato de cesio en N,N-dimetilformamida a una temperatura entre 25°C y 150°C, terc-butoxido de sodio en tolueno a una temperatura entre 25°C y 150°C, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno en dimetilsulfóxido a una temperatura entre 0°C y 50°C, o terc-butoxido de potasio en tetrahidrofurano a una temperatura entre -78°C y 25°C (ver por ejemplo B. C. G. Soederberg, S. P. Gorugantula, C. R. Howerton, J. L. Petersen, S. W. Dantale, Tetrahedron (2009), 65(36), 7357-7363; S-C. Lo, R. E. Harding, E. Brightman, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, Journal of Materials Chemistry (2009), 19(20), 3213-3227; S. Wang, T. Kohn, Z. Fu, X. Y. Jiao, S. Lai, M. Schmitt, Tetrahedron Letters (2008), 49(51), 7284-7286 y M. L. G. Borst, R. E. Bulo, D. J. Gibney, Y. Alem, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L.

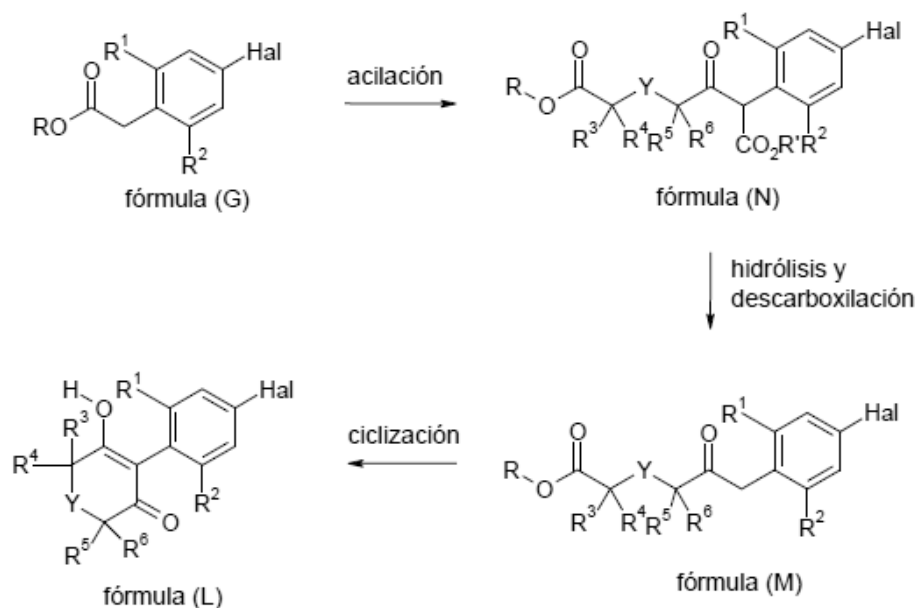
Spek, K. Lammertsma, Journal of the American Chemical Society (2005), 127(48), 16985-16999). Los compuestos de fórmula (J) y (K) (en donde X es cloro) pueden prepararse a partir de compuestos conocidos utilizando métodos y reactivos conocidos.



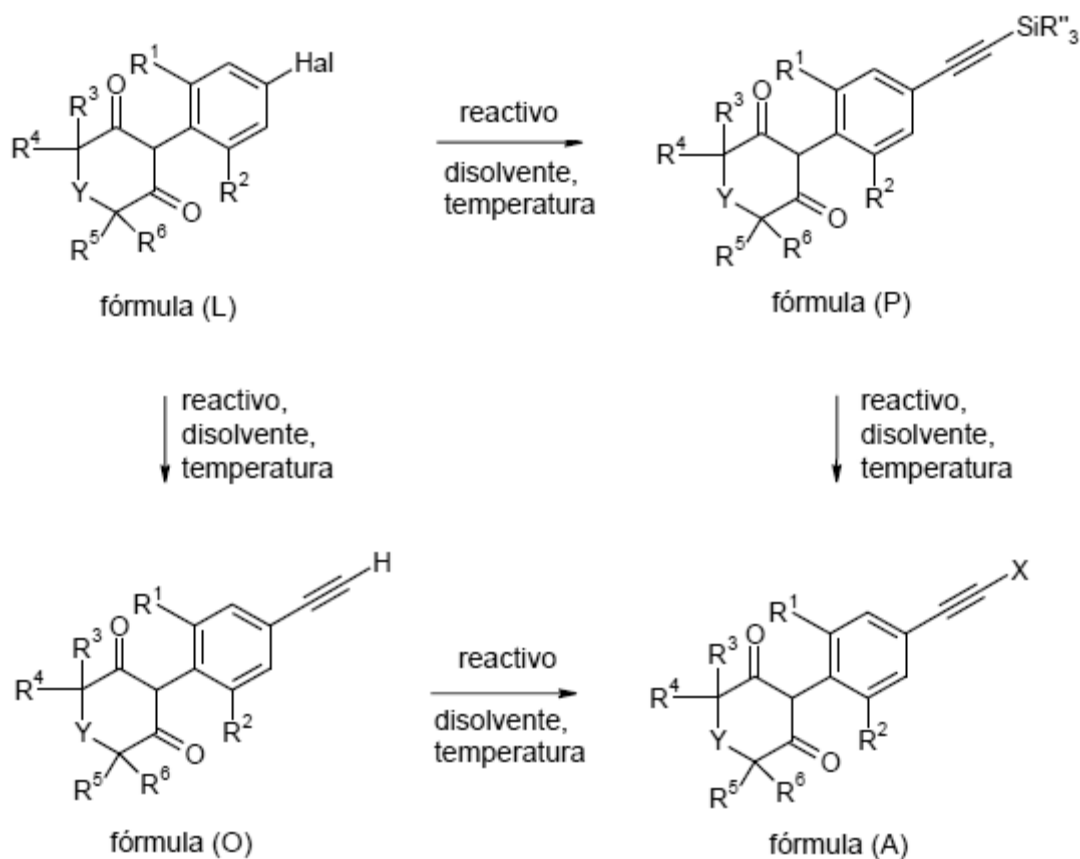
- 5 En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (A), en donde X es metilo, puede prepararse directamente a partir de un compuesto de fórmula (L), en condiciones similares descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (G) en un compuesto de fórmula (D).



- 10 Un compuesto de fórmula (L) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (G) utilizando procedimientos similares a los descritos previamente.

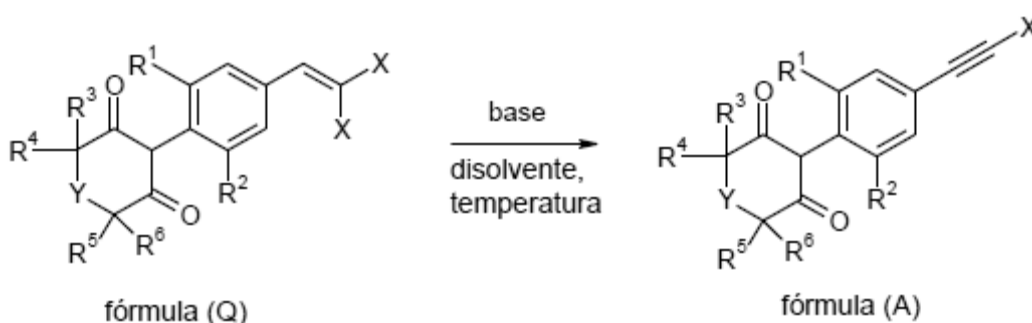


Un compuesto de fórmula (A), en donde X es cloro, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (L), mediante un compuesto de fórmula (O) o un compuesto de fórmula (P) (en donde R'' es $\text{alquilC}_1\text{-C}_4$), por ejemplo en condiciones similares a las descritas previamente.

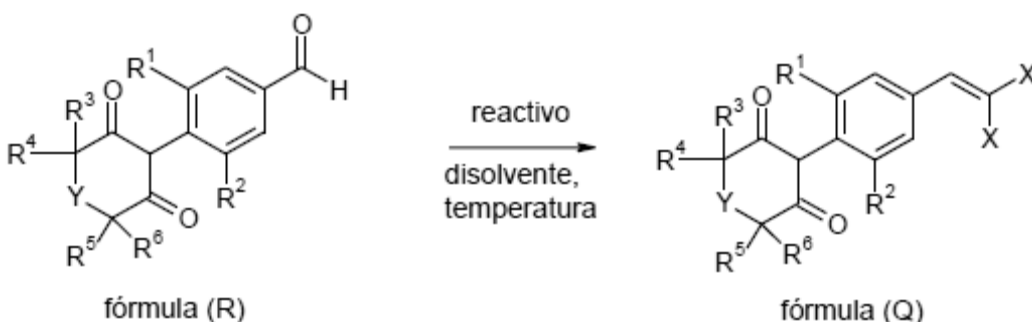


5

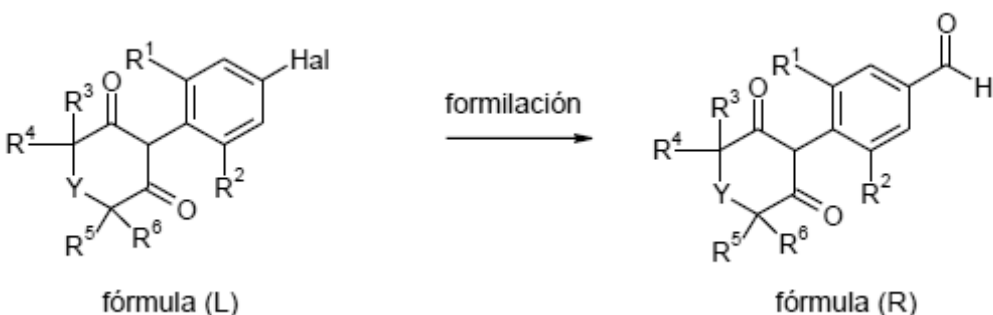
Un compuesto de fórmula (A), en donde X es cloro, también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (Q), por ejemplo en condiciones similares a las descritas para convertir un compuesto de fórmula (K) en un compuesto de fórmula (D).



Un compuesto de fórmula (Q), en donde X es cloro puede prepararse a partir de un aldehído de fórmula (R) mediante tratamiento con trifetilfosfina en presencia de tetracloruro de carbono en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. El tetracloruro de carbono se selecciona para proporcionar el dicloroalqueno necesario y reacciones similares son conocidas en la literatura (ver por ejemplo A. Poloukhine, V. V. Popik, *Journal of the American Chemical Society* (2007), 129(40), 12062-12063; L. N. Michaelides, B. Darses, D. J. Dixon, *Organic Letters* (2011), 13(4), 664-667 y F. Gavina, S. V. Luis, P. Ferrer, A. M. Costero, J. A. Marco, *Journal of Chemical Research, Synopses* (1986), (9), 330-1).



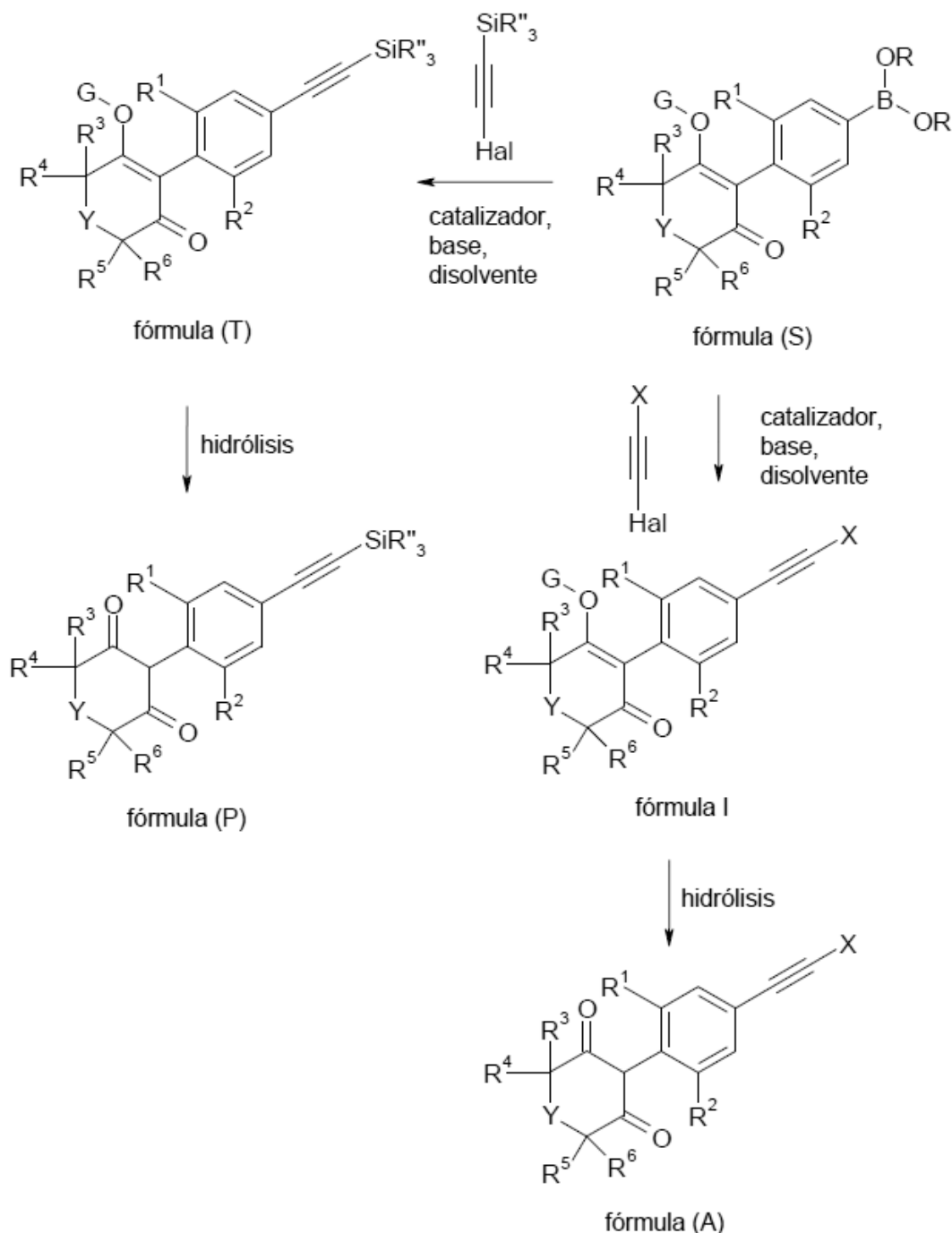
Un compuesto de fórmula (R) puede prepararse mediante la formilación de un compuesto de fórmula (L) (en donde Hal es cloro, bromo o yodo, preferiblemente bromo o yodo). Las condiciones adecuadas para efectuar la formilación de haluros de arilo son conocidas e incluyen, por ejemplo, el tratamiento de un haluro de arilo con un adecuado reactivo organometálico (tal como cloruro de isopropil magnesio, *n*-butillitio, *sec*-butillitio o *terc*-butillitio), o mediante tratamiento con un metal alcalino o metal alcalinotérreo adecuado (tal como litio o magnesio) en un disolvente adecuado (tal como éter dietílico, dimetoxietano o tetrahidrofurano). El reactivo de arilmetal resultante se hace reaccionar luego con un agente de formilación adecuado tal como *N,N*-dimetilformamida o *N*-formilmorfolina. De forma alternativa un compuesto de fórmula (R) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (L) (en donde Hal también puede ser pseudohalógeno tal como triflato) mediante tratamiento con un agente de carbonilación (tal como monóxido de carbono) en presencia de un sistema catalizador, base y agente reductor adecuados (ver por ejemplo L. Ashfield y C. Barnard, *Org. Proceso Res. Dev.*, 11 (1), 39 -43, 2007).



En un abordaje alternativo un compuesto de fórmula I, en donde X es metil y G es preferiblemente metil de etilo, puede prepararse a partir de un ácido borónico o éster borónico de fórmula (S) (como se muestra a continuación) mediante tratamiento con 1-bromo-1-propina o 1-yodo-1-propina, preferiblemente en presencia de un sistema catalizador adecuado, una base adecuada y/o un disolvente adecuado y/o a una temperatura adecuada. Reacciones similares son conocidas en la literatura y condiciones preferidas implican hacer reaccionar un compuesto de fórmula (S) con 1-yodo-propina en presencia de 0.005-25% cloruro de paladio(II) (con respecto a un compuesto de fórmula (S)) y 1-10 equivalentes de carbonato de potasio, preferiblemente en una mezcla de tolueno, agua y metanol a una

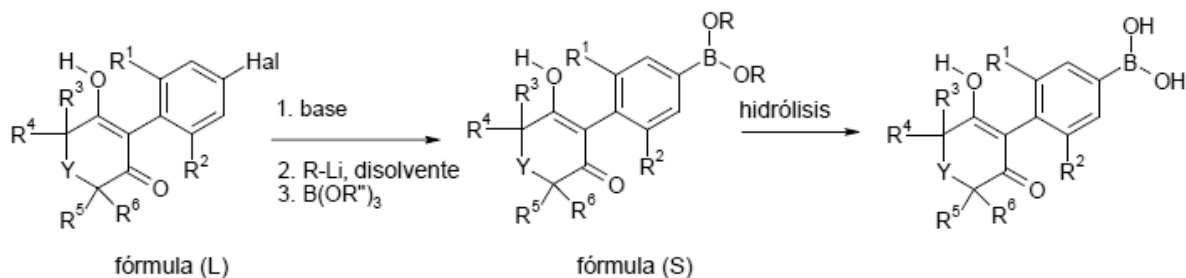
temperatura entre 50°C-150°C, como se describe por Y. Shi, X. Li, J. Liu, W. Jiang, L. Sun, Tetrahedron Letters (2010), 51(28), 3626-3628. Un compuesto de fórmula (T), en donde G es preferiblemente metil de etilo y R'' es alquiloC₁-C₄, puede prepararse en condiciones similares utilizando 1-bromo-2-(trimetilsilil)acetileno o 1-yodo-2-(trimetilsilil)acetileno como el componente de acoplamiento. Los compuestos de fórmula (A) y (P) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula I y (T) respectivamente, mediante hidrólisis del éter de enol.

5

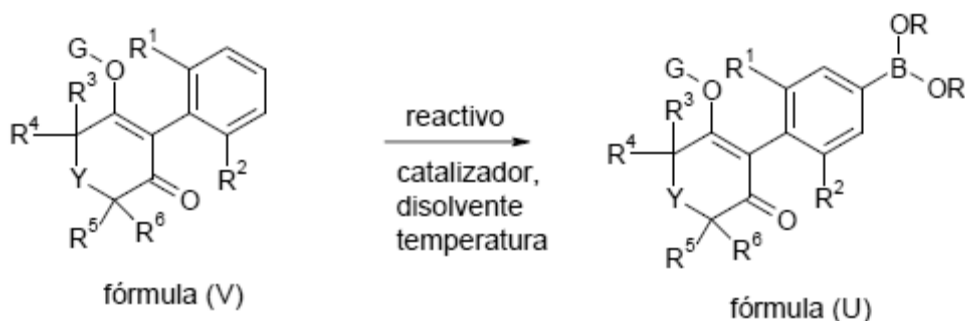


En un abordaje un compuesto de fórmula (S) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (L) (en donde Hal es preferiblemente yodo o bromo), preferiblemente mediante tratamiento con una base adecuada (tal como hidruro de sodio, hidruro de potasio o cloruro de isopropilmagnesio), en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o éter dietílico), con posterior reacción de intercambio metal-halógeno (preferiblemente mediante tratamiento con un reactivo alquilítico tal como n-butilítico, sec-butilítico o terc-butilítico, o un reactivo de organomagnesio tal como cloruro de isopropil magnesio) y posterior tratamiento con un trialkilborato, B(OR'')₃, (preferiblemente trimetilborato) para proporcionar el correspondiente éster boronato de fórmula (S).

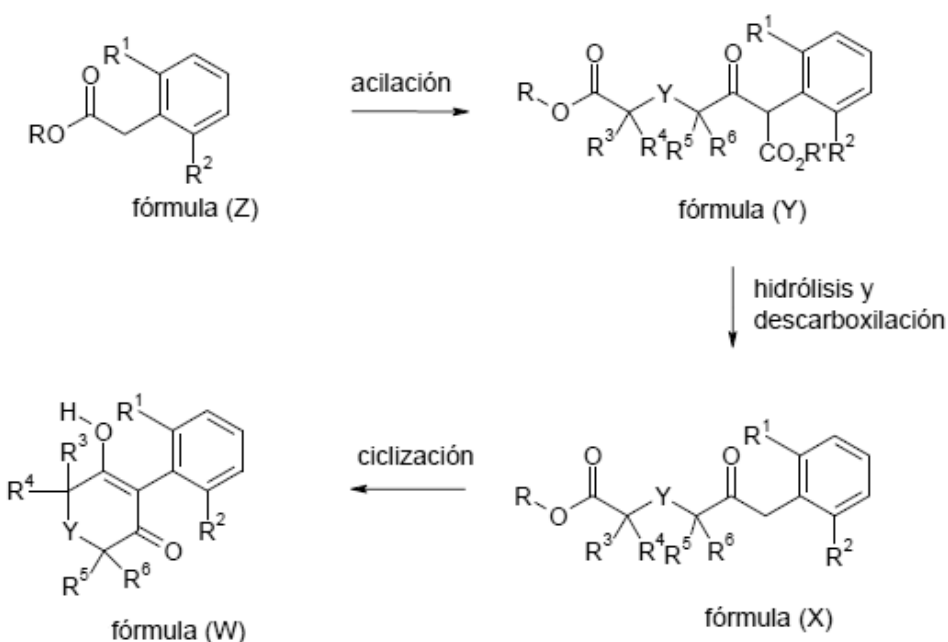
10



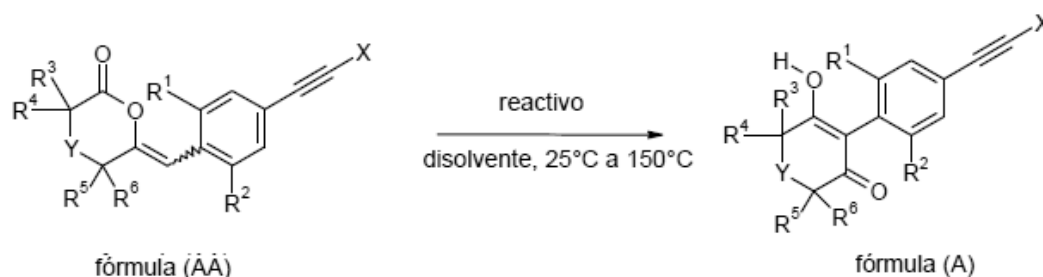
En un abordaje alternativo, un compuesto de fórmula (U) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (V), en donde G es preferiblemente metilo o etilo, mediante borilación de C-H con un agente de borilación adecuado, un sistema catalizador adecuado, en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. Catalizadores adecuados incluyen dímero de 1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) en combinación con 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridilo, agentes de borilación adecuados incluyen bis(pinacolato)diboro o pinacol borano y disolventes adecuados incluyen hexano, octano, tetrahidrofurano y metil *tert*-butil éter. Ejemplos similares son conocidos en la literatura (ver por ejemplo J. F. Hartwig, Chemical Society Reviews (2011), 40(4), 1992-2002 y T. Ishiyama, N. Miyaura, Pure and Applied Chemistry (2006), 78(7), 1369-1375). Condiciones preferidas incluyen tratamiento de un compuesto de fórmula (V) con 0.05-10% dímero de 1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) (con respecto a un compuesto de fórmula (V)), 0.05-10% 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridilo (con respecto a un compuesto de fórmula (V)) y 1-2 equivalentes de bis(pinacolato)diboro (con respecto a un compuesto de fórmula (V)) en metil *tert*-butil éter a una temperatura entre 50°C -150°C, opcionalmente bajo irradiación de microondas, como se describe por P. Harrison, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, Organic Letters (2009), 11(16), 3586-3589.



Los compuestos de fórmula (W) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (X) utilizando procedimientos similares descritos anteriormente, comenzando a partir de compuestos de fórmula (Z) que son compuestos conocidos.



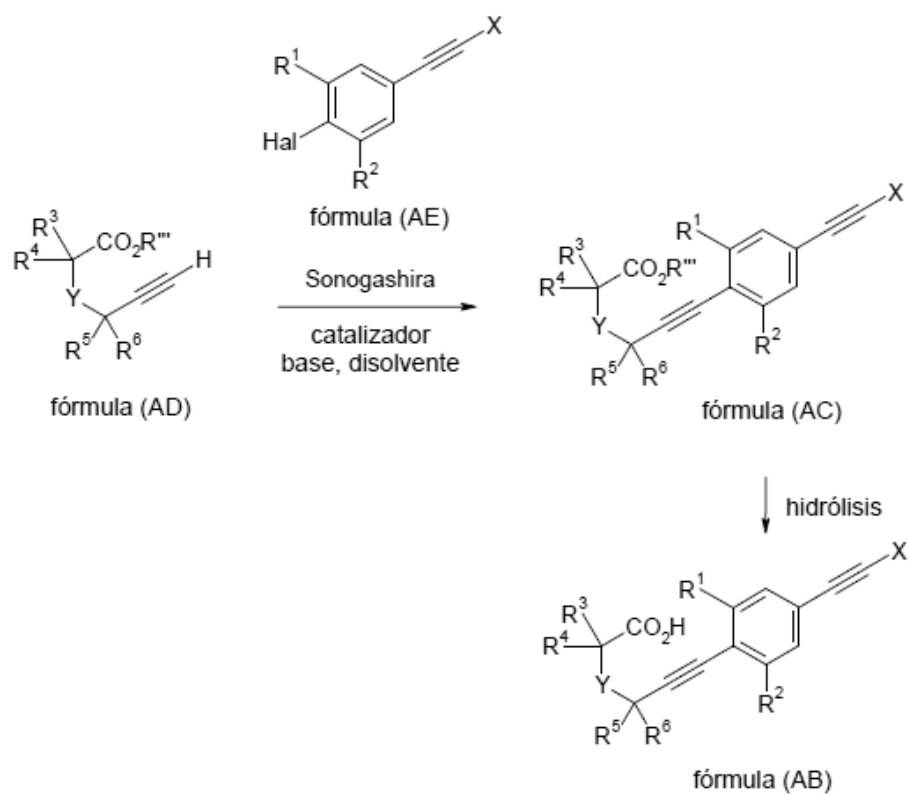
- 5 En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (A), en donde X es metilo, puede prepararse mediante la trasposición de un compuesto de fórmula (AA), en presencia de un reactivo que promueve la trasposición, tal como un alcóxido de metal (preferiblemente en una cantidad igual o mayor que 100% con respecto al compuesto de fórmula (AA)) o anión de cianuro (por ejemplo 0.001-25% cianuro de potasio o 0.001-25% cianuro de sodio con respecto a un compuesto de fórmula (AA)), o una cianohidrina (preferiblemente 0.001-25% cianohidrina de acetona con respecto a un compuesto de fórmula (AA)). Esta reacción preferiblemente se lleva a cabo en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada (típicamente 25-150 °C). Preferiblemente un compuesto de fórmula (AA) se trata con 1-3 equivalentes de metóxido de sodio en *N, N*-dimetilformamida a una temperatura entre 50°C y 100°C.



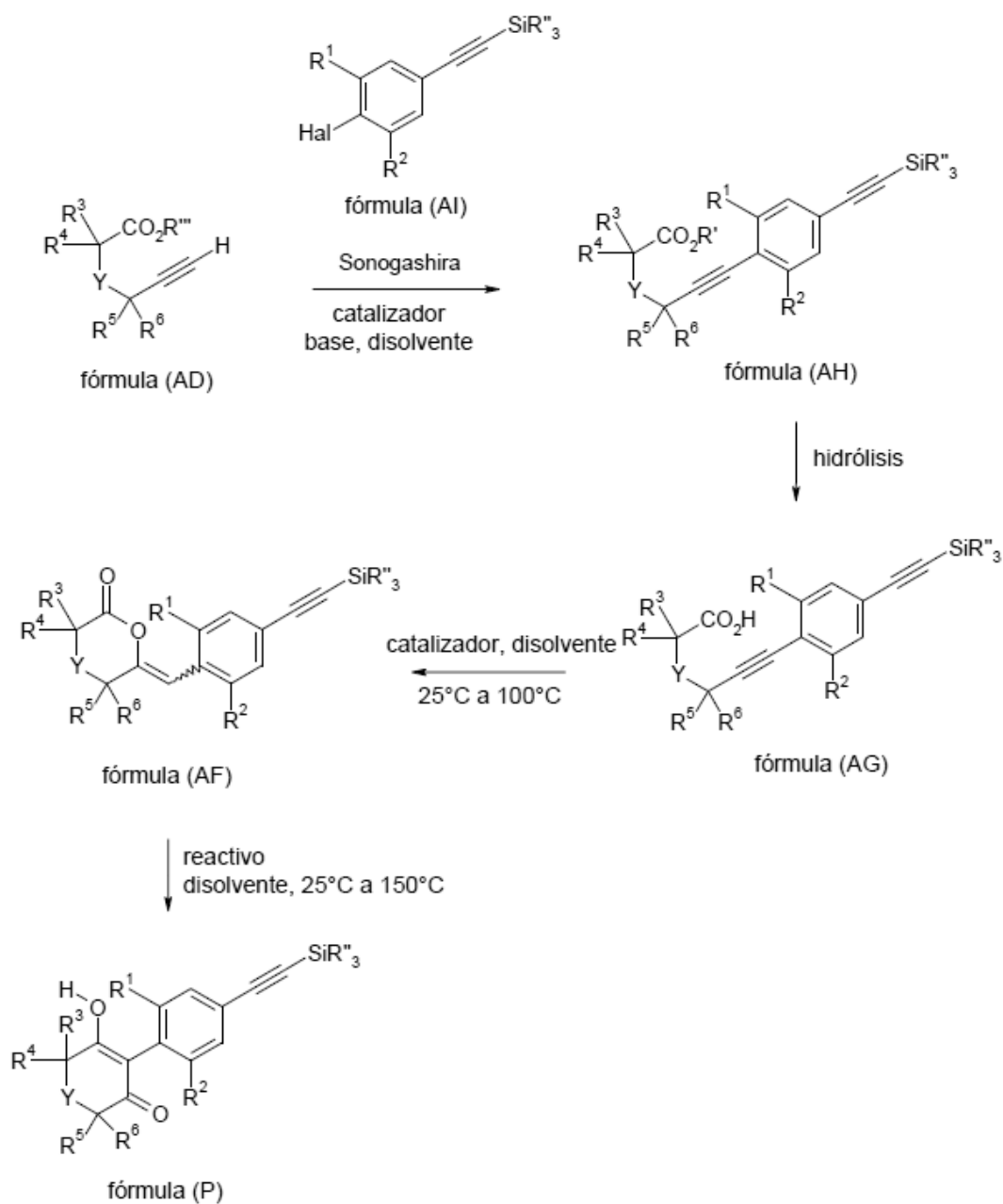
- 10 En un abordaje un compuesto de fórmula (AA), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AB) mediante tratamiento con un sistema catalizador que promueve lactonización (tal como dicloruro de paladio(II), cloruro de oro(I) o carbonato de plata), preferiblemente 0.001-50% de carbonato de plata con respecto al compuesto de fórmula (AB), en presencia de un disolvente adecuado (por ejemplo acetonitrilo) a una temperatura adecuada (típicamente 25°C a 150°C) y opcionalmente bajo irradiación de microondas. Lactonizaciones similares son conocidas en la literatura (ver por ejemplo WO 2008/071405, P. Huang y W. Zhou, Tetrahedron Asymmetry (1991), 2 (9), 875-878; y H. Harkat, J-M. Weibel, P. Pale, Tetrahedron Letters (2006), 47(35), 6273-6276).
- 15



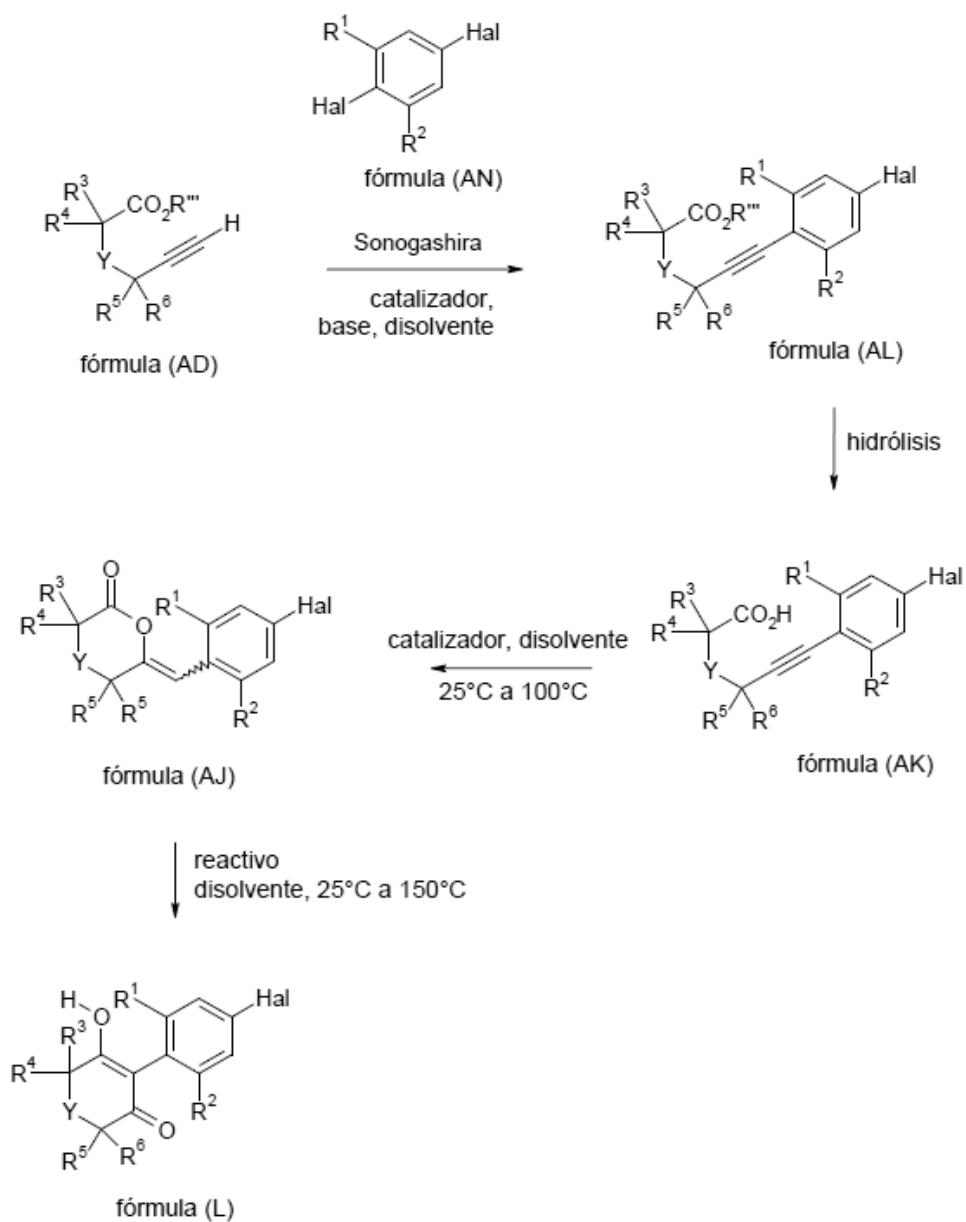
- 20 Los compuestos de fórmula (AB) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AD) y los compuestos de fórmula (AE) (en donde R''' es preferiblemente alquilC₁₋₄), de compuestos de fórmula (AC), mediante métodos análogos a los descritos en el documento WO 2008/071405. Las alquinas de fórmula (AD) son conocidas o pueden prepararse mediante métodos conocidos (ver por ejemplo WO 2008/071405 y referencias en dicho documento y J. P. Burke, M. Sabat, D. A. Iovan, W. H. Myers, J. J. Chruma, Organic Letters (2010), 12(14), 3192-3195). Compuestos de fórmula (AE) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos utilizando métodos conocidos.



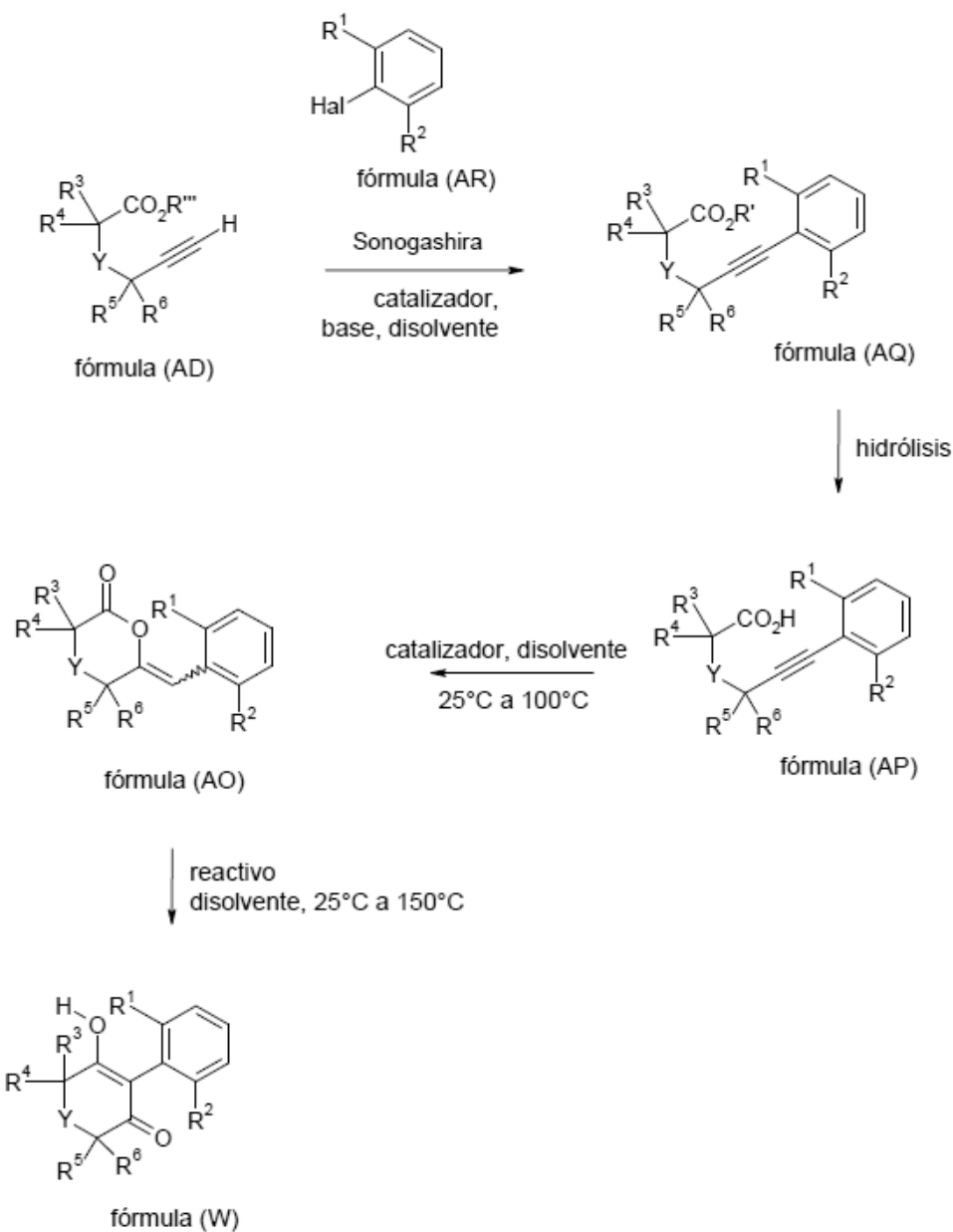
Un compuesto de fórmula (P), en donde R^{m} es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, también puede prepararse utilizando una química similar a la descrita previamente, comenzando con un compuesto de fórmula (AD) y un compuesto de fórmula (AI); ambos son conocidos en la bibliografía o pueden prepararse utilizando métodos conocidos y reactivos conocidos.



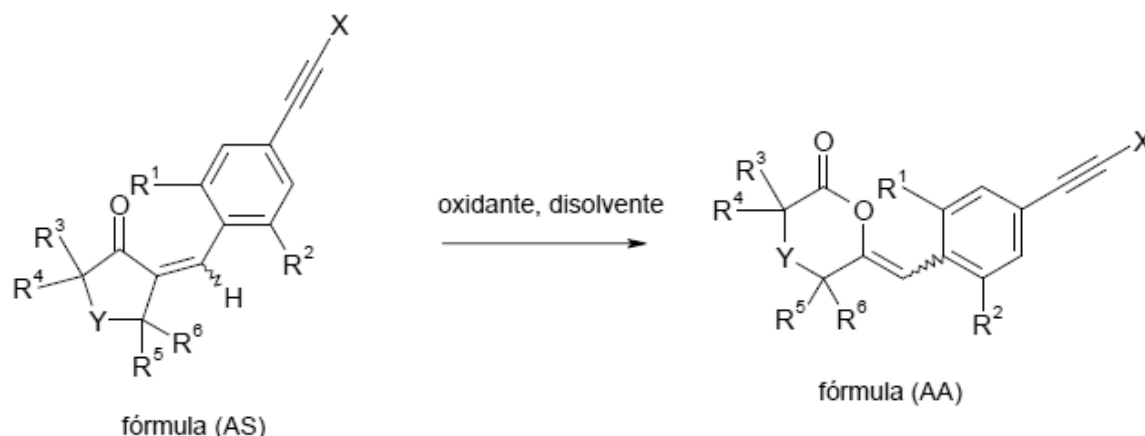
De forma similar, un compuesto de fórmula (L) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AJ) utilizando una química similar a la descrita previamente.



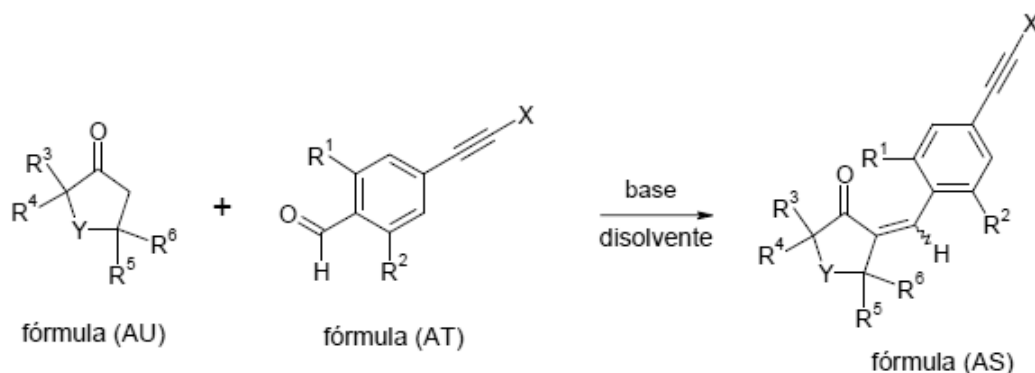
De forma similar, un compuesto de fórmula (W) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AO) utilizando una química similar a la descrita previamente.



En un segundo abordaje un compuesto de fórmula (AA), en donde X es metilo, puede prepararse mediante oxidación de Baeyer-Villiger de un compuesto de fórmula (AS), preferiblemente en un disolvente adecuado y/o a una temperatura adecuada (por ejemplo de $0^\circ C$ a $100^\circ C$) y opcionalmente en presencia de un sistema catalizador adecuado. Oxidantes adecuados incluyen ácido peracético y peróxido de hidrógeno. Condiciones preferidas son peróxido de hidrógeno y dióxido de selenio catalítico (0.001-25mol%) en terc-butanol a una temperatura de $0^\circ C$ a $100^\circ C$, como se describe por J. A. Guzman, V. Mendoza, E. Garcia, C. F. Garibay, L. Z. Olivares, L. A. Maldonado, Synthetic Communications (1995), 25(14), 2121-33.



Un compuesto de fórmula (AS), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AU) mediante condensación con un benzaldehído de fórmula (AT), en presencia de una base adecuada y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado (por ejemplos similares ver WO 2010136431; A. Lagrange, S. Forestier, G. Lang y B. Luppi, EP368717 A1; D. C. Rowlands, US2776239; E. Tamate, Journal of the Chemical Society of Japan, (1957), 78, 1293-7; R. Hernandez, D. Melian, T. Prange, E. Suarez, Heterocycles (1995), 41(3), 439-54; y J. Sotiropoulos, N. El Batouti, A. M. Lamazouere, Journal of Heterocyclic Chemistry (1987), 24(4), 907-12).



Preferiblemente la base es un hidróxido de metal, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, alcóxido de metal tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio o terc-butóxido de potasio, o amida de metal tal como amida de sodio. Preferiblemente el disolvente es dimetoxietano, dioxano, tetrahydrofurano, éter dietílico o un alcohol de alquilo, tal como metanol, etanol o isopropanol.

Los compuestos de fórmula (AU), en donde Y es O y o CR⁸R⁹, son compuestos conocidos (ver por ejemplo X. Ye, M. D. Johnson, T. Diao, M. H. Yates, S. S. Stahl, Green Chemistry (2010), 12(7), 1180-1186; M. Newman y W. Reichle, Org. Synth. Coll. Vol. V., (1973), 1024; Y. Za'kind, E. Venus-Danilova y V. Ryabtseva, Russian Journal of General Chemistry, (1950), 20, 2222-9; M. Bertrand, J. Dulcere, G. Gil, J. Grimaldi y P. Silvestre-Panhet, Tetrahedron Letters (1976), (18), 1507-8) o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

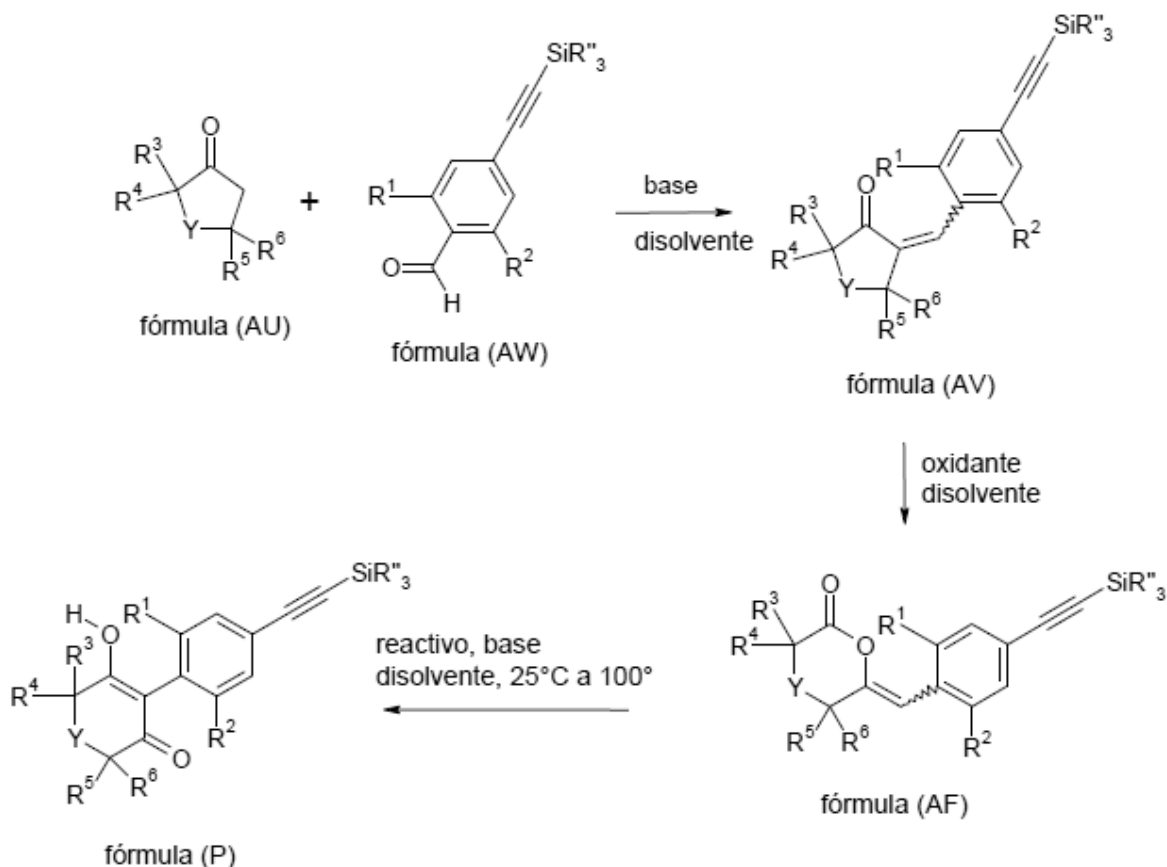
Los compuestos de fórmula (AU), en donde Y es C(O), son compuestos conocidos (ver por ejemplo N. J. Turro, D. R. Morton, E. Hedaya, M. E. Kent, P. D'Angelo, P. Schissel, Tetrahedron Letters (1971), (27), 2535-8; P. A. Krapcho, D. R. Rao, M. P. Silvon, B. Abegaz, Journal of Organic Chemistry (1971), 36(25), 3885-90; S. N. Crane, T. J. Jenkins, D. J. Burnell, Journal of Organic Chemistry (1997), 62(25), 8722-8729; S. N. Crane, D. J. Burnell, Journal of Organic Chemistry (1998), 63(4), 1352-1355; S. N. Crane, D. J. Burnell, Journal of Organic Chemistry (1998), 63(16), 5708-5710; C. E. Elliott, D. O. Miller, D. J. Burnell, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (2002), (2), 217-226) o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

Los compuestos de fórmula (AU), en donde Y es S, S(O) o S(O)₂ son compuestos conocidos (ver por ejemplo E. R. Buchman, H. Cohen, Journal of the American Chemical Society (1944), 66, 847-8; A. W. D. Avison, F. Bergel, J. W. Haworth, US2408519; K. G. Mason, M. A. Smith, E. S. Stern, E. J. A. Elvidge, Journal of the Chemical Society [Section] C: Organic (1967), (21), 2171-6; T. A. Magee, Thomas A. DE 2033454; I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, T. Sugimoto, Journal of the American Chemical Society (1975), 97(10), 2886-91; P. E. Aldrich, G. H. Berezin, B. I. Dittmar, I. Bruce, DE 2516554; I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, Bulletin of the Chemical Society of Japan (1978),

51(4), 1178-82; D. N. Reinhoudt, J. Geevers, W. P. Trompenaars, S. Harkema, G. J. Van Hummel, *Journal of Organic Chemistry* (1981), 46(2), 424-34; F. Duus, *Synthesis* (1985), (6-7), 672-4; J. Schatz, *Science of Synthesis* (2002), 9, 287-422) o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

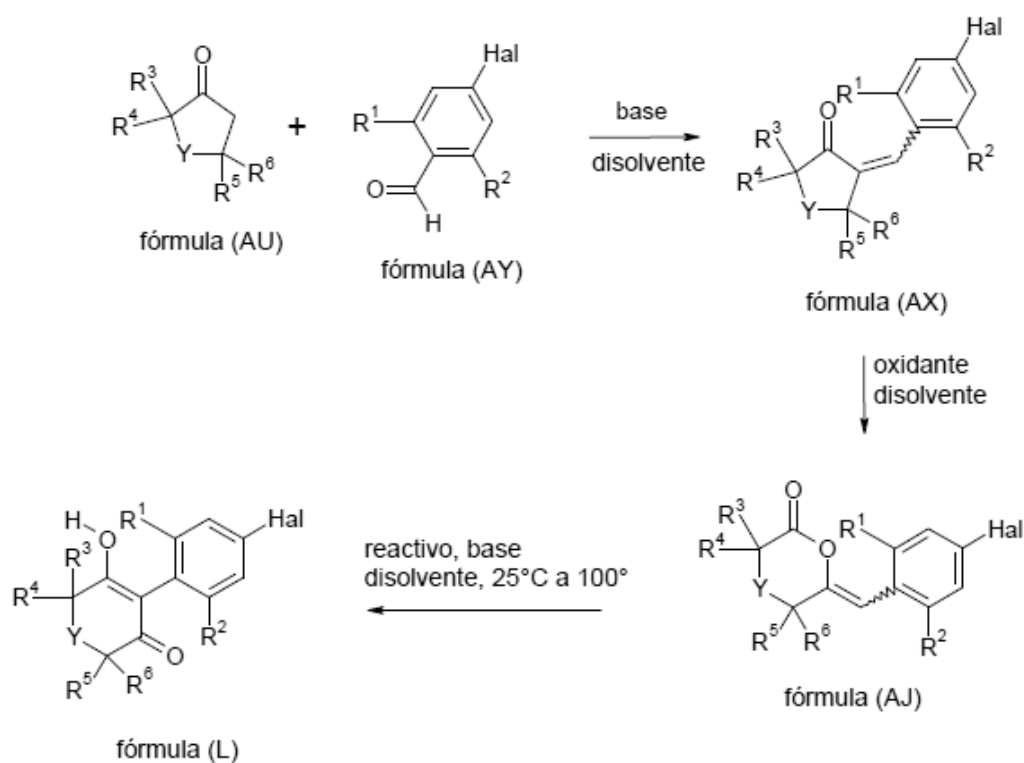
5 Un compuesto de fórmula (AT), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

Un compuesto de fórmula (P), en donde R'' es alquiloC₁-C₄, también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AF), mediante trasposición en condiciones similares a las descritas para la conversión de un compuesto de fórmula (AA) a un compuesto de fórmula (A). Un compuesto de fórmula (AW) es conocido o puede prepararse mediante métodos conocidos utilizando reactivos conocidos.

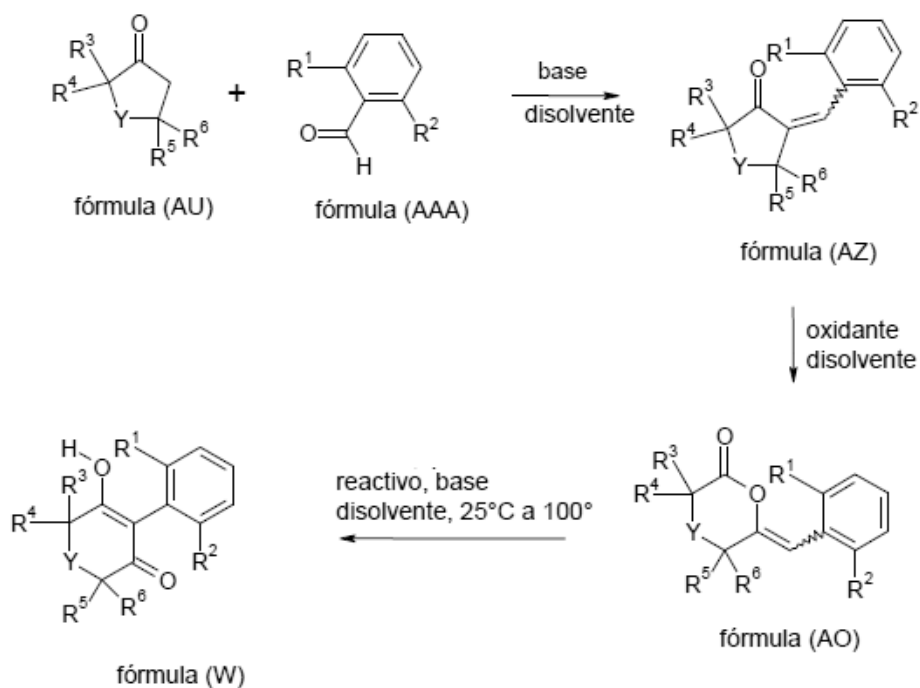


10

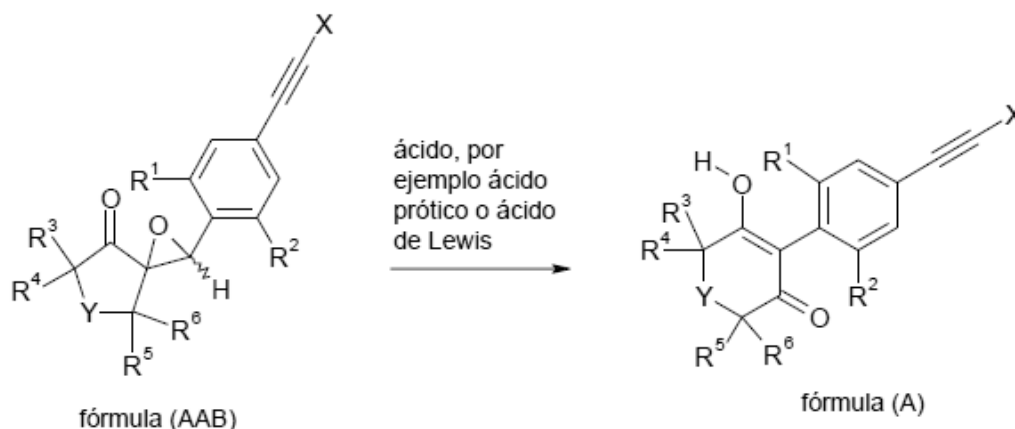
De forma similar, un compuesto de fórmula (L) también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AJ) mediante trasposición en condiciones similares. Compuestos de fórmula (AY) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos utilizando métodos conocidos.



De forma similar, un compuesto de fórmula (W) también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AO) mediante trasposición en condiciones similares. Compuestos de fórmula (AAA) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos utilizando métodos conocidos.

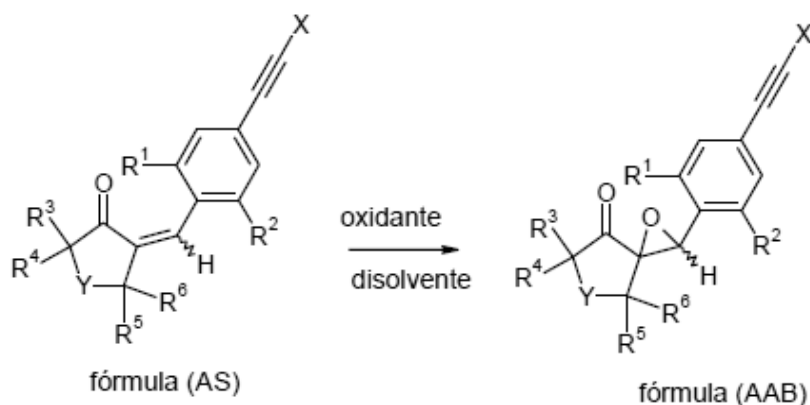


En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (A), en donde X es metilo, puede prepararse mediante una trasposición de un epóxido de fórmula (AAB) catalizado mediante la presencia de un ácido, por ejemplo en presencia de un disolvente adecuado.

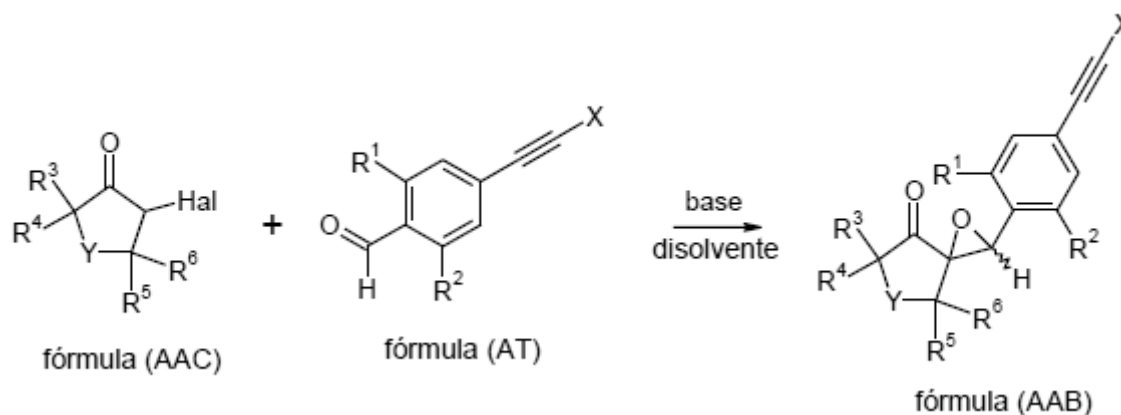


Para la trasposición de (AAB) a (A), ácidos adecuados incluyen un ácido de Brönsted tal como un ácido mineral o un ácido orgánico, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, cloruro de hidrógeno, ácido p-toluensulfónico, ácido metanosulfónico, ácido acético o ácido fórmico, o un ácido de Lewis tal como un haluro metálico, por ejemplo, trifluoruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de hierro, cloruro de estaño (IV), cloruro de cinc, bromuro de cinc o perclorato de litio o un triflato metálico tal como triflato de escandio o triflato de iterbio. También se pueden usar mezclas de dichos ácidos. La conversión de un compuesto de fórmula (AAB) en un compuesto de fórmula (A) puede considerarse que es un ejemplo de una trasposición semipinacólica (ver por ejemplo WO 2010136431; M. Paulson, M. Daliya y C. Asokan, Synth. Commun. (2007), 37(5), 661-665; S. Sankararaman y J. Nesakumar, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, (1999), (21), 3173-3175; K. Rehse y R. Bienfait, Archiv der Pharmazie, (1984), 317(5), 385-93; H. Kamath, A. Sahasrabudhe, B. Bapat y S. Kulkarni, Indian J. Chem., Section B: (1981), 20B(12), 1094-6; G. Buchanan y D. Jhaveri, J. Org. Chem. (1961), 26 4295-9; y H. House, Richard L. Wasson, J. Am. Chem. Soc., (1956), 78, 4394-400). Para la trasposición de (AAB) a (A), un disolvente adecuado es generalmente un disolvente seleccionado para ser compatible con el ácido utilizado e incluye un hidrocarburo clorado, un alcohol, un éter, un disolvente aromático o un ácido orgánico, por ejemplo diclorometano, dicloroetano, éter dietílico, ácido acético, ácido fórmico, tolueno, benceno, metanol, etanol, isopropanol o tetrahidrofurano. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo utilizando ácido metanosulfónico en tolueno a una temperatura entre 25°C y 150°C.

Un compuesto de fórmula (AAB) puede prepararse mediante la epoxidación de un compuesto de fórmula (AS). La epoxidación puede realizarse mediante el tratamiento de un compuesto de fórmula (AS) con un agente oxidante adecuado, tal como un peróxido orgánico o hipoclorito metálico, por ejemplo dimetildioxirano, hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, peróxido de terc-butilo o ácido trifluoroperacético, opcionalmente en combinación con una base adecuada (tal como hidróxido o carbonato de metal alcalino, hidróxido o carbonato de metal alcalinotérreo, o una base de amina tal como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno), opcionalmente en un disolvente adecuado (tal como un alcohol o hidrocarburo halogenado, por ejemplo, metanol, etanol o diclorometano) y a una temperatura adecuada. La reacción también puede realizarse en condiciones bifásicas, en las que un reactivo de transferencia de fase también se utiliza normalmente en 0.001-50 mol%. El reactivo de transferencia de fase es preferiblemente una sal de amonio cuaternaria, un éter de corona, un polietilenglicol o sal de fosfonio. Reacciones similares son conocidas en la literatura (ver por ejemplo WO 2010136431; I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii, The Russian Journal of Organic Chemistry (1969), 5(8), 1493-5; A. Halasz, Z. Jambor, A. Levai, C. Nemes, T. Patonay y G. Toth, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, (1996), (4), 395-400; N. Yousif, F. Gad, A. Fahmy, M. Amine y H. Sayed, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements (1996), 117, 11-19; T. Ooi, D. Ohara, M. Tamura y K. Maruoka, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126(22), 6844-6845; A. Amr, H. Hayam y M. Abdulla, Archiv der Pharmazie, (2005), 338(9), 433-440; K. Drauz, S. M. Roberts, T. Geller y A. Dhanda, US6538105 B1; y L. S. Chagonda y B. A. Marples, J. Chem. Soc. Perkin 1, 1988, 875-879). Preferiblemente, la epoxidación se lleva a cabo utilizando peróxido de hidrógeno y un hidróxido de metal (especialmente litio hidróxido o hidróxido de sodio), en metanol a una temperatura de entre -10 °C y 60 °C.



De forma alternativa un compuesto de fórmula (AAB), en donde X es metilo, puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AAC) (en donde halógeno es cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro o bromo) con un compuesto de fórmula (AT), en presencia de una base adecuada, opcionalmente en un disolvente adecuado, a una temperatura adecuada.



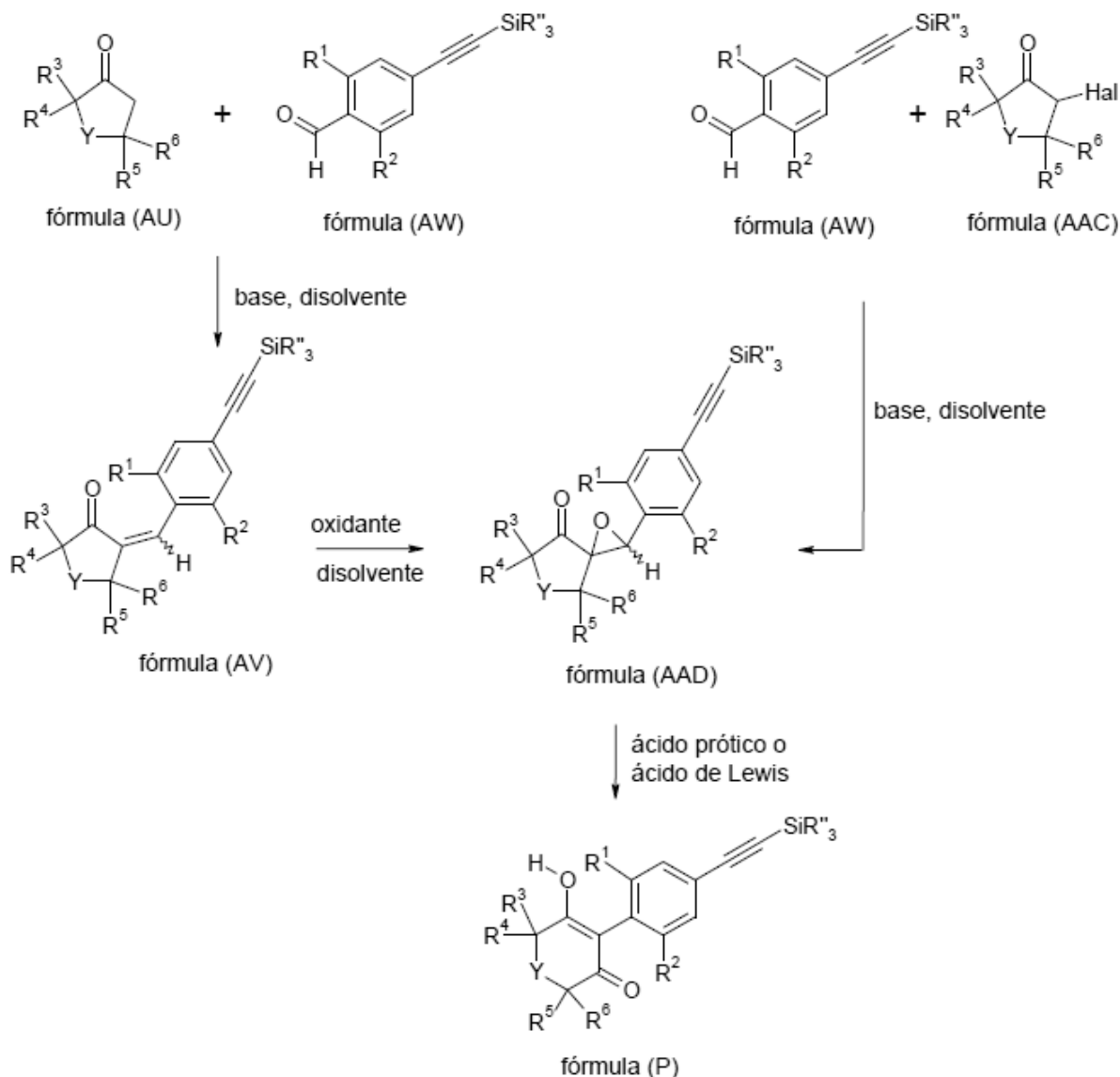
Bases adecuadas incluyen hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo (tal como hidróxido de sodio, hidróxido de litio o hidróxido de potasio), alcóxidos de metal alcalino o alcalinotérreo (tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio, terc-butoxido de potasio o terc-butoxido de sodio), carbonatos de metal alcalino o alcalinotérreo (tal como carbonato de potasio o carbonato de sodio, o bicarbonato de sodio), amidas de metal (tal como diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de litio o 2,2,6,6-tetrametilpiperidida de litio), organometálicas (tal como bromuro de etilmagnesio o butyllitio) o hidruros de metal (tal como hidruro de sodio o hidruro de potasio). Disolventes adecuados incluyen hidrocarburos clorados, éteres, alcoholes, aromáticos y distintos disolventes apróticos polares, por ejemplo 1,2-dimetoxietano, tetrahydrofurano, 1,4-dioxano, éter dietílico, éter dibutílico, diclorometano, dicloroetano, acetonitrilo, dimetil sulfóxido, *N,N*-dimetilformamida, benceno, tolueno, metanol, etanol, isopropanol o terc-butanol y se seleccionan para ser compatibles con la base en las condiciones de reacción. La reacción también puede realizarse en condiciones bifásicas, en las que un reactivo de transferencia de fase también se utiliza normalmente en 0.001-50 mol%. El reactivo de transferencia de fase es preferiblemente una sal de amonio cuaternaria, un éter de corona, un polietilenglicol o sal de fosfonio. Más preferiblemente, la reacción se realiza usando diisopropilamida de litio en tetrahydrofurano en un rango de temperatura de -100°C a 60°C. La conversión de un compuesto de fórmula (AAC) en un compuesto de fórmula (AAB) puede considerarse que es un ejemplo de la condensación de Darzens (ver por ejemplo WO 2010136431; W. N. Wassef, M. M. El-Barky, Journal of Chemical Research, Synopses (1990), (12), 402-3; J. Li, X. Liu, X. Li, Youji Huaxue (2007), 27(11), 1428-1431; Y. Tong, Y. Cheng, X. Guo, S. Wu, Hecheng Huaxue (2007), 15(1), 102-104; C. Parmenon, J. Guillard, D. Caignard, N. Hennuyer, B. Staels, V. Audinot-Bouchez, J. Boutin, C. Dacquet, A. Ktorza, M. Viaud-Massuard, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters (2008), 18(5), 1617-1622; H. Xiao, X. Han, J. Xiong, Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2007), p11; J. M. Concellon, E. Bardales, R. Llavona, Journal of Organic Chemistry (2003), 68(4), 1585-1588).

Los compuestos de fórmula (AAC), en donde Y es O o CR⁸R⁹ son compuestos conocidos (ver por ejemplo WO 2010136431; B. Sreedhar, P. S. Reddy, M. Madhavi, Synthetic Communications (2007), 37(23), 4149-4156; R. R. Agarwal, S. S. Deshapande, Journal of the Indian Chemical Society (1949), 26, 483-6; H. Richet, R. Dulou, R., G. Dupont, Bulletin de la Societe Chimique de France (1947), 693-9; H. Richet, Ann. Chim. [12] (1948), 3 317-54; I. K. Korobitsyna, Yu. K. Yur'ev, Yu. A. Cheburkov, E. M. Lukina, Russian Journal of General Chemistry (1955), 25, 734-8; I. K. Korobitsyna, Yu. K. Yur'ev, Yu. A. Cheburkov, E. M. Lukina, Russian Journal of General Chemistry (1955), 25,

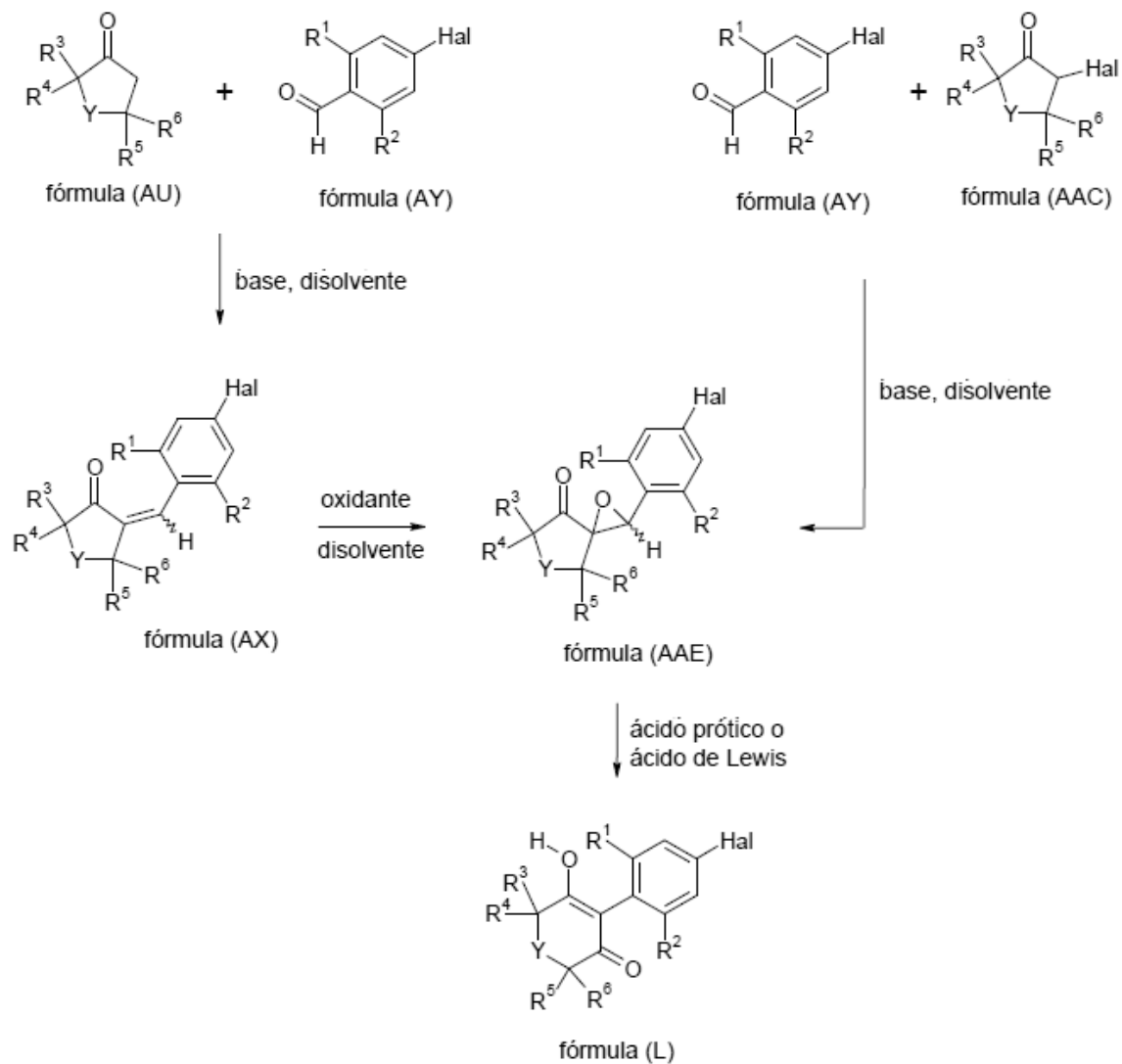
690-702; F. Leonard, A. Wajngurt, H. Horn, *Journal of Organic Chemistry* (1956), 21, 1400-4; I. K. Korobitsyna, I. G. Zhukova, V. A. Kuvshinova, N. N. Gaidamovich, Yu. K. Yur'ev, *Doklady Akademii Nauk SSSR* (1957), 114, 327-30; I. K. Korobitsyna, I. G. Zhukova, I. G. Yu. K. Yur'ev, *Russian Journal of General Chemistry* (1959), 29, 2190-6; I. K. Korobitsyna, L. L. Rodina, L. M. Stashkova, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* (1966), (6), 843-7; G. Hoehne, F. Marschner, K. Praefcke, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* (1975), 108(2), 673-82; H. Saimoto, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1983), 56(10), 3078-87; A. M. Zvonok, N. M. Kuz'menok, I. G. Tishchenko, L. S. Stanishevskii, *Russian Journal of General Chemistry* (1985), 21(6), 1330-4) o pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AU) en condiciones conocidas.

Los compuestos de fórmula (AAC), en donde Y es S, S(O) y S(O)₂, son compuestos conocidos (ver por ejemplo M. Polievka, L. Uhlár, V. Patek, *Petrochemia* (1973), 13(5-6), 156-60; N. N. Novitskaya, B. V. Flekhter, G. M. Prokhorov, A. S. Lukmanova, G. A. Tolstikov, G. V. Leplyanin, S. A. Lange, M. V. Strashnov, SU 468920 A1; P. H. McCabe, W. Routledge, *Tetrahedron Letters* (1976), (1), 85-6; T. S. Chou, C. Y. Tsai, *Tetrahedron Letters* (1992), 33(29), 4201-4) o pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AU) en condiciones conocidas. Compuestos de fórmula (AAC), en donde Y es C(O), pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AU) en condiciones de halogenación similares.

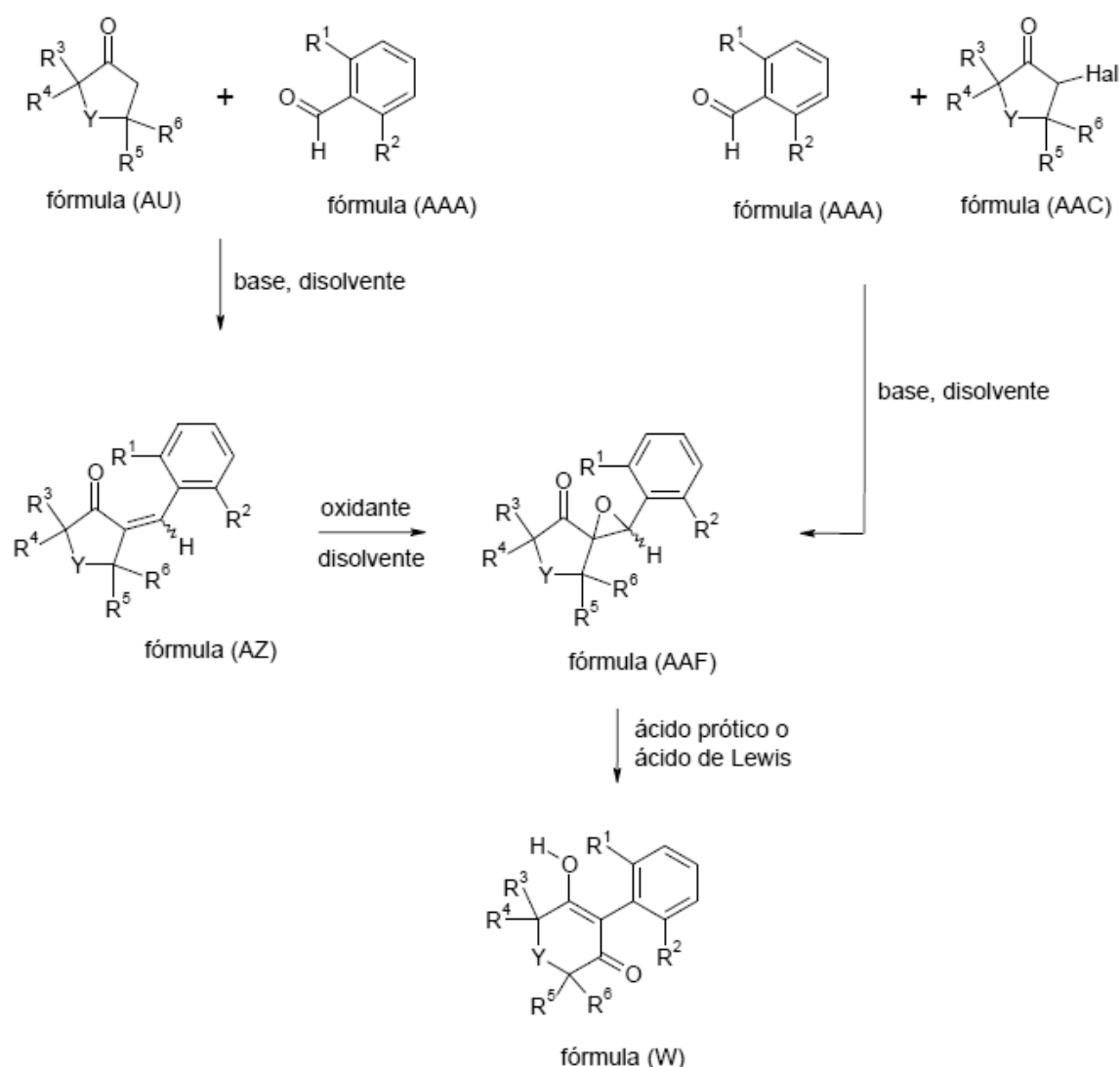
Los compuestos de fórmula (P), en donde R'' es alquiloC₁-C₄, también puede prepararse a partir de compuestos de fórmula (AAD), utilizando procedimientos similares y condiciones descritas previamente. Compuestos de fórmula (AAD) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (AU) y (AW), mediante compuestos de fórmula (AV), o a partir de compuestos de fórmula (AAC) y (AW).



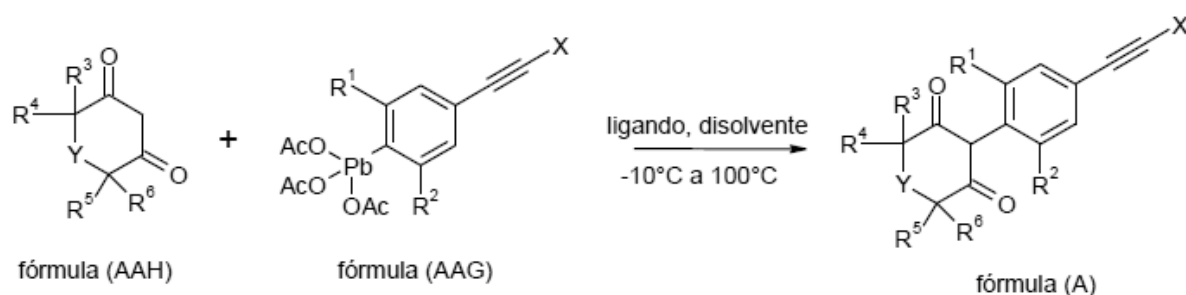
De forma similar, un compuesto de fórmula (L) también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AAE). Un compuesto de fórmula (AY) es conocido en la bibliografía o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos utilizando métodos conocidos.



- 5 De forma similar, un compuesto de fórmula (W) también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AAF), que pueden prepararse utilizando una química similar a la descrita previamente.



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



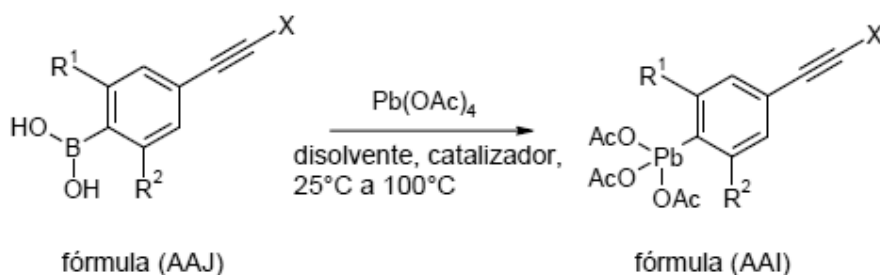
Los compuestos de fórmula (AAH), en donde Y es O, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante rutas análogas a las descritas en la literatura (ver, por ejemplo, M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405; M. Morgan y E. Heyningen, *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), 79, 422-424; I. Korobitsyna y K. Pivnitskii, *Russian Journal of General Chemistry*, (1960), 30, 4016-4023; T. Terasawa y T. Okada, *J. Org. Chem.*, (1977), 42 (7), 1163-1169; R. Anderson *et al.* US5089046; R. Altenbach, K. Agrios, I. Drizin y W. Carroll, *Synth. Commun.*, (2004), 34 (4) 557-565; R. Beaudegnies *et al.*, WO2005/123667; W. Li, G. Wayne, J. Lallaman, S. Chang y S. Wittenberger, *J. Org. Chem.* (2006), 71, 1725-1727; R. Altenbach, M. Brune, S. Buckner, M. Coghlan, A. Daza, A. Fabiyi, M. Gopalakrishnan, R. Henry, A. Khilevich, M. Kort, I. Milicic, V. Scott, J. Smith, K. Whiteaker y W. Carroll, *J. Med. Chem.*, (2006), 49(23), 6869-6887; Carroll *et al.*, WO 2001/083484 A1; J. K. Crandall, W. W. Conover, *J. Org. Chem.* (1978), 43(18), 3533-5; I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* (1966), (6), 848-854).

Los compuestos de fórmula (AAH), en donde Y es S, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante rutas análogas a las descritas en la literatura (ver, por ejemplo, E. Fehnel y A. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, (1955), 77, 4241-4244; E. Er y P. Margaretha, *Helvetica Chimica Acta* (1992), 75(7), 2265-69; H. Gayer *et al.*, DE 3318648 A1).

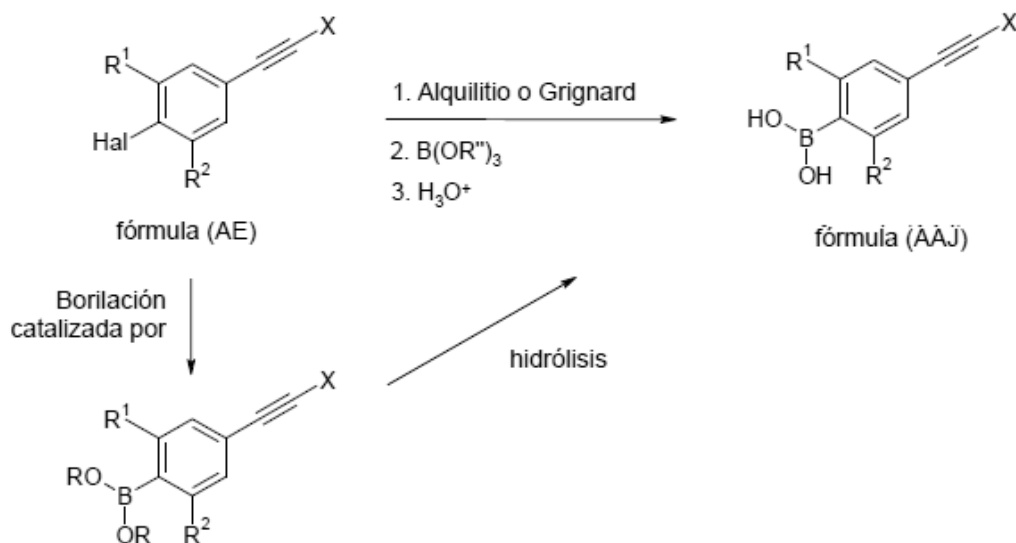
Los compuestos de fórmula (AAH), en donde Y es C(O), son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante rutas análogas a las descritas en la literatura (ver, por ejemplo, R. Götz y N. Götz, WO2001/060776 R. Götz *et al.* WO 2000/075095; M. Benbakkar *et al.*, *Synth. Commun.* (1989) 19(18) 3241-3247; A. Jain y T. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, (1955), 42, 279; N. Ahmad *et al.*, *J. Org. Chem.*, (2007), 72(13), 4803-4815; F. Effenberg *et al.*, *Chem. Ber.*, (1986), 119, 3394-3404 y referencias en dicho documento).

Los compuestos de fórmula (AAH), en donde Y es CR⁸R⁹ son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante rutas análogas a las descritas en la literatura (ver por ejemplo, M. Muehlebach *et al.*, WO08/110307; M. Muehlebach *et al.*, WO08/110308; S. Spessard y B. Stoltz, *Organic Letters*, (2002), Vol. 4, No. 11, 1943-1946; F. Effenberg *et al.*, *Chem. Ber.*, (1984), 117, 3280-3296; W. Childers *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2006), 2217-2218; W. Childers *et al.*, US2006/0004108; H. Schneider y C. Luethy, EP1352890; D. Jackson, A. Edmunds, M. Bowden y B. Brockbank, WO2005/105745 y WO2005/105717; R. Beaudegnies, C. Luethy, A. Edmunds, J. Schaezter y S. Wendeborn, WO2005/123667; J-C. Beloeil, J-Y. Lallemand, T. Prange, *Tetrahedron*, (1986), Vol. 42, No. 13, 3491-3502; G. Stork y R. Danheiser, *J. Org. Chem.*, (1973), 38 (9), 1775-1776; H. Favre *et al.*, *Can. J. Chem.* (1956), 34 1329-39; R. Shriner y H. Todd, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, (1943), 200-202).

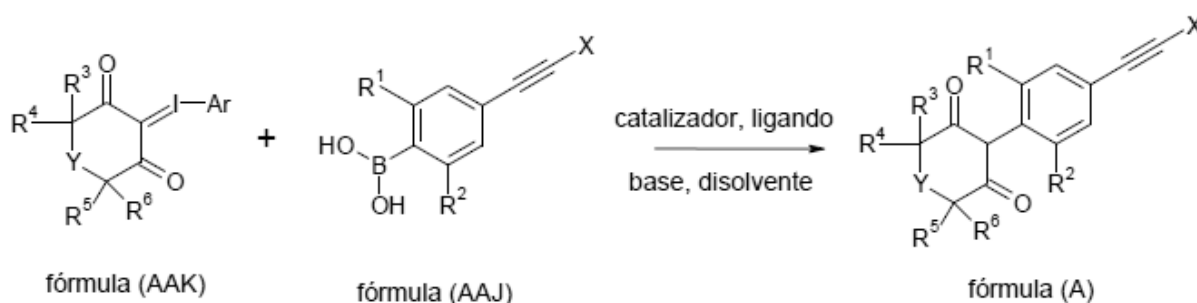
Un compuesto de fórmula (AAI), en donde X es metilo, pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AAJ) mediante tratamiento con tetraacetato de plomo en un disolvente adecuado (por ejemplo cloroformo) a 25°C a 100°C (preferiblemente 25-50°C) y opcionalmente en presencia de un catalizador tal como diacetato de mercurio, de acuerdo con procedimientos descritos en la literatura (por ejemplo ver, K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet y J-P. Galy, *Letters in Organic Chemistry*, (2005), 2, 407-409; J. Morgan y J. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*; (1990), 3, 715-720).



Un ácido aril borónico de fórmula (AAJ), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de un haluro de arilo de fórmula (AE), en donde Hal es bromo o yodo, mediante métodos conocidos (ver, por ejemplo, W. Thompson y J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 5237-5243 y R. Hawkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 3053-3059). De esta forma, un haluro de arilo de fórmula (AE) puede tratarse con un haluro de alquilo litio o alquil magnesio a baja temperatura y el reactivo de aril magnesio o aril litio obtenido se deja reaccionar con un trialkilborato, B(OR'')₃, preferiblemente trimetilborato, para proporcionar un dialquilboronato de arilo que puede hidrolizarse hasta obtener el ácido borónico deseado de fórmula (AAJ), en donde X es metilo, en condiciones ácidas. De forma alternativa, la misma transformación general del compuesto (AE) en el compuesto (AAJ), en donde X es metilo, puede lograrse a través de una reacción de borilación catalizada con paladio en condiciones conocidas utilizando reactivos conocidos (ver por ejemplo T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyauro, *J. Org. Chem.* (1995), 60, 7508-7501; y K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 5359-5363), con posterior hidrólisis del éster de boronato intermediario.

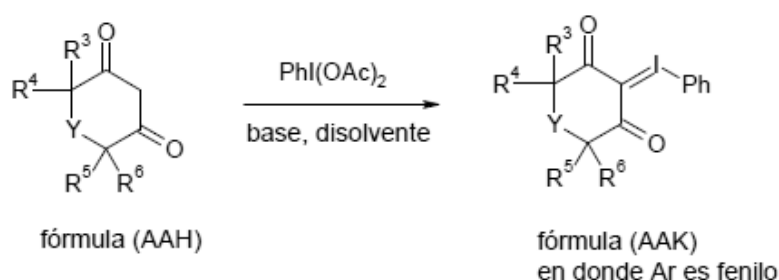


En un abordaje alternativo, un compuesto de fórmula (A), en donde X es metilo, puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de fórmula (AAK), en donde Ar es un resto arilo (preferiblemente fenilo) con un ácido arilborónico de fórmula (AAJ), en donde X es metilo, en presencia de un adecuado catalizador de paladio, una base adecuada, y opcionalmente en presencia de un ligando o aditivo adecuado y en un disolvente adecuado.

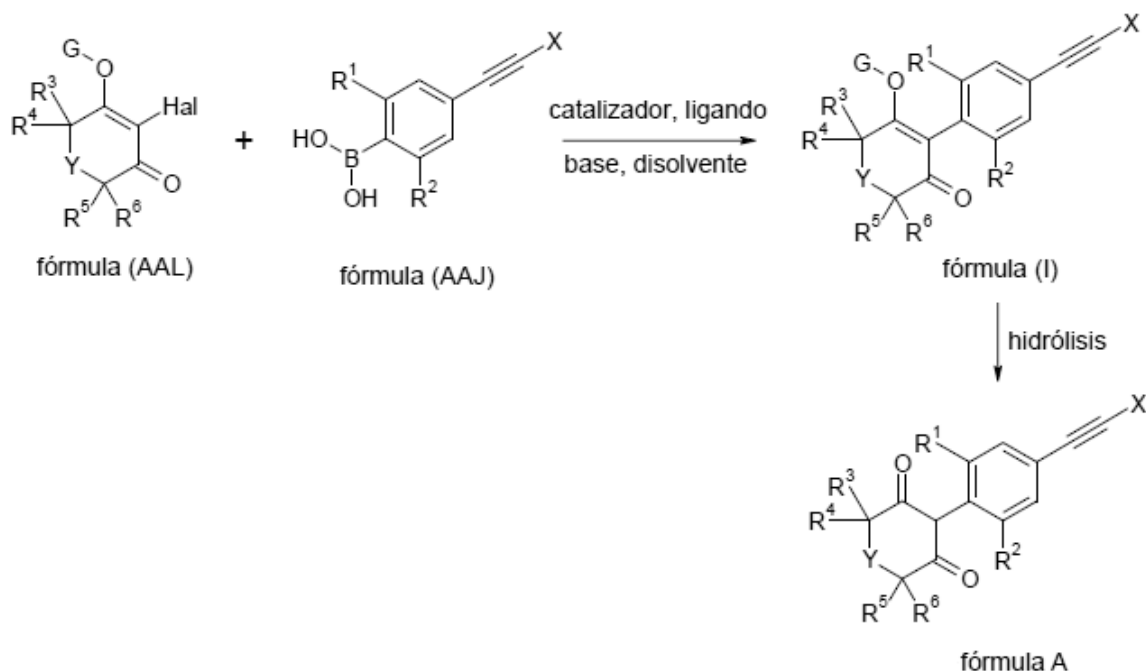


Catalizadores de paladio adecuados incluyen, por ejemplo dihaluros de paladio(II), acetato de paladio(II) y sulfato de paladio(II) y es preferiblemente acetato de paladio(II). Ligandos adecuados incluyen trifenil-fosfina, triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclo-hexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo, 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropil-bifenilo, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno y 1,2-bis(difenilfosfino)etano. La reacción también puede llevarse a cabo en presencia de otros aditivos, tales como sales de tetralquilamonio, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. Bases adecuadas incluyen hidróxidos de metal alcalino, especialmente hidróxido de litio. Un disolvente adecuado es 1,2-dimetoxietano acuoso.

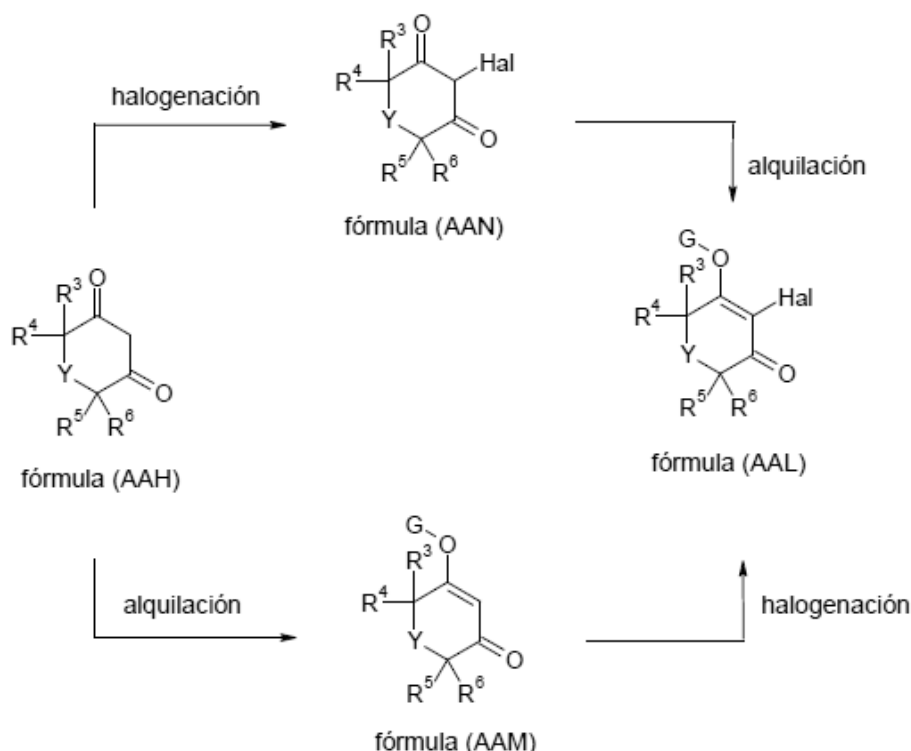
Un compuesto de fórmula (AAK), en donde Ar es fenilo, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AAH) mediante tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como un (diacetoxi)yodobenceno o yodosilbenceno y una base tal como carbonato de sodio acuoso, hidróxido de litio o hidróxido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



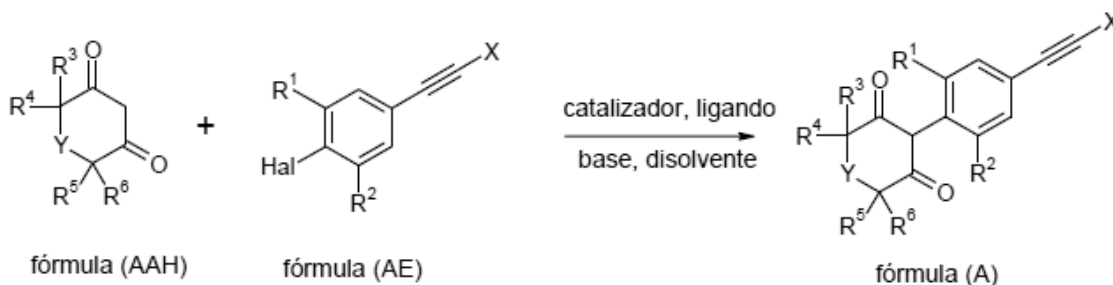
En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula I, en donde X es metilo, puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AAL) (en donde G es preferiblemente alquiloC₁₋₄ y Hal es un halógeno, preferiblemente bromo o yodo), con un ácido arilborónico de fórmula (AAJ) en presencia de un adecuado catalizador de paladio (por ejemplo 0.001-50% acetato de paladio(II) con respecto al compuesto (AAL)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (AAL)) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo 0.001-50% (2-diciclohexilfosfino)-2',6'-dimetoxibifenilo con respecto al compuesto (AAL)) y en un disolvente adecuado (por ejemplo tolueno), preferiblemente entre 25°C y 200°C. Acoplamientos similares son conocidos en la literatura (ver por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46 (36), 5987-5990). Un compuesto de fórmula I, en donde X es preferiblemente metilo, puede convertirse en un compuesto de fórmula (A) mediante hidrólisis del éter de enol en condiciones conocidas.



Un compuesto de fórmula (AAL) puede prepararse mediante halogenación de un compuesto de fórmula (AAH), con posterior reacción del haluro de fórmula (AAN) resultante con un haluro de alquiloC₁₋₄ o tri- alquilC₁₋₄-ortoformato en condiciones conocidas, por ejemplo mediante los procedimientos de R. Shepherd y A. White (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 2153-2155) e Y.-L. Lin *et al.* (*Bioorg. Med. Chem.* (2002), 10, 685-690). De forma alternativa, un compuesto de fórmula (AAL) puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AAH) con un haluro de alquiloC₁₋₄ o un tri-alquilC₁₋₄-ortoformato y halogenando el resultante éter de enol de fórmula (AAM) en condiciones conocidas (ver por ejemplo Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46(36), 5987-5990).

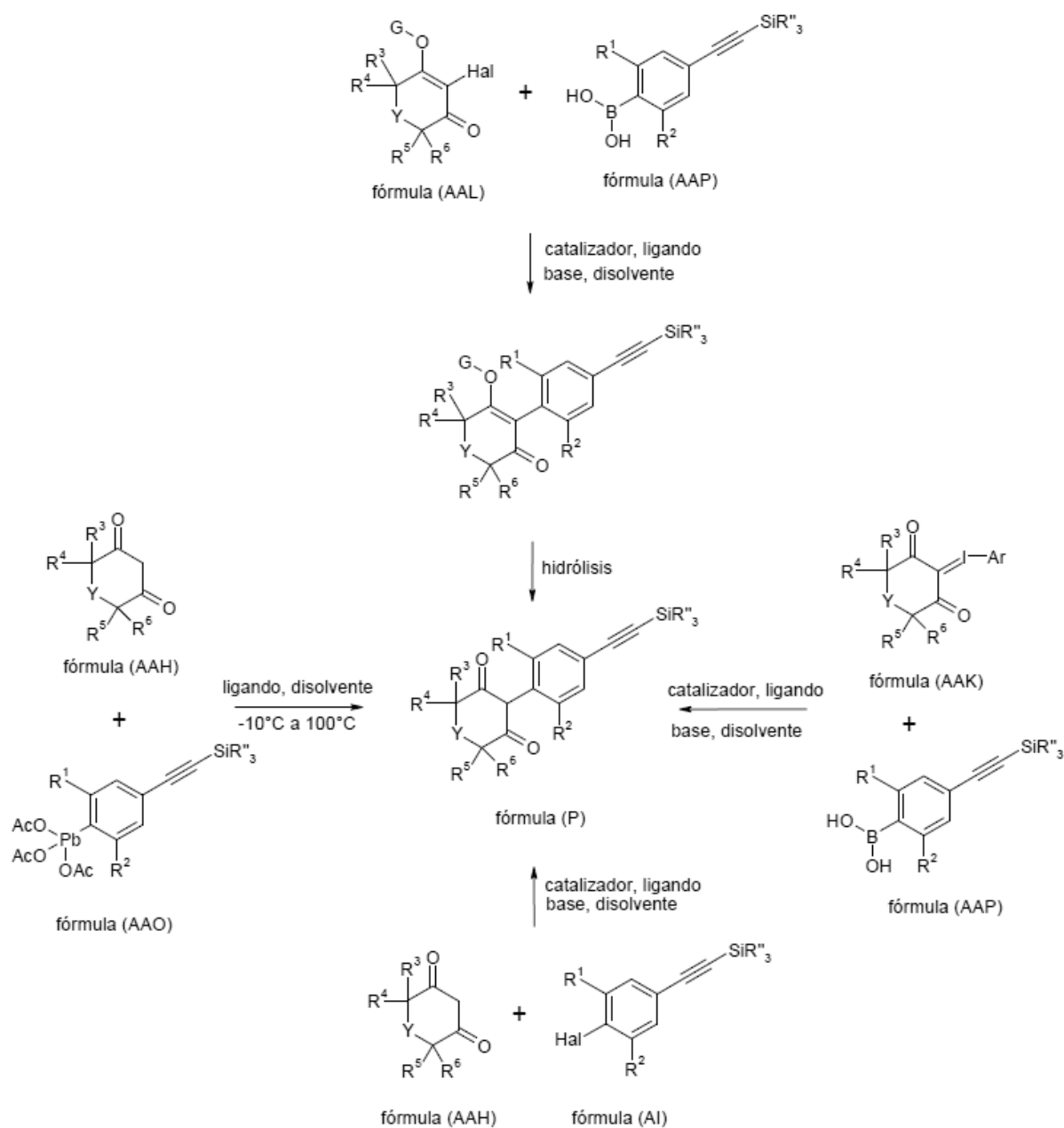


En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (A), en donde X es metilo, puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AAH) con un compuesto de fórmula (AE) en presencia de un adecuado catalizador de paladio (por ejemplo 0.001-50% acetato de paladio(II) con respecto al compuesto (AAH)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (AAH)) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo 0.001-50% (2-diciclohexilfosfina)-2',4',6'-triisopropilbifenilo con respecto al compuesto (AAH)) y en un disolvente adecuado (por ejemplo dioxano), preferiblemente entre 25°C y 200°C y opcionalmente bajo calentamiento por microondas.

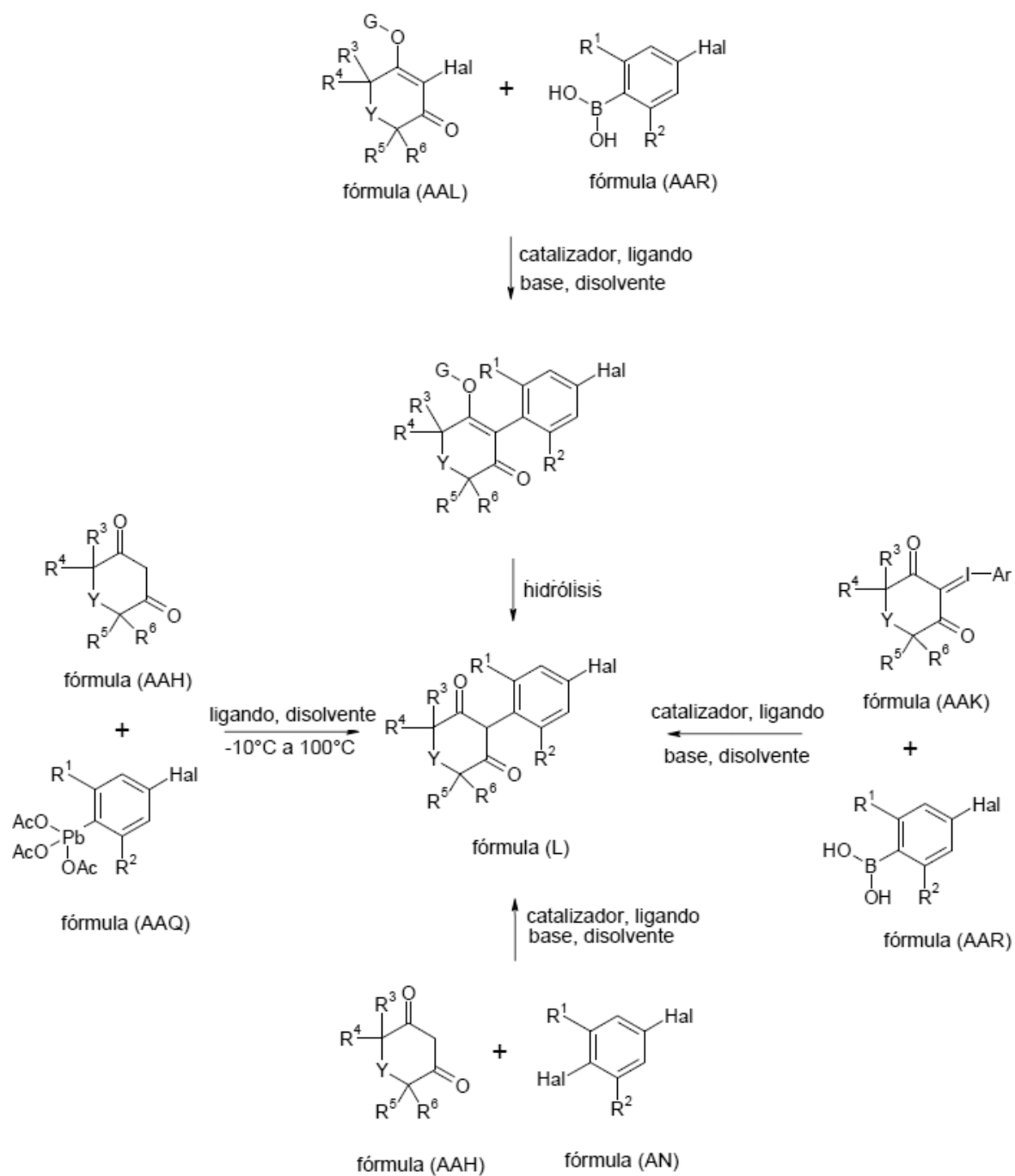


- 10 Acoplamiento similares son conocidos en la literatura (ver por ejemplo, S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong *et al.* WO 2005/000233). De forma alternativa, un compuesto de fórmula (A) puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AAH) con un compuesto de fórmula (AE) en presencia de un catalizador de cobre adecuado (por ejemplo 0.001-50% yoduro de cobre(I) con respecto al compuesto (AAH)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de carbonato de cesio con respecto al compuesto (AAH)) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo 0.001-50% L-prolina con respecto al compuesto (AAH)) y en un disolvente adecuado (por ejemplo dimetilsulfóxido), preferiblemente entre 25°C y 200°C.
- 15 Acoplamiento similares son conocidos en la literatura (ver por ejemplo, Y. Jiang *et al.*, Synlett, (2005), 18, 2731-2734 y X. Xie *et al.*, Organic Letters (2005), 7(21), 4693-4695).

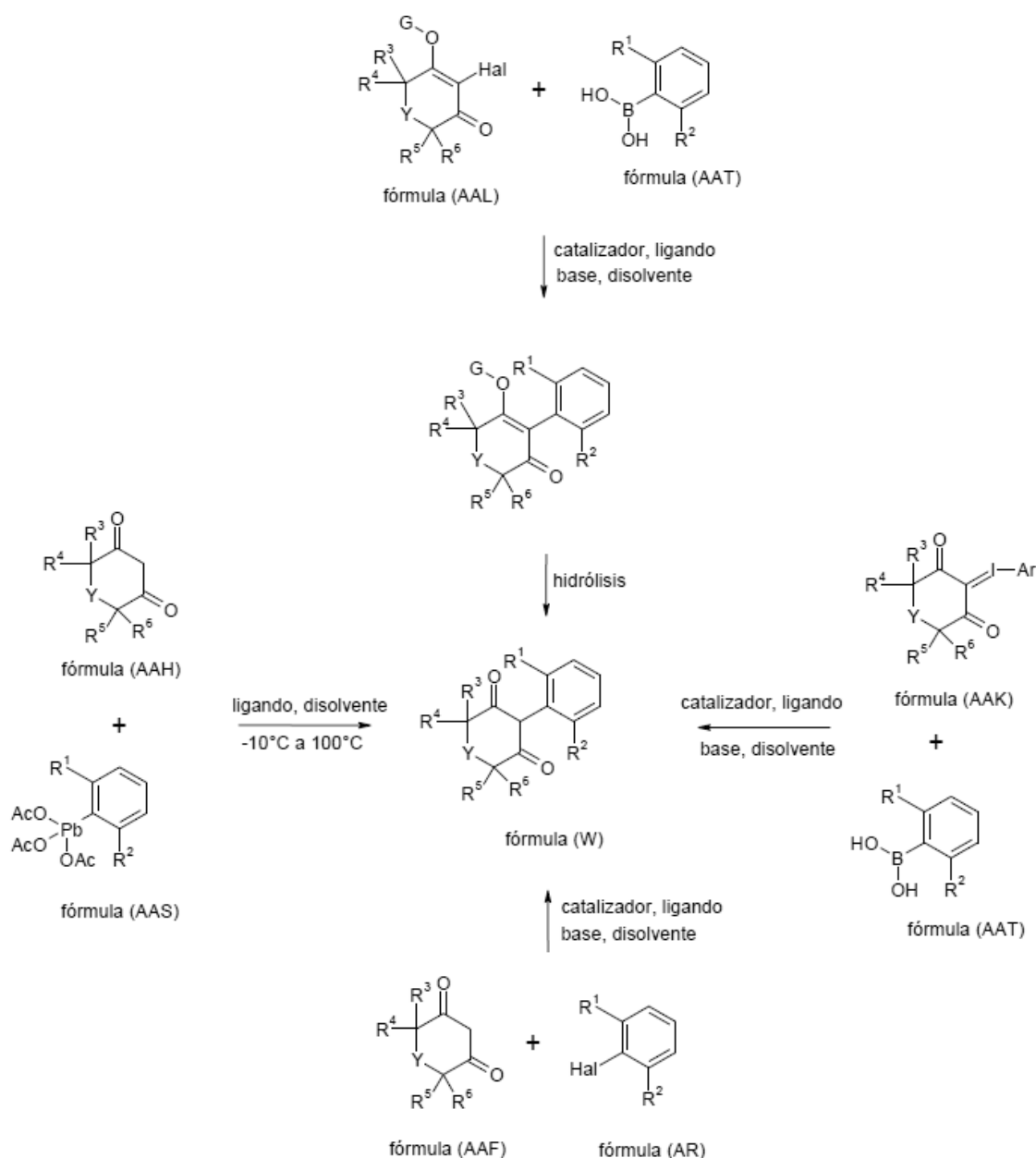
- 20 Un compuesto de fórmula (P), en donde R'' es alquiloC₁-C₄, también puede prepararse utilizando métodos similares a los descritos previamente, comenzando a partir de precursores sililados (AAO), (AAP) y (AAI). Los compuestos (AAO), (AAP) y (AAI) son compuestos conocidos o pueden prepararse utilizando métodos similares a los descritos previamente.



De forma similar, un compuesto de fórmula (L) también puede prepararse a partir de precursores halogenados adecuados, utilizando métodos similares a los descritos previamente.

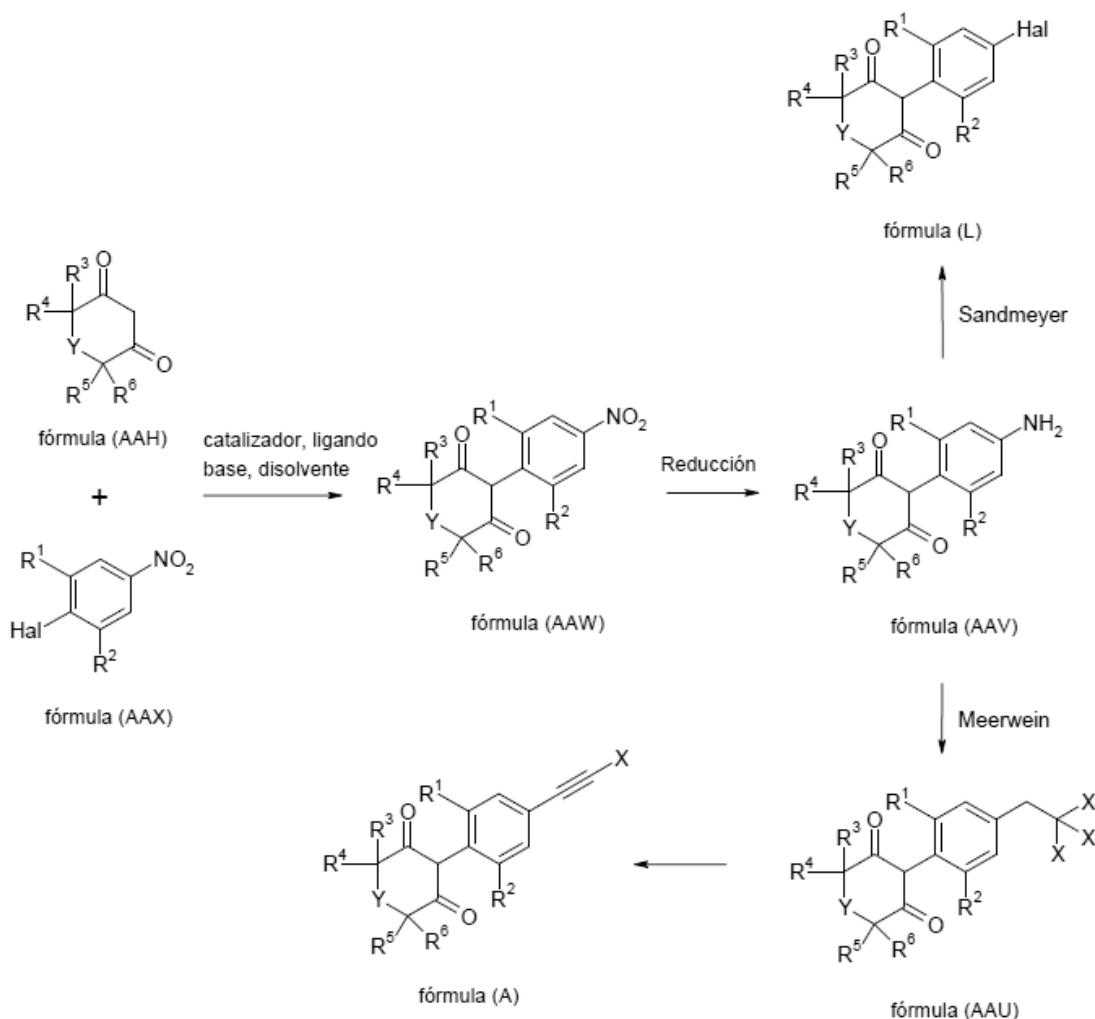


De forma similar, un compuesto de fórmula (V) también puede prepararse a partir de precursores adecuados, utilizando métodos similares a los descritos previamente.



Más aun, un compuesto de fórmula (L) puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AAH) con un halonitrobenceno de fórmula (AAX) (en condiciones similares a las descritas para acoplamiento de un compuesto de fórmula (AAH) y un compuesto de fórmula (AE) para proporcionar un compuesto de fórmula (A)), para proporcionar un compuesto de fórmula (AAW) que luego se reduce en condiciones estándar (para ver un ejemplo similar ver T. N. Wheeler, CA1113959). La anilina (AAV) luego se convierte en el haluro de arilo (L) en condiciones de Sandmeyer (para ver un ejemplo similar ver T. N. Wheeler, CA1113959). De forma alternativa, un compuesto de fórmula AAU, en donde X es cloro, puede prepararse haciendo reaccionar la anilina de fórmula AAV con 1,1-dicloroetileno, una sal de metal adecuada tal como cloruro de cobre(II), un nitrito de metal o alquilo adecuado en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. Dicha reacción es un ejemplo de una arilación de Meerwein y en la literatura se conocen ejemplos de la misma (ver por ejemplo T. Himmler, US 20100234651 y J-P. A. M. Bongartz, J. T. M. Linders, L. Meerpoel, G. S. E. Van Lommen, E. Coesemans, M. Braeken, C. F. R. N. Buyck, M. J. M. Berwaer, K. A. G. J. M. De Waepenaert, P. W. M. Roevens, G. M. Boeckx, P. V. Davidenko, WO 2008148868).

Un compuesto de fórmula (A) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AAU) en condiciones similares a las descritas para convertir un compuesto de fórmula (J) en un compuesto de fórmula (D).



Procesos para la preparación de compuestos de diona cíclica de 4-etinil-fenilo o 4-(but-1-inil)-fenilo en la fórmula (ZZ)

- Los compuestos de diona cíclica de 4-etinil-fenilo (y derivados de ceto-enol de los mismos), en la fórmula (ZZ) tal como se divulga en la presente en la que XX es hidrógeno, pueden prepararse siguiendo los procedimientos descritos en la presente, por ejemplo, anteriormente en la presente, sustituyendo, en los casos relevantes, los reactivos a base de acetileno apropiados en las reacciones relevantes, particularmente con referencia a los precedentes en la literatura, o mediante desprotección de compuestos de acetileno sustituidos por sililo (SiR_3) (tal como un compuesto de fórmula (P), (AI), (AW), (AAP), (AAO), siempre que en este caso estos tengan una diona cíclica estrechamente definida (o derivado de ceto-enol cíclico de la misma) de acuerdo con/que corresponde a la diona cíclica o ceto-enol cíclico tal como se define en la fórmula (ZZ)), por ejemplo usando condiciones conocidas. Ver, por ejemplo, los Ejemplos 17, 18 y 19 más adelante en la presente.

- En una realización, los compuestos de diona cíclica de 4-(but-1-inil)-fenilo (y derivados de ceto-enol de los mismos), en la fórmula (ZZ) tal como se divulga en la presente en la que XX es etilo, se preparan usando una modificación apropiada de los procesos para preparar los compuestos de diona cíclica de 4-(prop-1-inil)-fenilo en la fórmula (I).

Composiciones herbicidas

- En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para su uso en un método para controlar malezas (por ejemplo, monocotiledóneas tales como malezas herbáceas) en cultivos de plantas útiles, cuya composición comprende un compuesto de fórmula (I) como se definió en la presente (por ejemplo, una cantidad herbicidamente efectiva del mismo) y una sustancia agroquímicamente aceptable sustancialmente inerte (por ejemplo, un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, un adyuvante agroquímicamente aceptable, un emulsionante/tensioactivo/sustancia tensioactiva y/u otro aditivo agroquímicamente aceptable).

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para su uso en un método para controlar malezas (por ejemplo, monocotiledóneas tales como malezas herbáceas) en cultivos de plantas útiles que comprenden un compuesto de fórmula (I) como se define en la presente (por ejemplo una cantidad herbicidamente efectiva del mismo) y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

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

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden utilizarse como agentes de protección de cultivo en forma no modificada, tal como se obtienen mediante síntesis, pero, para su uso como herbicidas, son generalmente formulados en composiciones herbicidas (formulaciones), por ejemplo en una variedad de modos que contienen una o más sustancias agroquímicamente aceptables sustancialmente inertes (por ejemplo un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, un emulsionante/tensioactivo/sustancia tensioactiva agroquímicamente aceptable y/u otro aditivo agroquímicamente aceptable).

Las formulaciones (composiciones herbicidas) pueden encontrarse en varias formas físicas, por ejemplo, en forma de polvos sueltos, geles, polvos humectables, gránulos recubiertos o impregnados para distribución manual o mecánica en los sitios objetivo, gránulos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, gránulos emulsionables, comprimidos dispersables en agua, comprimidos efervescentes, cintas solubles en agua, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua (EW) o de agua en aceite (WO), otros sistemas multifase, como productos de aceite/agua/aceite y agua/aceite/agua, fluidos de aceite, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones en cápsula, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible en agua como portador), películas de polímero impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, como se indica en el Manual sobre el Desarrollo y Uso de las Especificaciones de la FAO para Productos de Protección de Plantas, 5ta Edición, 1999. El ingrediente activo puede incorporarse en microfibras o microvarillas formadas de polímeros o monómeros polimerizables y que tienen un diámetro de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50 micrones y una relación de aspecto de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1000.

Dichas formulaciones pueden utilizarse directamente o diluirse antes de su uso. Pueden aplicarse mediante un equipo adecuado de pulverización de aplicación terrestre o aérea u otro equipo de aplicación terrestre, como sistemas de irrigación de eje central o medios de irrigación por goteo/chorro. Las formulaciones diluidas pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones pueden prepararse, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con adyuvantes de la formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también pueden estar contenidos en microcápsulas finas que consisten en un núcleo y una carcasa polimérica. Las microcápsulas comúnmente tienen un diámetro de 0.1 a 500 micrones. Las mismas contienen ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente 25 a 95% en peso del peso de la cápsula. Los ingredientes activos pueden presentarse en forma de material técnico líquido, en forma de una solución adecuada, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida o como un sólido monolítico. Las membranas de encapsulación comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno u otro material similar adecuado para la formación de membranas, poliacrilonitrilo, poliácrlato, poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano, resinas de aminoplasto o almidón químicamente modificado, u otros polímeros que son conocidos por los entendidos en la técnica a este respecto.

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

Los ingredientes activos pueden absorberse sobre un portador poroso. Esto puede permitir que los ingredientes activos sean liberados en sus alrededores en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Otras formas de formulaciones de liberación controlada son gránulos o polvos en los cuales el ingrediente activo se dispersa o se disuelve en una matriz sólida que consiste en un polímero, una cera o una sustancia sólida adecuada de peso molecular inferior. Son polímeros adecuados los acetatos polivinílicos, los poliestirenos, las poliolefinas, los alcoholes polivinílicos, las pirrolidonas polivinílicas, las pirrolidonas polivinílicas alquiladas, los copolímeros de polirrolidonas polivinílicas y anhídrido maleico, y los ésteres y semiésteres de los mismos, o los ésteres de celulosa químicamente modificada, como carboximetilcelulosa, metilcelulosa o hidroxietilcelulosa, ejemplos de ceras adecuadas son la cera de polietileno, la cera de polietileno oxidado, las ceras de ésteres, como las ceras montana, las ceras de origen natural, como la cera de carnauba, la cera de candelilla o la cera de abejas, etc. Otros materiales de matriz adecuados para formulaciones de liberación lenta son el almidón, la estearina y la lignina.

Los ingredientes de formulación (por ejemplo ingredientes inertes) adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención generalmente se conocen *per se*.

- Como un portador líquido y/o disolvente (por ejemplo, un disolvente orgánico), por ejemplo para su uso en la composición herbicida de acuerdo con la invención, pueden utilizarse: agua, un disolvente aromático tal como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno o una mezcla de los mismos, cumeno, una mezcla de hidrocarburos aromáticos con un rango de ebullición entre 140 y 320°C (por ejemplo conocidos con varias marcas tales como Solvesso®, Shellsol A®, Caromax®, Hydrosol®), un portador paraafínico o isoparaafínico tal como aceite de parafina, aceite mineral, un disolvente de hidrocarburos desaromatizados con un rango de ebullición entre 50 y 320°C (por ejemplo, conocido con la marca Exxsol®), un disolvente de hidrocarburos no desaromatizados con un rango de ebullición entre 100 y 320°C (por ejemplo, conocido con la marca Varsol®), un disolvente isoparaafínico con un rango de ebullición entre 100 y 320°C (por ejemplo, conocido con marcas como Isopar® o Shellsol T®), un hidrocarburo tal como ciclohexano, tetrahidronaftaleno (tetralina), decahidronaftaleno, alfa-pineno, d-limoneno, hexadecano, isooctano, un disolvente de éster tal como etilacetato, *n*- o *iso*-butilacetato, amilacetato, *i*-bornilacetato, 2-etilhexilacetato, un éster alquiloC₆ – C₁₈ de ácido acético (por ejemplo, conocido con la marca Exxate®, etiléster de ácido láctico, propiléster de ácido láctico, butiléster de ácido láctico, benzoato de bencilo, lactato de bencilo, dibenzoato de dipropilenglicol o un dialquiléster de ácido succínico, maleico o fumárico; un disolvente polar tal como *N*-metilpirrolidona, *N*-etilpirrolidona, pirrolidonas alquilo-C₃-C₁₈, gama-butirolactona, dimetilsulfóxido, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetil-lactamida, una dimetilamida de ácido graso C₄-C₁₈, dimetilamida de ácido benzoico, acetonitrilo, acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona, isoamilcetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metilisobutenilcetona (óxido de mesitilo), acetofenona, carbonato de etileno, carbonato de propileno o carbonato de butileno;
- un disolvente o diluyente de alcohol tal como metanol, etanol, propanol, *n*- o *iso*-butanol, *n*- o *iso*-pentanol, 2-etilhexanol, *n*-octanol, alcohol de tetrahidrofurfurilo, 2-metil-2,4-pentanodiol, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanón, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, éter butílico de etilenglicol, éter metílico de etilenglicol, dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol u otro disolventes de monoéter glicólico similar en base a etilenglicol, materia prima de butilenglicol o propilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol (por ejemplo PEG 400), un polipropilenglicol con una masa molecular de 400 - 4000 o glicerol;
- acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, 1,4-dioxano, abietato de dietilenglicol, clorobenceno, clorotolueno; un éster de ácidos grasos tal como octanoato de metilo, miristato de isopropilo, laurato de metilo, oleato de metilo, una mezcla de ésteres de metilo de ácidos grasos C₈-C₁₀, éster metílico de aceite de colza, éster etílico de aceite de colza, éster metílico de aceite de soja, éster etílico de aceite de soja; un aceite vegetal (por ejemplo, aceite de colza o aceite de soja); un ácido graso tal como ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico; o un éster de ácido fosfórico y fosfónico tal como trietil fosfato, un fosfato de tris-alquiloC₃-C₁₈, un fosfato de alquilarilo o fosfonato de bis-octil-octilo.
- Generalmente, el portador líquido de elección para la dilución de los concentrados es agua.
- Portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice (sílice ahumado o precipitado y opcionalmente funcionalizado o tratado, por ejemplo silanizado), arcilla atapulgita, diatomita, piedra caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita de calcio, cáscara de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscara de nuez molida, lignina y materiales similares, como se describe, por ejemplo, en el Artículo 1001 del Título 180 del Código de Reglamentos Federales de la EPA. (c) y (d). También pueden utilizarse fertilizantes en polvo o granulados como portadores sólidos.
- Un gran número de sustancias tensioactivas pueden utilizarse de forma ventajosa en las formulaciones sólidas y líquidas (composiciones herbicidas), especialmente en aquellas formulaciones (composiciones herbicidas) que pueden diluirse con un portador antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, anfóteras, no iónicas o poliméricas y pueden utilizarse como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión o para otros propósitos. Sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquil sulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; laurilsulfato de sodio, sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecylbencenosulfonato de calcio o sodio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquilenol, tales como etoxilatos de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquilenol, tales como etoxilato de tridecylalcohol; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; diésteres de alquilo de sales de 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 de polietilenglicol 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 también sustancias adicionales tal como se describe, por ejemplo, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.
- Ingredientes de formulación (por ejemplo, ingredientes inertes) adicionales que pueden utilizarse normalmente en formulaciones (composiciones herbicidas) incluyen inhibidores de la cristalización, sustancias modificadoras de la viscosidad, agentes de suspensión, tintes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes de luz, adyuvantes de mezcla, antiespumantes, agentes complejantes, soluciones amortiguadoras y/o sustancias neutralizadoras o modificadoras del pH, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, potenciadores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas, agentes de compatibilidad y/o solubilizadores, y/o también fertilizantes líquidos y sólidos.

Las composiciones (formulaciones) también pueden comprender sustancias activas adicionales, por ejemplo, herbicidas adicionales, protectores herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, fungicidas o insecticidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención además pueden incluir un aditivo (comúnmente denominado un adyuvante) que comprende un aceite mineral, un aceite de origen vegetal o animal, ésteres de alquilo (por ejemplo alquilo C₁-C₆) de dichos aceites, o mezclas de dichos aceites y derivados de aceite/ésteres de aceite. La cantidad de aditivo de aceite (adyuvante de aceite) usado en la composición de acuerdo con la invención generalmente es de 0.01 a 10%, en base a la mezcla en aerosol. Por ejemplo, el aditivo de aceite (adyuvante de aceite) puede agregarse al tanque de pulverización en la concentración deseada después de prepararse la mezcla en aerosol. Aditivos de aceite (adyuvantes de aceite) 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® (Loveland Products Inc.), ésteres de alquilo C₁-C₆ de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados de metilo o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo vacuno. Un aditivo de aceite preferido (adyuvante de aceite) contiene aceite de colza metilado (éster metílico de aceite de colza). Otro aditivo de aceite (adyuvante de aceite) preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos, esencialmente 80% en peso de ésteres de alquilo de aceites de pescado y 15% en peso de aceite de colza metilado (éster metílico de aceite de colza), y también 5% en peso de emulsionantes y modificadores del pH comúnmente utilizados. Aditivos de aceite (adyuvantes de aceite) especialmente preferidos comprenden éster alquilo C₁-C₆ de ácidos grasos C₈-C₂₂, especialmente el éster metílico de ácidos grasos C₈-C₂₂ (especialmente C₁₂-C₁₈); preferiblemente el éster metílico de ácido láurico, de ácido palmítico o de ácido oleico. Dichos ésteres son conocidos como metil laurato (CAS-111-82-0), metil palmitato (CAS-112-39-0) y metil oleato (CAS-112-62-9) respectivamente. Un derivado de éster metílico de ácido graso es AGNIQUE ME 18 RD-F® (por ejemplo disponible por Cognis). Estos y otros derivados de aceite también se conocen a partir del Compendio de Adyuvantes Herbicidas, 5ta Edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos de aceite (adyuvantes de aceite) mencionados anteriormente puede mejorarse además mediante su combinación con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. Ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros adecuados, por ejemplo para este fin, se mencionan en las páginas 7 y 8 del documento WO97/34485. Sustancias tensioactivas preferidas son tensioactivos aniónicos del tipo de dodecilsulfonato, especialmente las sales de calcio del mismo, y también tensioactivos no iónicos, del tipo del alcohol graso etoxilado. Como tensioactivos no iónicos, se le otorga especial preferencia a los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados que tienen preferiblemente un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensioactivos comercialmente disponibles son los del tipo Genapol (Clariant). También se prefieren los tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltriloxanos modificados con óxido de polialquilo que se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como SILWET L-77®, y también tensioactivos perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo de aceite (adyuvante de aceite) total generalmente es de 1 a 50% en peso del aditivo de aceite (adyuvante de aceite). Ejemplos de aditivos de aceite (adyuvantes de aceite) que consisten en mezclas de aceites y/o aceites minerales y/o derivados de los mismos con tensioactivos son TURBOCHARGE®, ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited) y AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

Las sustancias tensioactivas mencionadas anteriormente también pueden utilizarse en las formulaciones solas, es decir, sin aditivos de aceite (adyuvantes de aceite).

Más aun, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo de aceite (adyuvante de aceite)/tensioactivo puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de hidrocarburos aromáticos pesados tales como los disolventes SOLVESSO® o AROMATIC® (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede, por ejemplo, ser de 10 a 80% en peso del aditivo de aceite (adyuvante de aceite). Dichos aditivos de aceite (adyuvantes de aceite), que pueden estar presentes en mezcla con disolventes, se describen, por ejemplo, en el documento US 4.834.908. Un aditivo de aceite comercialmente disponible descrito en la presente se conoce con el nombre MERGE® (BASF). Otros aditivos de aceite (adyuvantes de aceite) de este tipo que son preferidos de acuerdo con la invención son SCORE® y ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG).

Además de los aditivos de aceite (adyuvantes de aceite) mencionados anteriormente, a los efectos de mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención, también pueden agregarse a la mezcla en aerosol formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo AGRIMAX® de ISP). También pueden utilizarse formulaciones de estructuras sintéticas tales como, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos de polovinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, BOND®, COURIER® o EMERALD®).

Un adyuvante de aceite (aditivo de aceite) particularmente preferido, por ejemplo, para uso en las composiciones herbicidas de la invención, es un concentrado emulsionable que consiste en:

(i) alcoholes etoxilados, que incluyen preferiblemente alcoholes grasos etoxilados C₁₂-C₂₂ (preferiblemente que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40); y

(ii) una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, que incluye preferiblemente (o incluye más preferiblemente 50% o más en peso de los hidrocarburos aromáticos pesados de) una mezcla de naftalenos donde cada uno de los

cuales está sustituido con uno o más alquilos, donde el(los) alquilo(s) tiene(n) en total 1-4 átomos de carbono por molécula de naftaleno (por ejemplo, Solvesso 200 NDTM); y

(iii) aceite de colza metilado (éster metílico del aceite de colza) (por ejemplo, Agnique ME 18 RD-FTM), como un adyuvante; preferiblemente presente en aproximadamente 47% p/p y/o aproximadamente 45% p/v del adyuvante de aceite/aditivo de aceite/concentrado emulsionable. Un ejemplo de un adyuvante de aceite (aditivo de aceite) concentrado emulsionable es ADIGORTM, que se puede adquirir en la actualidad en muchos países de Syngenta.

Cuando se utiliza el adyuvante de aceite concentrado emulsionable, este se añade preferiblemente a la composición herbicida después de la dilución (por ejemplo, con agua y/o en un tanque de pulverización), típicamente antes de la aplicación a las malezas y/o a los cultivos de plantas útiles y/o al locus de los mismos. En una realización particular, la composición herbicida, por ejemplo, después de la dilución (por ejemplo, con agua y/o en un tanque de pulverización), contiene el adyuvante de aceite concentrado emulsionable anterior, y adicionalmente sulfato de amonio y/o alcohol isopropílico.

Dichos aceites adyuvantes, tal como se describen en los párrafos anteriores, pueden emplearse como un o el líquido portador en el que un compuesto activo se disuelve, emulsiona o dispersa, según sea adecuado, para la forma física del compuesto activo.

En una realización particular alternativa, la composición herbicida de la invención comprende un adyuvante agroquímicamente aceptable que comprende el éster di-isononílico de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (por ejemplo, No. de registro CAS 1664 12-78-8), por ejemplo, tal como se adquiere de BASF como HexamollTM DINCHTM. "Isononil" en este contexto se pretende que se refiera a uno o más, preferiblemente una mezcla de dos o más, isómeros ramificados de C₉H₁₉. En una realización particular, la composición herbicida, por ejemplo, después de la dilución (por ejemplo, con agua y/o en un tanque de pulverización), contiene éster di-isononílico de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, y adicionalmente sulfato de amonio y/o alcohol isopropílico.

En una realización particular alternativa, la composición herbicida de la invención comprende un adyuvante agroquímicamente aceptable que comprende un adyuvante de fosfato orgánico y/o fosfonato orgánico. Preferiblemente, el adyuvante de fosfonato es un éster de tris-[alquilo C₄-C₁₂ o 2-(alcoxi C₂-C₆)etil-] de ácido fosfórico, o más preferiblemente es un tris-(2-etilhexil)fosfato, tris-n-octilfosfato y/o tris-[2-(n-butoxi)etil]fosfato, o más preferiblemente es tris-(2-etilhexil)fosfato. Preferiblemente, el adyuvante de fosfonato es un éster bis-(alquilo C₃-C₁₂) de un ácido alquil C₃-C₁₂-fosfónico, o más preferiblemente es un bis-(2-etilhexil)(2-etilhexil)fosfonato, bis-(2-etilhexil)(n-octil)fosfonato y/o di-n-butil(n-butil)fosfonato.

Las formulaciones (composiciones herbicidas) generalmente contienen de 0.1 a 99% en peso, especialmente de 0.1 a 95% en peso, de un compuesto de fórmula I y de 1 a 99.9% en peso de una sustancia agroquímicamente aceptable sustancialmente inerte, que incluye preferiblemente un adyuvante de formulación y/o de 0 a 30% o de 0 a 25% (por ejemplo, de 0.5 a 30% o de 0.5 a 25%) en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque las composiciones herbicidas (especialmente los productos comerciales) se formulan preferiblemente como concentrados, el consumidor final generalmente utilizará formulaciones diluidas (composiciones), por ejemplo, formulaciones (composiciones) diluidas con agua, en particular cuando se aplica la composición herbicida a malezas y/o a cultivos de plantas útiles y/o al locus de los mismos.

La tasa de aplicación de los compuestos de fórmula I puede variar dentro de límites amplios y depende de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o post-emergencia; preparación de semillas, aplicación en surcos; sin aplicación de cultivadoras, etc.) la planta de cultivo, la maleza a ser controlada, las condiciones climáticas reinantes y otros factores que se rigen por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención generalmente se aplican (preferiblemente post-emergencia) a una tasa de 1 a 2000 g/ha, preferiblemente de 1 a 1000 g/ha y más preferiblemente de 1 a 500 g/ha o de 5 a 500 g/ha.

Formulaciones/composiciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones representativas:

(% = porcentaje en peso de la composición):

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo: 0.3 a 95%, preferiblemente 0.5 a 60% tal como 1 a 40%

agentes tensioactivos: 1 a 30%, preferiblemente 3 a 20% tal como 5 a 15%

disolventes como portador líquido: 1 a 80%, preferiblemente 1 a 60% tal como 1 a 40%

Polvos:

ingrediente activo: 0.1 a 10%, preferiblemente 0.1 a 5%

portadores sólidos: 99.9 a 90%, preferiblemente 99.9 a 99%

Concentrados en suspensión:

ingrediente activo:	1 a 75%, preferiblemente 3 a 50% o 10 a 50%
agua:	98 a 24%, preferiblemente 95 a 30% o 88 a 30%
agentes tensioactivos:	1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%

5 Polvos humectables:

ingrediente activo:	0.5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%
agentes tensioactivos:	0.5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%
portadores sólidos:	5 a 95%, preferiblemente 15 a 90%

Gránulos:

10 ingrediente activo:	0.1 a 30%, preferiblemente 0.1 a 15%
portadores sólidos:	99.5 a 70%, preferiblemente 97 a 85%

Gránulos dispersables en agua:

ingrediente activo:	1 a 90%, preferiblemente 10 a 80%
agentes tensioactivos:	0.5 a 80%, preferiblemente 5 a 30%
15 portadores sólidos:	90 a 10%, preferiblemente 70 a 30%

Los siguientes ejemplos ilustran la invención adicionalmente a modo no taxativo.

F1. Concentrados emulsionables

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5%	10%	25%	50%
dodecibenceno-sulfonato de calcio 6%	8%	6%	8%	
20 poliglicol éter de aceite de ricino 4%	-	4%	4%	
(36 mol de óxido de etileno)				
poliglicol éter de octilfenol	-	4%	-	2%
(7-8 mol de óxido de etileno)				
NMP (N-metil-2-pirrolidona) -	10%	-		20%
25 mezcla hidrocarburo	85%	68%	65%	16%
aromático C ₉ -C ₁₂				

Pueden prepararse emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de dichos concentrados mediante dilución con agua.

F2. Soluciones

	a)	b)	c)	d)
30 ingrediente activo	5%	10%	50%	90%
1-metoxi-3-(3-metoxi-propoxi)-propano	40%	50%	-	-
polietilenglicol PM 400	20%	10%	-	-
NMP (N-metil-2-pirrolidona)	-	-	50%	10%
35 mezcla hidrocarburo	35%	30%	-	-
aromático C ₉ -C ₁₂				

Las soluciones son adecuadas para aplicación sin diluir o luego de la disolución con agua.

	<u>F3. Polvos humectables</u>	a)	b)	c)	d)
	ingrediente activo	5%	25%	50%	80%
	lignosulfonato de sodio	4%	-	3%	-
	laurilsulfato de sodio	2%	3%	-	4%
5	diisobutilnaftaleno-				
	sulfonato de sodio	-	6%	5%	6%
	poliglicol éter de octilfenol	-	1%	2%	-
	(7-8 mol de óxido de etileno)				
	ácido silícico altamente disperso	1%	3%	5%	10%
10	caolina	88%	62%	35%	-

El ingrediente activo se mezcla totalmente con los adyuvantes y la mezcla se muele totalmente en un molino adecuado, proporcionando polvos humectables que pueden diluirse con agua para proporcionar suspensiones de cualquier concentración deseada.

	<u>F4. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
15	ingrediente activo	0.1%	5%	15%
	silíce altamente disperso	0.9%	2%	2%
	portador inorgánico	99.0%	93%	83%
	(diámetro 0.1 - 1 mm)			
	por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂			

20 El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, la solución se pulveriza sobre el portador y el disolvente se evapora posteriormente al vacío.

	<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
	ingrediente activo	0.1%	5%	15%
	polietilenglicol PM 200	1.0%	2%	3%
25	silíce altamente disperso	0.9%	1%	2%
	portador inorgánico	98.0%	92%	80%
	(diámetro 0.1 - 1 mm)			
	por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂			

30 El ingrediente activo finamente dividido se aplica uniformemente, en un mezclador, al portador humectado con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos sin polvo.

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

El ingrediente activo se mezcla y muele con los adyuvantes y la mezcla se humecta con agua. La mezcla resultante se extruye y luego se seca en una corriente de aire.

	<u>F7. Gránulos dispersables en agua</u>	a)	b)	c)	d)
	ingrediente activo	5%	10%	40%	90%

	lignosulfonato de sodio	20%	20%	15%	7%
	dibutil naftaleno sulfonato	5%	5%	4%	2%
	Goma arábica	2%	1%	1%	1%
	Tierra de diatomeas	20%	30%	5%	-
5	Sulfato de sodio	-	4%	5%	-
	caolina	48%	30%	30%	-

El ingrediente activo se mezcla y muele con los adyuvantes y la mezcla se humecta con agua. La mezcla resultante se extruye y luego se seca en una corriente de aire.

	<u>F8. Polvos</u>	a)	b)	c)
10	ingrediente activo	0.1%	1%	5%
	talco	39.9%	49%	35%
	caolina	60.0%	50%	60%

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

	<u>F9. Concentrados de suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
15	ingrediente activo	3%	10%	25%	50%
	propilenglicol	5%	5%	5%	5%
	poliglicol éter de nonilfenol (15 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
20	lignosulfonato de sodio	3%	3%	7%	6%
	heteropolisacárido (Xantano)	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	1,2-bencisotiazolin-3-ona	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
	emulsión de aceite de silicona	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
	agua	88%	80%	60%	38%

- 25 El ingrediente activo finamente molido se mezcla a fondo con los adyuvantes, proporcionando un concentrado de suspensión a partir del cual pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración deseada mediante dilución con agua.

Usos herbicidas - cultivos de plantas útiles, malezas, tasas de aplicación, y otros.

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

- 35 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, en particular para su uso en un método para controlar malezas (por ejemplo, monocotiledóneas tales como malezas herbáceas) en cultivos de plantas útiles que comprenden un compuesto de fórmula (I) como se define en la presente (por ejemplo una cantidad herbicidamente efectiva del mismo) y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

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

- 40 En una realización, la composición herbicida también comprende uno o más herbicidas adicionales, por ejemplo, como componente de mezcla para el compuesto de fórmula (I) y/o un protector. Ver la sección de combinaciones y mezclas en la presente para más detalles de ejemplos de éstos.

En todos los aspectos de la invención (por ejemplo, los métodos de uso de la invención), los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, sobre o en los cuales o en el locus de los cuales los compuestos o composiciones de acuerdo

con la invención pueden utilizarse, comprenden (por ejemplo, son), en particular: cereales (por ejemplo cereales que no son avena, en particular cereales que no son avena que no son sorgo que no son mijo, más particularmente trigo, cebada, centeno y/o triticale), arroz, maíz, caña de azúcar, cultivos leguminosos [preferiblemente soja, maní y/o cultivos de legumbres; más preferiblemente soja; en donde los cultivos de legumbres típicamente comprenden frijoles secos (por ejemplo frijol rojo o judía blanca o frijoles pinto que es *Phaseolus vulgaris*, o frijol mungo que es *Vigna radiata*), garbanzo, alubias (es decir frijol de ojo negro, *Vigna unguiculata*), lenteja, habas y/o guisantes secos tales como guisantes de la huerta], algodón, colza (en particular colza o canola), girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha de forraje, papa, verduras (preferiblemente verduras dicotiledóneas), lino, tabaco, cultivos de plantación (tales como coníferas, aceitunas y/o olivos, palmas oleaginosas, café o vid) y/o cultivos de frutas (en particular fruta dicotiledónea y/o frondosa y/o en particular frutas de pipa, frutas de hueso, arbustos frutales, frutos cítricos, piña, plátano y/o fresa).

Preferiblemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, sobre o en los cuales o en el locus de los cuales los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse, comprenden (por ejemplo, son): cereales (en particular cereales que no son avena, más particularmente cereales que no son avena que no son sorgo que no son mijo, aún más particularmente trigo, cebada, centeno y/o triticale), arroz, maíz, caña de azúcar, cultivos leguminosos [preferiblemente soja, maní y/o cultivos de legumbres (más preferiblemente soja)], algodón, colza (en particular colza o canola), girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha de forraje, papa y/o verduras (preferiblemente verduras dicotiledóneas).

Más preferiblemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, sobre o en los cuales o en el locus de los cuales los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse, comprenden (por ejemplo, son): trigo (por ejemplo trigo de invierno, trigo rojo o trigo duro), cebada (por ejemplo cebada de invierno o cebada de primavera), centeno, triticale, caña de azúcar, cultivos leguminosos [preferiblemente soja, maní, y/o cultivos de legumbres (más preferiblemente soja)], algodón, colza (en particular colza o canola), girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha de forraje, papa y/o verduras (preferiblemente verduras dicotiledóneas).

Incluso más preferiblemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, sobre o en los cuales o en el locus de los cuales los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse, comprenden (por ejemplo, son): cultivos leguminosos [preferiblemente soja, maní y/o cultivos de legumbres; más preferiblemente soja; en donde los cultivos de legumbres típicamente comprenden frijoles secos (por ejemplo frijol rojo o judía blanca o frijoles pinto que es *Phaseolus vulgaris*, o frijol mungo que es *Vigna radiata*), garbanzo, alubias (es decir frijol de ojo negro, *Vigna unguiculata*), lenteja, habas y/o guisantes secos tales como guisantes de la huerta], algodón, colza (en particular colza o canola), girasol, remolacha azucarera, remolacha de forraje, papa y/o verduras (preferiblemente verduras dicotiledóneas).

Se entenderá que el término "cultivos" también incluye los cultivos que se volvieron tolerantes a herbicidas o a ciertas clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD y/o 2,4-D o dicamba) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes, por ejemplo, a imidazolinonas (que son inhibidores de ALS), tales como imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción incluyen colza de verano (canola) Clearfield® y/o trigo Clearfield® y/o arroz Clearfield® (todos de BASF). Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen por ejemplo variedades de soja o maíz resistentes a glufosinato o resistentes a glifosato, en particular aquellas disponibles en el mercado con las marca RoundupReady® o RoundupReady® 2 (ambas de Monsanto, ambas resistentes a glifosato) o LibertyLink® (de Bayer, resistente a glufosinato). También se ha publicado arroz resistente a glufosinato (LibertyLink®).

Otros cultivos de plantas útiles incluyen soja tolerante a 2,4-D, por ejemplo soja genéticamente modificada para ser tolerante al herbicida 2,4-D o soja tolerante a dicamba, por ejemplo soja genéticamente modificada para ser tolerante a la dicamba herbicida. Dichos cultivos de soja tolerantes a dicamba o tolerantes a 2,4-D, en particular, también pueden ser tolerantes a glifosato o glufosinato. Por ejemplo, cultivos de plantas útiles incluyen sojas que contiene un rasgo de tolerancia a dicamba combinado (apilado) con un rasgo de tolerancia a glifosato, de modo que estas sojas tienen tolerancia a los herbicidas glifosato y dicamba (por ejemplo sojas Genuity® Roundup Ready® 2 Xtend, actualmente en desarrollo por Monsanto).

También debe sobreentenderse que "cultivos" son aquellos que se han vuelto 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). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz -176 Bt de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que es formada naturalmente por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen 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. Los ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que se codifican para la resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas y el material de las semillas de estas pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a insectos que se alimentan de ellas (eventos transgénicos "combinados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de

expresar una proteína Cry3 insecticidamente activa y ser al mismo tiempo tolerante al glifosato. Debe comprenderse que el término "cultivos" también incluye los cultivos obtenidos como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética que contienen los denominados rasgos de rendimiento (por ejemplo, sabor, estabilidad de almacenamiento y contenido nutricional mejorados).

- 5 En todos los aspectos de la invención, las malezas, por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento, pueden ser malezas monocotiledóneas (por ejemplo herbáceas) y/o malezas dicotiledóneas. Preferiblemente las malezas, por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento, comprenden o son malezas monocotiledóneas, más preferiblemente malezas monocotiledóneas herbáceas.

- 10 En todos los aspectos de la invención, típicamente, las malezas monocotiledóneas (preferiblemente herbáceas), por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento, comprenden (por ejemplo son) malezas del género *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus* (un género de juncias), *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Fimbristylis* (un género de juncias), *Juncus* (un género de juncos), *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus* (un género de juncias), *Setaria* y/o *Sorghum*; en particular: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY, nombre en español "pasto negro"), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, nombre en español "avena silvestre"), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (nombre en español "avena" (voluntaria)), *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Bromus tectorum*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (nombre en español "grama de agua común", ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona* o *colonom*, *Eleusine indica*, *Eriochloa villosa* (nombre en español "paspalo veloso"), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, nombre en español "raigrás perenne"), *Lolium multiflorum* (LOLMU, nombre en español "raigrás italiano"), *Lolium persicum* (nombre en español "cizaña"), *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum* (nombre en español "millo salvaje"), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, nombre en español "pasto azul anual"), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncoides*, *Setaria viridis* (SETVI, nombre en español "cola de zorro verde"), *Setaria faberi* (SETFA, nombre en español "cola de zorro gigante"), *Setaria glauca*, *Setaria lutescens* (nombre en español "cola de zorro amarilla"), *Sorghum bicolor* y/o *Sorghum halepense* (nombre en español "hierba Johnson"); y/o en particular: *Brachiaria platyphylla* (BRAPP), *Panicum dichotomiflorum* (PANDI) y/o *Sorghum vulgare*. Alternativamente o adicionalmente, las malezas monocotiledóneas (preferiblemente herbáceas, por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento comprenden malezas de maíz espontáneo (maíz espontáneo).

- 30 En una realización preferida de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas, por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento, son malezas monocotiledóneas herbáceas; en cuyo caso comprenden típicamente (por ejemplo son) malezas del género *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* y/o *Sorghum*. Alternativamente o adicionalmente, las malezas monocotiledóneas (preferiblemente herbáceas, por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento comprenden malezas de maíz espontáneo (maíz espontáneo).

- 40 En una realización preferida de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas herbáceas, por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento, son malezas herbáceas de "estación cálida" (clima cálido); en cuyo caso preferiblemente comprenden (por ejemplo son) malezas del género *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* y/o *Sorghum*. Alternativamente o adicionalmente, las malezas monocotiledóneas herbáceas, por ejemplo, a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento comprenden malezas de maíz espontáneo (maíz espontáneo). Más preferiblemente, las malezas monocotiledóneas herbáceas, por ejemplo, a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento son malezas herbáceas de "estación cálida" (clima cálido) que comprenden (por ejemplo que son) malezas del género *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Panicum*, *Setaria* y/o *Sorghum*; y/o las malezas monocotiledóneas herbáceas, por ejemplo, a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento, comprenden malezas de maíz espontáneo (maíz espontáneo).

- 50 En otra realización particular de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas herbáceas, por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento, son malezas herbáceas de "estación fría" (clima frío); en cuyo caso típicamente comprenden (por ejemplo son) malezas del género *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Bromus*, *Lolium* y/o *Poa*.

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

- 55 En todos los aspectos de la invención, en una realización particular, las malezas, por ejemplo a controlar y/o inhibir en cuanto al crecimiento, por ejemplo mediante la aplicación de un compuesto de fórmula (I), pueden ser malezas monocotiledóneas herbáceas (por ejemplo malezas *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* y/o *Sorghum*),

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

5 - y/o que son resistentes a glifosato;

- y/o que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ALS (ALS = acetolactato sintasa), tales como uno o más herbicidas de sulfonil urea (por ejemplo, yodosulfurón-metilo, mesosulfurón-metilo, tribenurón-metilo, triasulfurón, prosulfurón, sulfosulfurón, pirazosulfurón-etilo, bensulfurón-metilo, nicosulfurón, flazasulfurón, iofensulfurón, metsulfurón-metilo, o cualquier otro herbicida de sulfonil urea divulgado en The Pesticide Manual, 15ª edición, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council) y/o uno o más herbicidas de triazolopirimidina (por ejemplo, florasulam, piroxsulam o penoxsulam) y/o uno o más herbicidas de pirimidinil-(tio u oxi)-benzoato (por ejemplo bispiribac-sodio o piriftalid) y/o uno o más herbicidas de sulfonilamino-carbonil-triazolinona (por ejemplo tiencarbazona-metilo, propoxycarbazona-sodio o flucarbazona-sodio) y/o uno o más herbicidas de imidazolinona (por ejemplo imazamox).

15 Dichas malezas herbáceas resistentes (en particular resistentes a inhibidores de ACCasa, resistentes a glifosato y/o resistentes a inhibidores de ALS) pueden más particularmente comprender *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sterilis*, *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa colona*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium perenne*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi*, *Setaria glauca* y/o *Sorghum halepense*.

En una realización incluso más particular de la invención, el compuesto de fórmula (I) puede aplicarse a malezas monocotiledóneas herbáceas (por ejemplo, seleccionadas de una de las listas mencionadas anteriormente de malezas herbáceas):

25 (a1) que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ACCasa (por ejemplo seleccionadas de la lista mencionada anteriormente de herbicidas inhibidores de ACCasa) al menos parcialmente por medio de mutación (por ejemplo sustitución) de uno o más aminoácidos en el sitio objetivo de ACCasa en la maleza (por ejemplo ver S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, páginas 317-347, por ejemplo, ver páginas 325-327 en el mismo, en particular la Tabla 3, para ejemplos de dichas malezas resistentes y/o sustituciones de aminoácidos); y/o

30 (a2) que son resistentes a glifosato al menos parcialmente por medio de mutación (por ejemplo sustitución) de uno o más aminoácidos en el sitio objetivo de EPSPS en la maleza objetivo del glifosato (por ejemplo, ver el artículo mencionado anteriormente de S.B. Powles y Qin Yu, páginas 327-329); y/o

35 (a3) que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ALS (por ejemplo seleccionadas de la lista mencionada anteriormente de herbicidas inhibidores de ALS) al menos parcialmente por mutación (por ejemplo sustitución) de uno o más aminoácidos en el sitio objetivo de ALS en la maleza (por ejemplo ver S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, páginas 317-347, por ejemplo, ver páginas 322-324 en el mismo, en particular la Tabla 2, para ejemplos de dichas malezas resistentes y/o sustituciones de aminoácidos); y/o

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

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

50 Se debe comprender que las áreas bajo cultivo y/o el locus (por ejemplo, de malezas y/o de cultivos de plantas útiles) incluyen tierra donde las plantas de cultivo ya están creciendo, así como tierra que se pretende para el cultivo de dichas plantas de cultivo.

55 En todos los aspectos de la invención, la tasa de aplicación (típicamente a las malezas y/o los cultivos de plantas útiles y/o al locus de las mismas) del compuesto de fórmula (I) (que opcionalmente puede ser una sal agroquímicamente aceptable del mismo) es generalmente de 1 a 2000 g del compuesto de fórmula (I) por hectárea (ha) (medido como el compuesto libre de sal, es decir que excluye el peso de cualquier contraión de sal asociado), en particular de 5 a 1000 g/ha o de 5 a 500 g/ha o de 10 a 500 g/ha, preferiblemente de 10 a 400 g/ha o de 20 a 300 g/ha, del compuesto de fórmula (I) (medido como el compuesto libre de sal, es decir que excluye el peso de cualquier contraión de sal asociado). En una realización preferida, las tasas anteriores de aplicación son para la aplicación

post-emergencia del compuesto de fórmula (I) (que opcionalmente puede ser una sal agroquímicamente aceptable del mismo).

En todos los aspectos de la invención, el compuesto de fórmula (I) puede aplicarse (típicamente a las malezas y/o los cultivos de plantas y/o al locus de las mismas) pre- y/o post- emergencia, pero preferiblemente se aplica post-emergencia.

Otros usos posibles - por ejemplo, posibles usos insecticidas y/o acaricidas

El principal uso y objetivo de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención es su uso herbicida. Sin embargo, al menos algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden tener actividad contra uno o más tipos de plagas (en particular plagas asociadas con la agricultura y/o almacenamiento de alimentos). Por ejemplo, al menos algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden tener al menos una cierta actividad insecticida, acaricida, molusquicida y/o nematocida.

Al menos algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden tener actividad contra (y/o pueden ayudar a controlar y/o combatir) plagas de insectos, tales como una o más de: Coleoptera, Dictyoptera, Diptera, Hemiptera (including Homoptera), Hymenoptera, Isoptera, Lepidoptera, Orthoptera, Siphonaptera y/o Thysanoptera.

Al menos algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden tener actividad contra (y/o pueden ayudar a controlar y/o combatir) plagas de acarinas y/o plagas del orden *Acarina*, tal como uno o más de: *Acalitus* spp, *Aculus* spp, *Acaricalus* spp, *Aceria* spp, *Acarus siro*, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia* spp, *Calipitimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides* spp, *Eotetranychus* spp, *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp, *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus* spp, *Ornithodoros* spp., *Polyphagotarsonus latus*, *Panonychus* spp., *Phyllocoptura oleivora*, *Phytonemus* spp, *Polyphagotarsonemus* spp, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Steneotarsonemus* spp, *Tarsonemus* spp. y/o *Tetranychus* spp.

Al menos algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden tener actividad contra (y/o pueden ayudar a controlar y/o combatir) otras plagas de invertebrados (es decir, que no son insectos y no son acarinas), por ejemplo, plagas de nematodos y/o moluscos.

Los insectos, acarinas, nematodos y/o moluscos se denominarán colectivamente en la presente en lo sucesivo plagas.

Los ejemplos de especies de plagas sobre los que y/o a los que se pueden probar y/o aplicar los compuestos de fórmula (I) incluyen uno o más de: *Myzus* spp. tales como *Myzus persicae* (áfido), *Aphis* spp. tales como *Aphis gossypii* (áfido) o *Aphis fabae* (áfido), *Lygus* spp. (cápsides), *Dysdercus* spp. (cápsides), *Nilaparvata lugens* (saltapuntas), *Nephotettix inciticeps* (saltapuntas), *Nezara* spp. (chinchas hediondas), *Euschistus* spp. (chinchas hediondas), *Leptocoris* spp. (chinchas hediondas), *Frankliniella occidentalis* (arañuelas), *Thrips* spp. (arañuelas), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la papa de Colorado), *Anthonomus grandis* (gorgojo del algodón), *Aonidiella* spp. (insectos escama), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (barrenador del maíz europeo), *Spodoptera littoralis* (oruga de la hoja del algodón), *Heliothis virescens* (gusano cogollero del tabaco), *Helicoverpa armigera* (gusano cogollero del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano cogollero del algodón), *Sylepta derogata* (enrulado de la hoja del algodón), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (palomilla dorso de diamante), *Agrotis* spp. (gusanos cortadores), *Chilo suppressalis* (barrenador del tallo del arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica* spp. (gusanos de las raíces), *Panonychus ulmi* (ácaro rojo de los árboles frutales y la vid europeo), *Panonychus citri* (ácaro rojo de los cítricos), *Tetranychus* spp. tales como *Tetranychus urticae* (araña roja de dos puntos) o *Tetranychus cinnabarinus* (araña carmín), *Phyllocoptura oleivora* (negrilla de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro ancho), *Brevipalpus* spp. (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata de perros americana), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza* spp. (minador de las hojas), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (moscardones), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de las Mastotermitidae (por ejemplo, *Mastotermites* spp.), de las Kalotermitidae (por ejemplo, *Neotermites* spp.), de las Rhinotermitidae (por ejemplo, *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* o *R. santonensis*) o de las Termitidae (por ejemplo, *Globitermes sulphureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga colorada), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraón), *Damalinia* spp. o *Linognathus* spp. (piojos mordedores o piojos chupadores), *Meloidogyne* spp. (nematodos noduladores de las raíces), *Globodera* spp. o *Heterodera* spp. (nematodos quísticos), *Pratylenchus* spp. (nematodos de lesión), *Rhizopholus* spp. (nematodos barrenadores del plátano), *Tylenchulus* spp. (nematodos de los cítricos), *Haemonchus contortus* (gusano barbero), *Caenorhabditis elegans* (gusano del vinagre), *Trichostrongylus* spp. (nematodos gastrointestinales) y/o *Deroceas reticulatum* (babosa).

Combinaciones y mezclas

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para su uso en un método para controlar malezas (por ejemplo, monocotiledóneas tales como malezas herbáceas) en cultivos de

plantas útiles, que comprende un compuesto de fórmula (I) tal como se define en la presente (por ejemplo, una cantidad herbicidamente efectiva del mismo) y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable y también comprende uno o más herbicidas adicionales y/o un protector.

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

Ejemplos de estas mezclas/composiciones que comprenden uno o más herbicidas adicionales y/o un protector se describen a continuación.

10 Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden utilizarse en combinación con uno o más herbicidas adicionales, por ejemplo, como componente de mezcla para el compuesto de fórmula (I). Preferiblemente, en estas mezclas (en particular en las mezclas específicas divulgadas a continuación), el compuesto de fórmula (I) es uno de aquellos compuestos enumerados en las Tablas 1 a 25 o 26 o 27 y/o uno de los compuestos ejemplificados (por ejemplo A-1 a A-18, o A-19 a A-41, o P-3 a P-7), tal como se divulga en la presente, por ejemplo a continuación.

15 En particular, se divulgan particularmente las siguientes mezclas del compuesto de fórmula (I) con uno o más herbicidas adicionales:

compuesto de fórmula I + acetoclor, compuesto de fórmula I + acifluorfen, compuesto de fórmula I + acifluorfen-sodio, compuesto de fórmula I + acilofen, compuesto de fórmula I + acroleína, compuesto de fórmula I + alaclor, compuesto de fórmula I + aloxídim, compuesto de fórmula I + alcohol de alilo, compuesto de fórmula I + ametrina, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminopirialid, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + amonio sulfamato, compuesto de fórmula I + anilofós, compuesto de fórmula I + asulam, compuesto de fórmula I + atratón, compuesto de fórmula I + atrazina, compuesto de fórmula I + azimsulfurón, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I + beflubutamid, compuesto de fórmula I + benazolina, 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 + benzfendizona, compuesto de fórmula I + benzobiciclón, compuesto de fórmula I + benzofenap, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bilanafós, compuesto de fórmula I + bispiribac, compuesto de fórmula I + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula I + bórax, compuesto de fórmula I + bromacilo, compuesto de fórmula I + bromobutida, compuesto de fórmula I + bromoxinilo, compuesto de fórmula I + bromoxinilo heptanoato, compuesto de fórmula I + bromoxinilo octanoato, compuesto de fórmula I + bromoxinilo heptanoato + bromoxinilo octanoato, compuesto de fórmula I + butaclor, compuesto de fórmula I + butafenacilo, compuesto de fórmula I + butamifós, compuesto de fórmula I + butralina, compuesto de fórmula I + butoxidim, compuesto de fórmula I + butilato, compuesto de fórmula I + ácido cacodílico, compuesto de fórmula I + calcio clorato, compuesto de fórmula I + cafenstrol, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + CDEA, compuesto de fórmula I + CEPC, compuesto de fórmula I + cloransulam, compuesto de fórmula I + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula I + clorflurenol, compuesto de fórmula I + clorflurenol-metilo, compuesto de fórmula I + cloridazon, 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 + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula I + 2,4-D-2-etilhexilo, compuesto de fórmula I + una sal de colina de 2,4-D (ver por ejemplo Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula I + 2,4-D + glifosato, compuesto de fórmula I + 2,4-D-dimetilamonio + glifosato, compuesto de fórmula I + 2,4-D-2-etilhexilo + glifosato, compuesto de fórmula I + una sal de colina de 2,4-D + glifosato (ver por ejemplo Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula I + 3,4-DA, compuesto de fórmula I + daimurón, compuesto de fórmula I + dalapon, compuesto de fórmula I + dazomet, compuesto de fórmula I + 2,4-DB, compuesto de fórmula I + 3,4-DB, compuesto de fórmula I + 2,4-DEB, compuesto de fórmula I + desmedifam, compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula I + dicamba-potasio, compuesto de fórmula I + dicamba-sodio, compuesto de fórmula I + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula I + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina (ver por ejemplo US2012/0184434A1), compuesto de fórmula I + dicamba + glifosato, compuesto de fórmula I + dicamba-dimetilamonio + glifosato, compuesto de fórmula I + dicamba-potasio + glifosato, compuesto de fórmula I + dicamba-sodio + glifosato, compuesto de fórmula I + dicamba-diglicolamina + glifosato, compuesto de fórmula I + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina + glifosato, 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 + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula I + diflufenican, 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 + diquat, compuesto de fórmula I + diquat dibromuro, 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 + etofumesato, compuesto de fórmula I + etoxifén, compuesto de fórmula I + etoxisulfurón, compuesto de fórmula I + etobenzanid, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula I + flumioxazin, compuesto de fórmula I + fluometurón, compuesto de fórmula I + fluoroglicofén, compuesto de fórmula I + fluoroglicofén-etilo, 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 + fluridone, compuesto de fórmula I + fluorecloridona, compuesto de fórmula I + fluroxipir, compuesto de fórmula I + fluroxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluroxipir-butometilo, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + flutiacet, compuesto de fórmula I + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula I + fomesafén, compuesto de fórmula I + foramsulfurón, compuesto de fórmula I + fosamina, compuesto de fórmula I + glufosinato, compuesto de fórmula I + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula I + glufosinato-P, compuesto de fórmula I + glifosato, compuesto de fórmula I + glifosato-diamonio, compuesto de fórmula I + glifosato-isopropilamonio, compuesto de fórmula I + glifosato-potasio, 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) + haloxifop-metilo, compuesto de fórmula (I) + haloxifop-P-metilo, compuesto de fórmula I + HC-252, compuesto de fórmula I + hexazinona, compuesto de fórmula I + imazametabenz, compuesto de fórmula I + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto de fórmula I + imazapic, compuesto de fórmula I + imazapir, compuesto de fórmula I + imazaquin, compuesto de fórmula I + imazetapir, compuesto de fórmula I + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + indanofano, 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 + ipfencarbazona (CAS Reg. No. 212201-70-2), compuesto de fórmula I + isoproturón, compuesto de fórmula I + isourón, compuesto de fórmula I + isoxabén, compuesto de fórmula I + isoxaclortol, compuesto de fórmula I + isoxaflutol, compuesto de fórmula I + karbutilato, compuesto de fórmula I + lactofén, compuesto de fórmula I + lenacilo, compuesto de fórmula I + linurón, compuesto de fórmula I + MAA, compuesto de fórmula I + MAMA, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + MCPA-tioetilo, compuesto de fórmula I + MCPB, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop-P, compuesto de fórmula I + mefenacet, compuesto de fórmula I + mefluidida, compuesto de fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitrón, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metazosulfurón (NC-620, CAS Reg. No. 868680-84-6), compuesto de fórmula I + metabenziazurón, compuesto de fórmula I + ácido metilarsínico, compuesto de fórmula I + metildimrón, compuesto de fórmula I + metil isotiocianato, compuesto de fórmula I + metobenzurón, compuesto de fórmula I + metolaclor, compuesto de fórmula I + S-metolaclor, compuesto de fórmula I + metosulam, compuesto de fórmula I + metoxurón, compuesto de fórmula I + metribuzina, compuesto de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + MK-616, compuesto de fórmula I + molinato, compuesto de fórmula I + monolinurón, compuesto de fórmula I + MSMA, compuesto de fórmula I + naproanilida, compuesto de fórmula I + napropamida, compuesto de fórmula I + naptalam, compuesto de fórmula I + neburón, compuesto de fórmula I + nicosulfurón, compuesto de fórmula I + ácido nonanoico, compuesto de fórmula I + norflurazón, compuesto de fórmula I + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula I + orbencarb, compuesto de fórmula I + ortosulfamurón, compuesto de fórmula I + orizalina, compuesto de fórmula I + oxadiargilo, compuesto de fórmula I + oxadiazón, compuesto de fórmula I + oxasulfurón, compuesto de fórmula I + oxaziclonofona, compuesto de fórmula I + oxifluorfen, compuesto de fórmula I + paraquat, compuesto de fórmula I + paraquat dicloruro, 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 + picolinafén, compuesto de fórmula I + pinoxadén, compuesto de fórmula I + piperofós, compuesto de fórmula I + arsenita 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 + prometón, compuesto de fórmula I + prometrina, compuesto de fórmula I + propaclor, compuesto de fórmula I + propanilo, compuesto de fórmula I + propaquizafop, compuesto de fórmula I + propazina, compuesto de fórmula I + profam, compuesto de fórmula I + propisoclor, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + propirisulfurón (TH-547, CAS Reg. No. 570415-88-2), compuesto de fórmula I + propizamida, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfurón, compuesto de fórmula I + piraclonilo, compuesto de fórmula I + piraflufén, compuesto de fórmula I + piraflufén-etilo, compuesto de fórmula I + pirazolinato, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula I + pirazoxifén, compuesto de fórmula I + piribenzoxim, compuesto de fórmula I + piributicarb, compuesto de fórmula I + piridafol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piriftalid, compuesto de fórmula I + piriminobac, compuesto de fórmula I + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula I + pirimisulfán, compuesto de fórmula I + piritiobac, compuesto de fórmula I + piritiobac-sodio, compuesto de fórmula I + quinclorac, compuesto de fórmula I + quinmerac, compuesto de fórmula I + quincloamina, compuesto de fórmula I + quizalofop, compuesto de fórmula I + quizalofop-etilo, compuesto de fórmula I + quizalofop-P, compuesto de fórmula I + quizalofop-P-etilo, compuesto de fórmula I + quizalofop-P-tefurilo, compuesto de fórmula I + rimsulfurón, compuesto de fórmula I + setoxidim, compuesto de fórmula I + sidurón, compuesto de fórmula I + simazina, compuesto de fórmula I + simetrina, compuesto de fórmula I + SMA, compuesto de fórmula I + arsenita 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 + tebutiurón, compuesto de fórmula I + tepraloxidim, compuesto de fórmula I + terbacilo, compuesto de fórmula I + terbumetón, compuesto de fórmula I + terbutilazina, compuesto de fórmula I + terbutrina, compuesto de fórmula I + tenilclor, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + tiobencarb, compuesto de fórmula I + tiocarbazilo, compuesto de fórmula I + topamezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + tri-alato, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de fórmula I + triaziflam, compuesto de fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula I + tricamba, compuesto de fórmula I + triclopir, compuesto de fórmula I + trietazina, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + triflusulfurón, compuesto de fórmula I + triflusulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitiazina, compuesto de fórmula I + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + éster etílico de 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 (CAS Reg. No. 353292-31-6), compuesto de fórmula I + ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ilcarbonilsulfamoi]-5-metil-2-fenilo-3-carboxílico (BAY636), compuesto de fórmula I + BAY747 (CAS Reg. No. 335104-84-2), compuesto de fórmula I + topamezona (CAS Reg. No. 210631-68-8), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)-metil]-6-(trifluoro-metil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (que es biciclopirona, CAS Reg. No. 352010-68-5), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluoro-metil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-ciclopropil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto de Ejemplo P8 divulgado en las páginas 31-32 y 35-36 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto de Ejemplo P9 divulgado en las páginas 36-37 y 40-41 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-66 divulgado en la página 95 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-45 divulgado en la página 93 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto de Ejemplo P10 divulgado en las páginas 41 y 45 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-5-(metoxicarboniloxi)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3(6H)-ona (que es el compuesto D-26 divulgado en la página 231 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059676 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo como un protector) cuyas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059680 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector) cuyas partes se

- incorporan en la presente a modo de referencia y compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059671 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más un protector) cuyas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula I + halauxifen (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, CAS Reg. No. 943832-60-8), compuesto de fórmula I + halauxifén-metil (que es metil 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato, CAS Reg. No. 943831-98-9), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor (que es ácido 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxílico, CAS Reg. No. 858956-08-8), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor-metil (que es metil 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxilato, CAS Reg. No. 858954-83-3), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor-potasio (que es 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxilato de potasio, CAS Reg. No. 858956-35-1), compuesto de fórmula I + saflufenacil (que es N'-[2-cloro-4-fluoro-5-[1,2,3,6-tetrahidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)pirimidin-1-il]benzoil]-N-isopropil-N-metilsulfamida, CAS Reg. No. 372137-35-4), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, CAS Reg. No. 1144097-22-2), compuesto de fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es N-(2-yodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato de sodio, CAS Reg. No. 1144097-30-2), compuesto de fórmula I + clacifós (que es dimetil [(1RS)-1-(2,4-diclorofenoxiacetoxi)etil]fosfonato, también denominado Ixiancaolina o lüxiancaolina, CAS Reg. No. 215655-76-8), compuesto de fórmula I + ciclopirimorato (que es 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)piridazin-4-ilo morfolina-4-carboxilato, CAS Reg. No. 499231-24-2), o compuesto de fórmula I + triafamona (que es N-[2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-N-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, CAS Reg. No. 874195-61-6).
- Los componentes de la mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente están en forma de un éster (en particular, un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular, una sal agroquímicamente aceptable) del mismo (por ejemplo, cuando es químicamente posible). Los componentes de la mezcla mencionados anteriormente para el compuesto de fórmula (I), generalmente se mencionan por ejemplo en The Pesticide Manual, 15ª edición, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council.
- In la presente memoria descriptiva de patente, "CAS Reg. No." o "CAS RN" significa el Número de Registro de Chemical Abstracts Service del compuesto señalado.

- Para aplicaciones en cereales, se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de fórmula I + aclonifén, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminopirialid, compuesto de fórmula I + beflubutamid, compuesto de fórmula I + benfluralina, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bromoxinilo, compuesto de fórmula I + bromoxinilo heptanoato, compuesto de fórmula I + bromoxinilo octanoato, compuesto de fórmula I + bromoxinilo heptanoato + bromoxinilo octanoato, compuesto de fórmula I + butafenacilo, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + clorotolurón, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfurón, compuesto de fórmula I + cinidón-etilo, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula I + clopiralid, compuesto de fórmula I + 2,4-D, compuesto de fórmula I + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula I + 2,4-D-2-etilhexilo, compuesto de fórmula I + una sal de colina de 2,4-D (ver por ejemplo Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula I + dicamba-potasio, compuesto de fórmula I + dicamba-sodio, compuesto de fórmula I + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula I + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina (ver por ejemplo US2012/0184434A1), compuesto de fórmula I + diclobenilo, compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclofop, compuesto de fórmula I + diclofop-metilo, compuesto de fórmula I + difenzoquat, compuesto de fórmula I + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula I + diflufenican, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + diquat dibromuro, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula I + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + flurocloridona, compuesto de fórmula I + fluoxipir, compuesto de fórmula I + fluoxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluoxipir-butometilo, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + ioxinilo, compuesto de fórmula I + isoproturón, compuesto de fórmula I + linurón, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop-P, compuesto de fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metribuzina, compuesto de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + pendimetalina, compuesto de fórmula I + picolinafén, compuesto de fórmula I + pinoxadén, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + propanilo, compuesto de fórmula I + propoxycarbazona, compuesto de fórmula I + propoxycarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + pirasulfotol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de fórmula I + piroxsulam compuesto de fórmula I + sulfosulfurón, compuesto de fórmula I + tembotriona, compuesto de fórmula I + terbutrina, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tiencarbazona, compuesto de fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + tri-alato, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de

fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + trinexapac-etil y compuesto de fórmula I + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)-metil]-6-(trifluoro-metil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (que es biciclopirona, CAS Reg. No. 352010-68-5), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059676 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo como un protector) cuyas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059680 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector) cuyas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula I + halauxifén (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, CAS Reg. No. 943832-60-8), compuesto de fórmula I + halauxifén-metil (que es metil 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato, CAS Reg. No. 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, CAS Reg. No. 1144097-22-2), o compuesto de fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es N-(2-yodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamimidato de sodio, CAS Reg. No. 1144097-30-2);

en donde los componentes de la mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden estar en forma de un éster (en particular, un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular, una sal agroquímicamente aceptable) del mismo (por ejemplo, cuando es químicamente posible).

Para aplicaciones en cereales, es más preferida una mezcla que comprenda: un compuesto de fórmula (I) + amidosulfurón, compuesto de fórmula (I) + aminopirialid, compuesto de fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo heptanoato, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo octanoato, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo heptanoato + bromoxinilo octanoato, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + clorotolurón, compuesto de fórmula (I) + clorsulfurón, compuesto de fórmula (I) + clodinafop, compuesto de fórmula (I) + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula (I) + clopirialid, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-2-etilhexilo, compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D (ver por ejemplo Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula (I) + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina (ver por ejemplo US2012/0184434A1), compuesto de fórmula (I) + difenzoquat, compuesto de fórmula (I) + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula (I) + diflufenican, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + fluoxipir, compuesto de fórmula I + fluoxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluoxipir-butometilo, compuesto de fórmula (I) + flurtamona, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + picolinafén, compuesto de fórmula (I) + pinoxadén, compuesto de fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto de fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de fórmula (I) + piroxsulam, compuesto de fórmula (I) + sulfosulfurón, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula (I) + tralcoxidim, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + trifluralina, compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)-metil]-6-(trifluoro-metil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (que es biciclopirona, CAS Reg. No. 352010-68-5), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059676 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo como un protector) cuyas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059680 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector) cuyas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula I + halauxifén (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, CAS Reg. No. 943832-60-8), compuesto de fórmula I + halauxifén-metil (que es metil 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato, CAS Reg. No. 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, CAS Reg. No. 1144097-22-2), o compuesto de fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es N-(2-yodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamimidato de sodio, CAS Reg. No. 1144097-30-2);

en donde los componentes de la mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden estar en forma de un éster (en particular, un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular, una sal agroquímicamente aceptable) del mismo (por ejemplo, cuando es químicamente posible).

Para aplicaciones en arroz, se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) +

benzobisciclón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + butaclor, compuesto de fórmula (I) + cafenstrol, compuesto de fórmula (I) + cinosulfurón, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + ciclosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-2-etilhexilo, compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D (ver por ejemplo Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula (I) + daimurón, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula (I) + una sal de dicamba de *N,N*-bis-[aminopropil]metilamina (ver por ejemplo US2012/0184434A1), compuesto de fórmula (I) + diquat, compuesto de fórmula (I) + diquat dibromuro, compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxasulfona (CAS Reg. No. 639826-16-7), compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + glifosato-diamonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato-isopropilamonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato-potasio, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + ipfencarbazona (CAS Reg. No. 212201-70-2), compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metamifop, compuesto de fórmula (I) + metazosulfurón (NC-620, CAS Reg. No. 868680-84-6), compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + *n*-metil glifosato, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + orizalina, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + paraquat dicloruro, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + profoxidim, compuesto de fórmula (I) + propanilo, compuesto de fórmula (I) + propirisulfurón (TH-547, CAS Reg. No. 570415-88-2), compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifén, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piritalid, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfán, compuesto de fórmula (I) + quinclorac, compuesto de fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón y compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-ciclopropil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto de Ejemplo P8 divulgado en las páginas 31-32 y 35-36 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto de Ejemplo P9 divulgado en las páginas 36-37 y 40-41 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto A-66 divulgado en la página 95 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto A-45 divulgado en la página 93 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto de Ejemplo P10 divulgado en las páginas 41 y 45 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-5-(metoxicarboniloxi)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3(6*H*)-ona (que es el compuesto D-26 divulgado en la página 231 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059671 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más un protector) cuyas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula (I) + halauxifen (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, CAS Reg. No. 943832-60-8), compuesto de fórmula (I) + halauxifen-metil (que es metil 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato, CAS Reg. No. 943831-98-9), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, CAS Reg. No. 1144097-22-2), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón-sodio (que es *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamimidato de sodio, CAS Reg. No. 1144097-30-2), o compuesto de fórmula (I) + triafamona (que es *N*-[2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-*N*-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, CAS Reg. No. 874195-61-6);

en donde los componentes de la mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden estar en forma de un éster (en particular, un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular, una sal agroquímicamente aceptable) del mismo (por ejemplo, cuando es químicamente posible).

Para aplicaciones en arroz, es más preferida una mezcla que comprenda: un compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + benzobiciclón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-2-etilhexilo, compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D (ver por ejemplo Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula (I) + daimurón, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula (I) + una sal de dicamba de *N,N*-bis-[aminopropil]metilamina (ver por ejemplo US2012/0184434A1), compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxasulfona (CAS Reg. No. 639826-16-7), compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + ipfencarbazona (CAS Reg. No. 212201-70-2), compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metazosulfurón (NC-620, CAS Reg. No. 868680-84-6), compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + propirissulfurón (TH-547, CAS Reg. No. 570415-88-2), compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifén, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piriftalid, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfán, compuesto de fórmula (I) + quinclorac, compuesto de fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón y compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-ciclopropil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto de Ejemplo P8 divulgado en las páginas 31-32 y 35-36 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto de Ejemplo P9 divulgado en las páginas 36-37 y 40-41 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto A-66 divulgado en la página 95 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto A-45 divulgado en la página 93 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto de Ejemplo P10 divulgado en las páginas 41 y 45 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-5-(metoxicarboniloxi)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3(6*H*)-ona (que es el compuesto D-26 divulgado en la página 231 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO2010/059671 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos en la presente y/o por ejemplo puede ser más un protector) cuyas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula (I) + halauxifen (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, CAS Reg. No. 943832-60-8), compuesto de fórmula (I) + halauxifén-metil (que es metil 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato, CAS Reg. No. 943831-98-9), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, CAS Reg. No. 1144097-22-2), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón-sodio (que es N-(2-yodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamimidato de sodio, CAS Reg. No. 1144097-30-2), o compuesto de fórmula (I) + triafamona (que es N-[2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-N-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, CAS Reg. No. 874195-61-6);

en donde los componentes de la mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden estar en forma de un éster (en particular, un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular, una sal agroquímicamente aceptable) del mismo (por ejemplo, cuando es químicamente posible).

Para aplicaciones en soja, se prefieren las siguientes mezclas:

compuesto de fórmula (I) + acifluorfen, compuesto de fórmula (I) + acifluorfen-sodio, compuesto de fórmula (I) + ametrina, compuesto de fórmula (I) + atrazina, compuesto de fórmula (I) + bentazona, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo heptanoato,

compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo octanoato, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo heptanoato + bromoxinilo octanoato, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + cloransulam, compuesto de fórmula (I) + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula (I) + clorimurón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + cletodim, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + cianazina, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a 2,4-D, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a 2,4-D, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-2-etilhexilo (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a 2,4-D, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D (ver por ejemplo Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1) (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a 2,4-D, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4-D + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a 2,4-D y/o tolerante a glifosato, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a 2,4-D y/o tolerante a glifosato, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-2-etilhexilo + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a 2,4-D y/o tolerante a glifosato, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D + glifosato (ver por ejemplo Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1) (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba y/o tolerante a glifosato por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + una sal de dicamba de *N,N*-bis-[aminopropil]metilamina (ver por ejemplo US2012/0184434A1) (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba y/o tolerante a glifosato por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba y/o tolerante a glifosato por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba y/o tolerante a glifosato por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba y/o tolerante a glifosato por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba y/o tolerante a glifosato por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba y/o tolerante a glifosato por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + una sal de dicamba de *N,N*-bis-[aminopropil]metilamina + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja tolerante a dicamba y/o tolerante a glifosato por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + diclosulam, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid-P, compuesto de fórmula (I) + diquat, compuesto de fórmula (I) + diquat dibromuro, compuesto de fórmula (I) + diurón, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fluazifop, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-butilo, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-P, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-P-butilo, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de fórmula (I) + flumioxazin, compuesto de fórmula (I) + flutiacet, compuesto de fórmula (I) + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula (I) + fomesafén, compuesto de fórmula (I) + glufosinato, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + glifosato-diamonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato-isopropilamonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato-potasio, compuesto de fórmula (I) + imazetapir, compuesto de fórmula (I) + lactofén, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor, compuesto de fórmula (I) + metribuzina, compuesto de fórmula (I) + oxifluorfen, compuesto de fórmula (I) + paraquat, compuesto de fórmula (I) + paraquat dicloruro, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona, compuesto de fórmula (I) + quizalofop, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-etilo, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P-tefurilo, compuesto de fórmula (I) + saflufenacilo, compuesto de fórmula (I) + setoxidim, compuesto de fórmula (I) + sulfentrazona, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + trifluralina, compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-ciclopropil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto de Ejemplo P8 divulgado en las páginas 31-32 y 35-36 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto de Ejemplo P9 divulgado en las páginas 36-37 y 40-41 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3,5(4*H*,6*H*)-diona (que es el compuesto A-66 divulgado en la página 95 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), compuesto de

fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-45 divulgado en la página 93 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto de Ejemplo P10 divulgado en las páginas 41 y 45 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia), o compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-5-(metoxycarbonilo)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3(6H)-ona (que es el compuesto D-26 divulgado en la página 231 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estando estas partes de estas publicaciones incorporadas en la presente a modo de referencia);

en donde los componentes de la mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden estar en forma de un éster (en particular, un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular, una sal agroquímicamente aceptable) del mismo (por ejemplo, cuando es químicamente posible).

En las composiciones o mezclas mencionadas anteriormente que comprenden un compuesto de fórmula (I) (en particular, uno de los compuestos específicos divulgados en la presente, por ejemplo, cualquiera de los compuestos A-1 a A-18 o A-19 a A-41 o P-3 a P-7 y/o cualquiera de los compuestos divulgados en las Tablas 1 a 25 o 26 o 27 en la presente, presentes como un compuesto libre y/o sal agroquímicamente aceptable del mismo) y uno o más herbicidas adicionales, la relación en peso entre el compuesto de fórmula (I) y cada uno de los herbicidas adicionales puede variar en un rango amplio y es, normalmente, de 300:1 a 1:500, especialmente de 150:1 a 1:200, más especialmente de 100:1 a 1:100, aún más especialmente de 30:1 a 1:30. Normalmente, estas relaciones en peso se miden como compuestos libres, es decir, excluyendo el peso de cualquier contraión de sal asociado.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en combinación con un protector. Preferiblemente, en estas mezclas, el compuesto de la fórmula I es uno de los compuestos enumerados (divulgados) en las Tablas 1 a 25 o 26 o 27 y/o uno de los compuestos ejemplificados (por ejemplo, A-1 a A-18, o A-19 a A-41, o P-3 a P-7) a continuación. Se consideran especialmente las siguientes mezclas con protectores:

compuesto de fórmula I + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula I + ácido cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, compuesto de fórmula I + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula I + ácido fenclorazol o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, compuesto de fórmula I + mefenpir-dietilo, compuesto de fórmula I + diácido mefenpir, compuesto de fórmula I + isoxadifén-etilo, compuesto de fórmula I + ácido isoxadifén, compuesto de fórmula I + furilazol, compuesto de fórmula I + isómero R de furilazol, compuesto de fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de fórmula I + benoxacor, compuesto de fórmula I + diclormid, compuesto de fórmula I + AD-67, compuesto de fórmula I + oxabetrinilo, compuesto de fórmula I + ciometrinilo, compuesto de fórmula I + isómero Z de ciometrinilo, compuesto de fórmula I + fenclorim, compuesto de fórmula I + cipsosulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304,415, compuesto de fórmula I + diclonón, compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA-24, compuesto de fórmula I + R-29148 y compuesto de fórmula I + PPG-1292.

Los protectores y herbicidas mencionados anteriormente se describen, por ejemplo, en The Pesticide Manual, 14^a Edición, British Crop Protection Council, 2006; o The Pesticide Manual, 15^a edición, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council. R-29148 se describe, por ejemplo, en P.B. Goldsbrough *et al.*, *Plant Physiology*, (2002), Vol. 130 págs. 1497-1505 y las referencias allí citadas. PPG-1292 se conoce del documento WO 2009/211761. N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se conoce del documento EP365484.

Especialmente de forma preferible, en una composición o mezcla que comprende un compuesto de fórmula (I) (en particular, uno de los compuestos específicos divulgados en la presente, por ejemplo, cualquiera de los compuestos A-1 a A-18 o A-19 a A-41 o P-3 a P-7 y/o cualquiera de los compuestos divulgados en las Tablas 1 a 25 o 26 o 27 en la presente, presentes como un compuesto libre y/o sal agroquímicamente aceptable de los mismos) y un protector; el protector comprende (por ejemplo, es) benoxacor, cloquintocet-mexilo, ácido cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, cipsosulfamida, mefenpir-dietilo, isoxadifén-etilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]-bencenosulfonamida. En una realización particular, el protector comprende (por ejemplo, es) cloquintocet-mexilo, ácido cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, mefenpir-dietilo y/o isoxadifén-etilo; en particular para utilizar en cereales que no sean de avena tales como trigo, cebada, centeno y/o triticale. El cloquintocet-mexilo es particularmente valioso y es el protector más preferido, especialmente para utilizar en cereales que no sean de avena tales como trigo, cebada, centeno y/o triticale.

En las composiciones o mezclas mencionadas anteriormente que comprenden un compuesto de fórmula (I) (en particular, uno de los compuestos específicos divulgados en la presente, por ejemplo, cualquiera de los compuestos A-1 a A-18 o A-19 a A-41 o P-3 a P-7 y/o cualquiera de los compuestos divulgados en las Tablas 1 a 25 o 26 o 27 en la presente, presentes como un compuesto libre y/o sal agroquímicamente aceptable del mismo) con un protector, la relación en peso entre el compuesto de fórmula (I) y el protector puede variar en un rango amplio y es, normalmente, de 200:1 a 1:200, especialmente de 50:1 a 1:50 tal como de 50:1 a 1:20, más especialmente de 20:1 a 1:20, aún más especialmente de 20:1 a 1:10. Preferiblemente, el protector comprende (por ejemplo, es) benoxacor, cloquintocet-mexilo, ácido cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, cipsosulfamida, mefenpir-

dietilo, isoxadifén-etilo y/o *N*-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]-bencenesulfonamida, y la relación en peso entre el compuesto de fórmula (I) y el protector es de 50:1 a 1:20 o de 20:1 a 1:10, más preferiblemente de 15:1 a 1:2. Normalmente, estas relaciones en peso se miden como compuestos libres, es decir, excluyendo el peso de cualquier contraión de sal asociado.

- 5 Tasas de aplicación del herbicida (por ejemplo, compuesto de fórmula (I)) y/o protector: La tasa de aplicación del protector con respecto al compuesto de fórmula (I) depende en gran medida del modo de aplicación. En el caso de tratamiento de campo y/o suelo y/o planta (por ejemplo, en un campo o invernadero): por ejemplo se aplican de 0.5 a 1000 g de protector por ha, o preferiblemente de 1 a 250 g o de 2 a 200 g de protector por ha; y/o generalmente de 1 a 2000 g del compuesto de fórmula (I) por ha, o se aplican preferiblemente de 5 a 500 g o de 10 a 400 g del compuesto de fórmula (I) por ha. ha = hectárea. Normalmente, estas tasas de aplicación se miden como el compuesto libre, es decir, excluyendo el peso de cualquier contraión de sal asociado. En el tratamiento de campo, la aplicación del compuesto de fórmula (I) es preferiblemente post-emergencia.

- 15 Los compuestos y/o composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuados para todos los métodos de aplicación habitual en agricultura, tales como, por ejemplo, aplicación pre-emergencia, aplicación post-emergencia y preparación de la semilla. Se prefiere la aplicación post-emergencia. Dependiendo del uso pretendido, los protectores pueden utilizarse para pre-tratar el material de semilla de la planta de cultivo (preparación de la semilla o plántulas) o se introducen en el suelo antes o después de la siembra, seguido de la aplicación del compuesto (sin protección) de la fórmula (I), opcionalmente en combinación con un co-herbicida. Sin embargo, también puede aplicarse solo o junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas. Por lo tanto, 20 el tratamiento de las plantas o material de semillas con el protector puede, en principio, llevarse a cabo independientemente del momento de aplicación del herbicida. Generalmente se prefiere el tratamiento de la planta por aplicación simultánea de herbicida y protector (por ejemplo, en forma de una mezcla en tanque. La tasa de aplicación del protector con respecto al herbicida depende en gran medida del modo de aplicación. En el caso de tratamiento de campo y/o suelo y/o planta (por ejemplo, en un campo o invernadero), generalmente se aplican de 0.001 a 5.0 kg de protector/ha, preferiblemente de 0.001 a 0.5 kg de protector/ha. En el caso de preparación de semillas, generalmente se aplican de 0.001 a 10 g de protector/kg de semilla, preferiblemente de 0.05 a 2 g de protector/kg de semilla. Cuando se aplica un protector en forma líquida, con impregnación de semillas, justo antes de la siembra, es ventajoso utilizar soluciones protectoras que contienen el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10000 ppm, preferiblemente de 100 a 1000 ppm.

- 30 En la invención, en el caso de tratamiento de campo y/o suelo y/o planta (por ejemplo, aplicación post-emergencia), generalmente se aplica de 1 a 2000 g de herbicida (en particular compuesto de fórmula (I))/ha, pero preferiblemente de 5 a 1000 g de herbicida (en particular compuesto de fórmula (I))/ha, más preferiblemente de 10 a 400 g de herbicida (en particular compuesto de fórmula (I))/ha. Si se utiliza un protector, en el caso de tratamiento de campo y/o suelo y/o planta (por ejemplo, aplicación post-emergencia), generalmente se aplica de 0.5 a 1000 g de protector/ha, preferiblemente de 2 a 500 g de protector/ha, más preferiblemente de 5 a 200 g de protector/ha.

En una realización particular, la composición o mezcla que comprende el compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales (por ejemplo, tal como se mencionó anteriormente en la presente) puede aplicarse junto con uno de los protectores mencionados en la presente, por ejemplo, anteriormente en la presente.

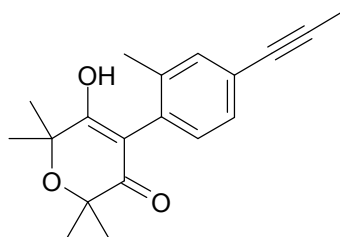
Los siguientes ejemplos ilustran mejor la invención pero no la limitan.

40 EJEMPLOS DE PREPARACIÓN

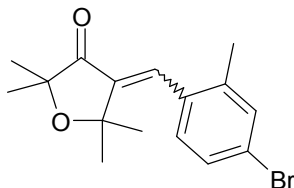
- Los expertos en la técnica apreciarán que ciertos compuestos descritos a continuación son β -cetoenoles y, como tales, pueden existir como un único tautómero o como una mezcla de ceto-enol y tautómeros de dicetona, tal como lo describe, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons. Los compuestos que se muestran a continuación, y en la Tabla T1, se dibujan como un tautómero de enol único 45 arbitrario, pero debería inferirse que la descripción cubre la forma de dicetona y cualquier enol posible que pudiera derivar por tautomerismo. Cuando se observa más de un tautómero en NMR de protones, los datos se muestran para la mezcla de tautómeros. Asimismo, algunos de los compuestos que se muestran a continuación se dibujan como enantiómeros únicos con el fin de simplificar, pero a menos que se especifiquen como enantiómeros únicos, debería interpretarse que estas estructuras representan una mezcla de enantiómeros. Adicionalmente, algunos de los 50 compuestos pueden existir como diastereoisómeros y debería inferirse que estos pueden estar presentes como una mezcla de diastereoisómeros o como cualquier diastereoisómero único posible. Dentro de la sección experimental detallada, el tautómero de dicetona se elige a efectos de denominación, incluso si el tautómero predominante está en forma de enol.

- Tal como se utiliza en la presente, la temperatura ambiente es típicamente de aproximadamente 15-30°C (por ejemplo 15-25°C). En la presente, d4 MeOD se refiere a metanol tetradeuterado (CD₃OD).

Ejemplo 1: Preparación de 2,2,6,6-Tetrametil-4-(2-metil-4-prop-1-inilfenil)piran-3,5-diona

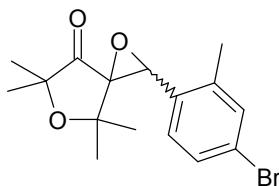


Paso 1: Preparación de 4-(4-Bromo-2-metilbencilideno)-2,2,5,5-tetrametildihidrofuran-3-ona



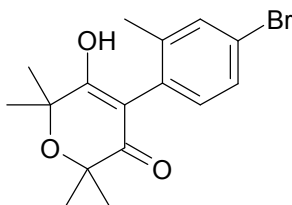
5 A una solución enfriada con hielo de 2,2,5,5-tetrametiltetrahidrofuran-3-ona (34.2g, 0.24mol) en 1,2-dimetoxietano anhidro (500ml) se agrega metóxido de sodio (14.0g, 0.26mol) en una porción. Después de agitar a 0°C durante 5 minutos una segunda solución de 4-bromo-2-metilbenzaldehído (43.6g, 0.22mol) en 1,2-dimetoxietano (200ml) se agrega a la suspensión por goteo durante 40 minutos. La mezcla de reacción a continuación se agita a 0°C durante 2 horas, luego se diluye con éter dietílico y se lava con ácido clorhídrico 2M (x 2). Las fracciones orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se evapora al vacío. El producto bruto luego se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (5% de acetato de etilo en hexanos como eluyente) para proporcionar 4-(4-bromo-2-metilbencilideno)-2,2,5,5-tetrametildihidrofuran-3-ona como un sólido amarillo.

Paso 2: Preparación de 2-(4-Bromo-2-metilfenil)-4,4,6,6-tetrametil-1,5-dioxaspiro[2.4]heptan-7-ona



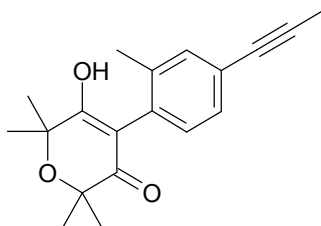
15 A una solución de 4-(4-bromo-2-metilbencilideno)-2,2,5,5-tetrametildihidrofuran-3-ona (52.3g, 0.16mol) en metanol (900 ml) a 35 °C se agrega 50% de peróxido de hidrógeno acuoso (16.7g, 0.24mol), seguido inmediatamente por una solución de hidróxido de litio acuoso 2M (16ml, 0.032mol). Después de agitar a esta temperatura durante 3 horas adicionales se agrega 50% de peróxido de hidrógeno acuoso (8.0g, 0.11mol) y la temperatura se aumenta a 60°C. Después de calentar a 60°C durante 1 hora más la mezcla de reacción se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente y se agrega 10% de solución de metabisulfito de sodio (900ml) para aplacar los peróxidos remanentes. La mezcla de reacción luego se extrae con éter dietílico (100ml) y acetato de etilo (2 x 500ml), luego la fase orgánica combinada se lava con bicarbonato de sodio saturado luego salmuera. Después de secarse sobre sulfato de magnesio la suspensión se filtra y el filtrado se evapora al vacío para proporcionar 2-(4-bromo-2-metilfenil)-4,4,6,6-tetrametil-1,5-dioxaspiro[2.4]heptan-7-ona como un sólido amarillo.

Paso 3: Preparación de 4-(4-Bromo-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



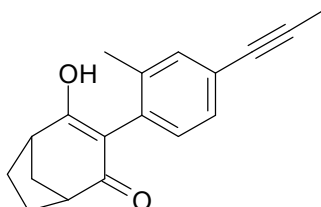
25 A una solución enfriada con hielo de ácido sulfúrico concentrado (500ml) se agrega una segunda solución de 2-(4-bromo-2-metilfenil)-4,4,6,6-tetrametil-1,5-dioxaspiro[2.4]heptan-7-ona (40.9g, 0.12mol) en diclorometano (500ml) a 0°C, por goteo durante 1 hora. Esta mezcla bifásica se agita vigorosamente durante 2.5 horas a 0°C, luego se vierte en agua enfriada con hielo (500ml) y se extrae con diclorometano (3 x 500ml). Las fracciones orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se evapora al vacío. El producto bruto luego se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (5% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 4-(4-bromo-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona.

Paso 4: Preparación de 2,2,6,6-Tetrametil-4-(2-metil-4-prop-1-inilfenil)piran-3,5-diona

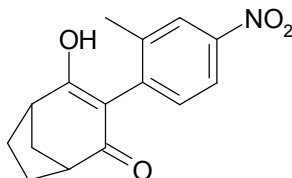


A una mezcla de 4-(4-bromo-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0.200g, 0.59mmol), tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) (0.036g, 0.12mmol) y tributil(1-propinil)estaño (0.54ml, 1.77mmol) se agrega tolueno desgasificado (4ml) y la mezcla se calienta a 130°C bajo irradiación de microondas durante 45mins. La mezcla de reacción se aplaca con cloruro de amonio saturado y el producto bruto luego se extrae con acetato de etilo (x3). La solución se pasa a través de un lecho de tierra de diatomeas y los orgánicos combinados se lavan con salmuera luego se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. El producto bruto luego se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (20% a 100% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-metil-4-prop-1-inilfenil)piran-3,5-diona.

Ejemplo 2 : Preparación de 3-(2-Metil-4-prop-1-inilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona

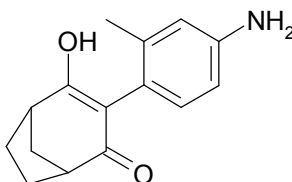


Paso 1: Preparación de 3-(2-Metil-4-nitrofenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona



A una mezcla de biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (1.31g, 9.48mmol), tris(dibencilidenoacetona)dipaladio(0) (0.550g, 0.60mmol), 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropilbifenilo (0.430g, 0.90mmol), fosfato de potasio en polvo (3.68g, 17.38mmol) y 2-cloro-5-nitrotolueno (1.36g, 7.92mmol) se agrega dimetoxietano (24 ml) y la mezcla de reacción se calienta a 160°C bajo irradiación de microondas durante 60 minutos. La mezcla luego se diluye con acetato de etilo y se acidifica con ácido clorhídrico acuoso 2N. Este procedimiento experimental se repite diez veces y el producto combinado se filtra a través de un lecho de tierra de diatomeas (y el residuo se lava con acetato de etilo y ácido clorhídrico acuoso 2N). La fase orgánica se separa y la fase acuosa se lava nuevamente con acetato de etilo (x3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. El producto bruto luego se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (20 a 100% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 3-(2-metil-4-nitrofenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona.

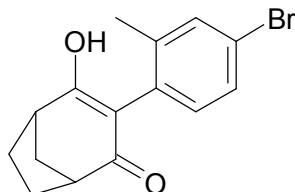
Paso 2: Preparación de 3-(4-Amino-2-metilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona



A una mezcla de 5% paladio sobre carbono (2.06g, 0.38mmol, 60% pasta con agua) y 3-(2-metil-4-nitrofenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (8.64g, 31.63mmol) se agrega etanol (79ml) y acetato de etilo (34ml). La mezcla de reacción se purga con nitrógeno (x3), luego se purga nuevamente con hidrógeno (x3) y se presuriza a 4 bar. Después de agitar bajo atmósfera de hidrógeno durante 8 horas (4 bar de presión, temperatura ambiente), la

mezcla de reacción se purga nuevamente con nitrógeno (x3), luego se filtra a través de un lecho de tierra de diatomeas y se lava con etanol (2L). El producto bruto luego se concentra al vacío para proporcionar 3-(4-amino-2-metilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona.

Paso 3: Preparación de 3-(4-Bromo-2-metilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona



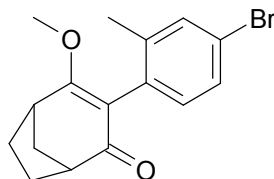
5

Una solución de 3-(4-amino-2-metilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (1.00 g, 4.11 mmol) en etanol (20 ml) se enfría hasta alcanzar 0°C luego evacúa, purga con nitrógeno y se mantiene bajo una atmósfera de nitrógeno. Se agrega ácido bromhídrico (4.9ml, 14.80mmol, 48% p. en agua), y luego se agrega por goteo una solución de nitrito de sodio (0.528g, 6.17mmol) en agua destilada (1.2ml). Después de agitar a 0°C durante 1 hora una segunda solución de bromuro de cobre(I) (0.71g, 4.93mmol) en ácido bromhídrico (4.9ml, 14.80mmol, 48% p. en agua) se agrega por goteo y la mezcla de reacción se deja entibiar hasta alcanzar temperatura ambiente y se agita durante 20 horas más. La mezcla de reacción se vierte en agua helada y luego se extrae con acetato de etilo (x3). Los extractos orgánicos combinados se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. El producto bruto luego se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (10-100% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 3-(4-bromo-2-metilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona.

10

15

Paso 4: Preparación de 3-(4-Bromo-2-metilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona

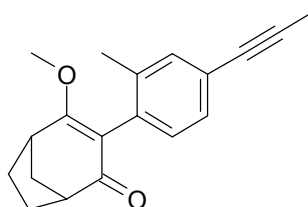


20

25

A una solución de 3-(4-bromo-2-metilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (0.25g, 0.82mmol) en acetona (10ml) se agrega carbonato de potasio (0.17g, 1.23mmol) y luego yodometano (0.26ml, 4.07mmol) y la suspensión se agita a temperatura ambiente durante 21 horas. Los disolventes orgánicos se retiran al vacío y el producto bruto luego se lava con agua destilada y se extrae con acetato de etilo (x3). Los extractos orgánicos combinados se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (20-80% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) proporciona 3-(4-bromo-2-metilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

Paso 5: Preparación de 2-Metoxi-3-(2-metil-4-prop-1-ynilfenil)biciclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona

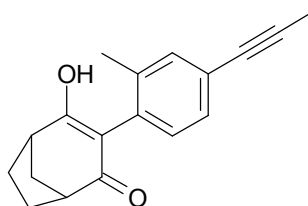


30

35

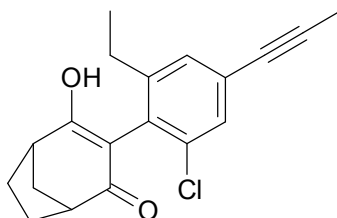
Una mezcla de 3-(4-bromo-2-metilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (0.20g, 0.62mmol), yoduro de cobre(I) (0.012g, 0.06mmol), fluoruro de cesio (0.188g, 1.24mmol), cloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) (0.049g, 0.06mmol), tributil(1-propenil) estaño (0.57ml, 1.87mmol) y *N,N*-dimetilformamida (2 ml) se purga con nitrógeno, luego se calienta a 110°C bajo irradiación de microondas durante 30 minutos. Se agrega agua destilada a la mezcla de reacción y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (x3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (20-80% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) proporciona 2-metoxi-3-(2-metil-4-prop-1-ynilfenil)biciclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona.

Paso 6: Preparación de 3-(2-Metil-4-prop-1-ynilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona

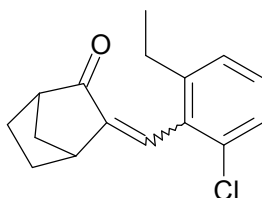


Una solución de 2-metoxi-3-(2-metil-4-prop-1-inilfenil)biciclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona (0.150g, 0.54mmol) en una mezcla de acetona (2ml) y ácido clorhídrico 2 M (0.5ml, 1.00mmol) se calienta a 120°C bajo irradiación de microondas durante 10 minutos. La mezcla de reacción luego se concentra al vacío y se divide entre agua destilada y acetato de etilo. La fase acuosa luego se lava con más acetato de etilo (x2). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (20-80% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) proporciona 3-(2-metil-4-prop-1-inilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona.

Ejemplo 3 : Preparación de 3-(2-Cloro-6-etil-4-prop-1-inilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona

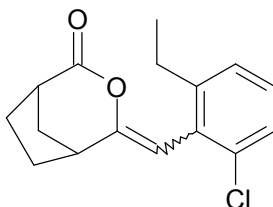


Paso 1: Preparación de 3-[1-(2-Cloro-6-etilfenil)metilideno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona



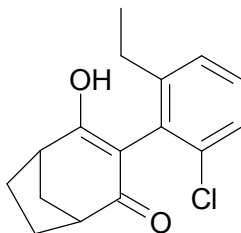
A una solución de norcanfor (3.87g, 35.18mmol) y 2-cloro-6-etilbenzaldehído (por ejemplo descrita en el documento WO2011/023795) (8.31 g, 49.26 mmol) en etanol (100ml) se agrega hidróxido de potasio sólido (0.60g, 10.78mmol). La mezcla de reacción luego se calienta a reflujo durante 20 horas, luego se enfría hasta alcanzar 0°C después de la adición de agua destilada (30ml) y ácido clorhídrico acuoso 2N (30ml). La fase acuosa se extrae con acetato de etilo (x3) y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (5% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) proporciona 3-[1-(2-cloro-6-etilfenil)metilideno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona.

Paso 2: Preparación de 4-[1-(2-Cloro-6-etilfenil)metilideno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-ona



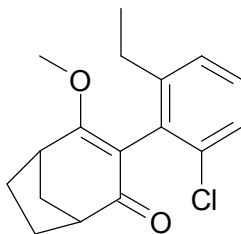
A una solución de 3-[1-(2-cloro-6-etilfenil)metilideno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona (6.80g, 26.08mmol) en terc-butanol (32ml) se agrega peróxido de hidrógeno (3.01ml, 44.33mmol, 50% acuoso) y dióxido de selenio (0.136g, 1.22mmol) y la solución se agita a temperatura ambiente durante 4 días. A la mezcla de reacción luego se agrega agua destilada y éter dietílico, las fases se separan y la fase acuosa se extrae nuevamente con éter dietílico (x3). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua destilada (x8), luego se concentran al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (5-25% de acetato de etilo en isohexanos como eluyente) para proporcionar 4-[1-(2-cloro-6-etilfenil)metilideno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-ona.

Paso 3: Preparación de 3-(2-Cloro-6-etilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona



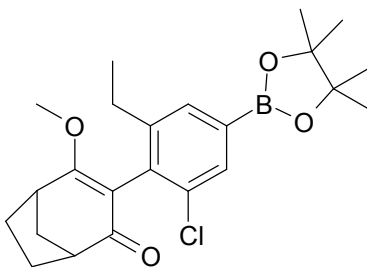
5 A una solución de 4-[1-(2-cloro-6-etilfenil)metilideno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-ona (4.03g, 14.56mmol) en *N,N*-dimetilformamida (95ml) a 80°C se agrega una segunda solución de metóxido de sodio (6.29ml, 29.12mmol, 25 % p. en metanol) por goteo. La mezcla de reacción se agita a 80 °C durante 1 hora 55 minutos, luego se enfría hasta alcanzar 0 °C. Se agregan ácido clorhídrico acuoso 2N (45ml) y agua (45ml) y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (x3). Los extractos orgánicos combinados se lavan sucesivamente con agua destilada (x3) luego salmuera y finalmente se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (30-100% de acetato de etilo en isohexanos como eluyente) proporciona 3-(2-cloro-6-etilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona.

Paso 4: Preparación de 3-(2-Cloro-6-etilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona



15 A una solución de 3-(2-cloro-6-etilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (2.25g, 8.13mmol) en acetona (100ml) se agrega carbonato de potasio (1.69g, 12.20mmol) luego yodometano (2.53ml, 40.65mmol) y la suspensión se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. Los disolventes orgánicos se retiran al vacío y el producto bruto se divide entre agua destilada y acetato de etilo. Las fases se separan y la fase acuosa se extrae nuevamente con más acetato de etilo (x3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (5-50% de acetato de etilo en isohexanos como eluyente) proporciona 3-(2-cloro-6-etilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

Paso 5: Preparación de 3-[2-Cloro-6-etil-4-(4,4,5,5-tetrametil[1,3,2]dioxaborolan-2-il)fenil]-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona



Paso 5a:

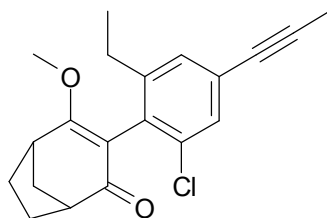
25 A una mezcla de bis(pinacolato)diboro (2.59g, 10mmol), (dímero de 1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) (0.104g, 0.157mmol) y 4,4'-di-*t*-butil-2,2'-bipiridina (0.84g, 0.312mmol) bajo una atmósfera de nitrógeno, se agrega éter metil-*tert*-butílico anhidro (25ml) y la solución se agita durante 15 minutos.

Paso 5b:

30 A 3-(2-cloro-6-etilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (0.241g, 0.83mmol) bajo una atmósfera de nitrógeno se agregan 2.0ml de la solución del catalizador, preparada como se describe en el Paso 5a. Después de agitar a temperatura ambiente durante 1 minuto la mezcla de reacción se calienta a 80°C durante 60 minutos bajo irradiación

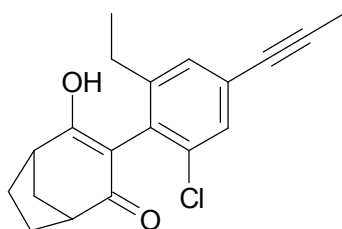
de microondas. Después de enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente los volátiles se eliminan al vacío y el producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (10-100% de acetato de etilo en isohexanos como eluyente) para proporcionar 3-[2-cloro-6-etil-4-(4,4,5,5-tetrametil[1,3,2]dioxaborolan-2-il)fenil]-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

5 Paso 6: Preparación de 3-(2-Cloro-6-etil-4-prop-1-inilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona



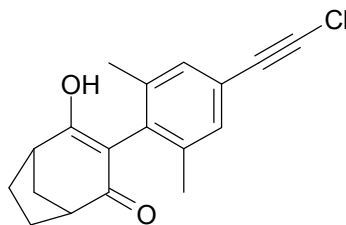
10 A una solución de yoduro de 1-propin-1-ilo (0.89g, 0.54mmol) en tolueno (5ml), metanol (5ml) y agua destilada (2.5ml) se agrega 3-[2-cloro-6-etil-4-(4,4,5,5-tetrametil[1,3,2]dioxaborolan-2-il)fenil]-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (0.204g, 0.49mmol), cloruro de paladio(II) (0.09g, 0.05mmol) y carbonato de potasio (135 mg, 0.98 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a 80°C durante 2 horas. La solución luego se extrae con éter dietílico y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua destilada, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (10-100% de acetato de etilo en isohexanos como eluyente) proporciona 3-(2-cloro-6-etil-4-prop-1-inilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

15 Paso 7: Preparación de 3-(2-Cloro-6-etil-4-prop-1-inilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona

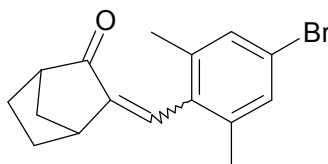


20 Una solución de 3-(2-cloro-6-etil-4-prop-1-inilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (0.48g, 1.46mmol) en acetona (1ml) y ácido clorhídrico acuoso 2N (1ml) se calienta a 120°C bajo irradiación de microondas durante 10 minutos. La mezcla de reacción luego se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente y se divide entre agua destilada y acetato de etilo. La fase acuosa se extrae nuevamente con acetato de etilo (x3) y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío para proporcionar 3-(2-cloro-6-etil-4-prop-1-inil-fenil)-biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona.

Ejemplo 4 : Preparación de 3-(4-Cloroetil-2,6-dimetilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona



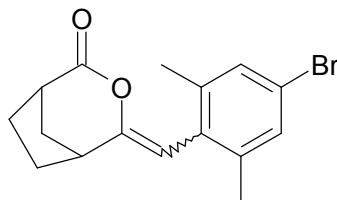
25 Paso 1: Preparación de 3-[1-(4-Bromo-2,6-dimetilfenil)metilideno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona



A una solución de norcanfor (1.18g, 10.73mmol) y 4-bromo-2,6-dimetil-benzaldehído (por ejemplo descrita en el documento WO2008/021851) (3.43g, 16.10mmol) en etanol (40ml) se agrega hidróxido de potasio sólido (0.198g, 3.52mmol). La mezcla de reacción luego se calienta a reflujo durante 20 horas, se enfría hasta alcanzar 0°C después

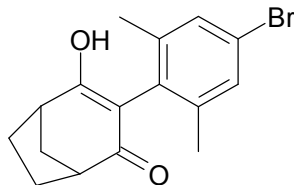
de agregar agua destilada (15ml) y ácido clorhídrico acuoso 2N (15ml). La fase acuosa luego se extrae con acetato de etilo (x3) y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (5% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) proporciona 3-[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)metilideno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona.

Paso 2: Preparación de 4-[1-(4-Bromo-2,6-dimetilfenil)metilideno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-ona



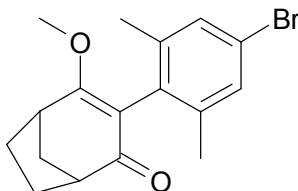
A una solución de 3-[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)metilideno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona (6.50g, 21.30mmol) en terc-butanol (26ml) se agrega peróxido de hidrógeno (3.46ml, 36.23mmol, 50% acuoso) y dióxido de selenio (0.11g, 1.0mmol) y la solución se agita a temperatura ambiente durante 4 días. A la mezcla de reacción luego se agrega agua destilada y éter dietílico, las fases se separan y la fase acuosa se extrae nuevamente con éter dietílico (x3). Las fracciones orgánicas combinadas se lavan con agua destilada (x8), luego se concentran al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (5-50% de acetato de etilo en isohexanos como eluyente) para proporcionar 4-[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)metilideno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-ona.

Paso 3: Preparación de 3-(4-Bromo-2,6-dimetilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona



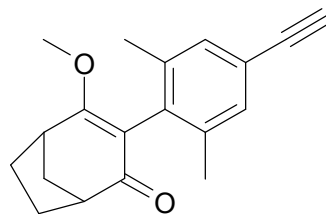
A una solución de 4-[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)metilideno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-ona (3.185g, 9.92mmol) en *N,N*-dimetilformamida (65ml) a 80°C se agrega una segunda solución de metóxido de sodio (4.29ml, 19.83mmol, 25 % p. en metanol) por goteo. La mezcla de reacción se agita a 80 °C durante 1 hora 55 minutos, luego se enfría hasta alcanzar 0 °C. Se agregan ácido clorhídrico acuoso 2N (30ml) y agua (30ml) y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (x3). Los extractos orgánicos combinados se lavan sucesivamente con agua destilada (x3) luego salmuera y finalmente se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (30-100% de acetato de etilo en isohexanos como eluyente) proporciona 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona.

Paso 4: Preparación de 3-(4-Bromo-2,6-dimetilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona



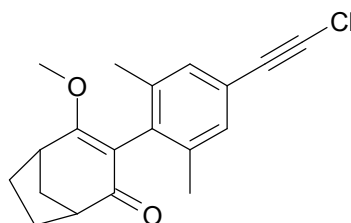
A una solución de 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (0.40g, 1.25mmol) en acetona (20ml) se agrega carbonato de potasio (0.343g, 2.48mmol) luego yodometano (0.51ml, 8.25mmol) y la suspensión se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. Los disolventes orgánicos se retiran al vacío y el producto bruto se divide entre agua destilada y acetato de etilo. Las fases se separan y la fase acuosa se extrae nuevamente con más acetato de etilo (x3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (5-90% de acetato de etilo en isohexanos como eluyente) proporciona 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

Paso 5: Preparación de 3-(4-Etil-2,6-dimetilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona



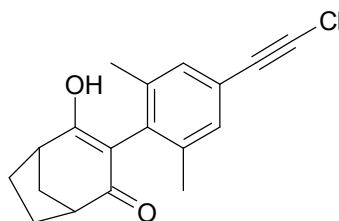
- 5 Una mezcla de 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (0.21g, 0.63mmol), yoduro de cobre(I) (0.012g, 0.06mmol), fluoruro de cesio (0.197g, 1.30mmol), cloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) (0.027g, 0.033mmol), tributil(1-propenil) estaño (0.54ml, 1.87mmol) y *N,N*-dimetilformamida (3ml) se purga con nitrógeno, luego se calienta a 110°C bajo irradiación de microondas durante 45 minutos. Se agrega agua destilada a la mezcla de reacción y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (x3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (5-70% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) proporciona 3-(4-etinil-2,6-dimetilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

- 10 Paso 6: Preparación de 3-(4-Cloroetinil-2,6-dimetilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona



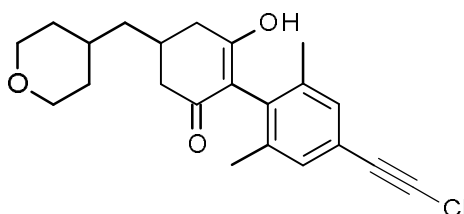
- 15 Una mezcla de 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (0.20g, 0.71mmol), *N*-clorosuccinimida (0.114g, 0.85mmol) y acetato de plata (0.012g, 0.071mmol) en acetona (5ml) se calienta a reflujo durante toda la noche, luego se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtra luego se concentran al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (5-60% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 3-(4-cloroetinil-2,6-dimetilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

Paso 7: Preparación de 3-(4-Cloroetinil-2,6-dimetilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona

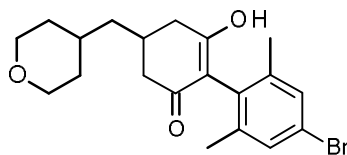


- 20 Una solución de 3-(2-cloro-6-etil-4-prop-1-inilfenil)-4-metoxibiciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (0.170g, 0.54mmol) en acetona (3ml) y ácido clorhídrico acuoso 2N (1ml) se calienta a 120°C bajo irradiación de microondas durante 10 minutos. La mezcla de reacción luego se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente y se divide entre agua destilada y acetato de etilo. La fase acuosa se extrae nuevamente con acetato de etilo (x3) y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (5-70% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 3-(4-cloroetinil-2,6-dimetilfenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona.
- 25

Ejemplo 5 : Preparación de 2-[4-(2-cloroetinil)-2,6-dimetilfenil]-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona

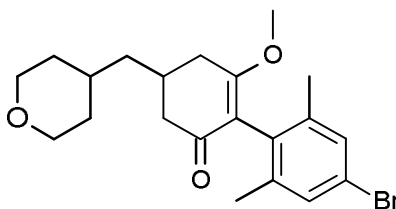


Paso 1: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona



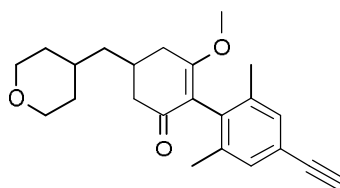
A una solución de 5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona (0.420g, 2.0mmol) (por ejemplo descrito en el documento WO2010/046194) y 4-dimetilaminopiridina (1.22g, 10.0mmol) en cloroformo (20ml) se agrega 4-bromo-2,6-triacetato de dimetilfenilplomo (1.25g, 2.2mmol) (por ejemplo descrito en el documento WO2009/074314) y tolueno (5ml). La mezcla se agita bajo una atmósfera de nitrógeno y luego se calienta a 80°C durante 1.5 horas, y después se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente. La mezcla de reacción se acidifica con ácido clorhídrico acuoso 2N, se agita vigorosamente durante 10 minutos luego se filtra a través de un lecho de tierra de diatomeas y se lava con diclorometano (40ml). La fase orgánica se lava con ácido clorhídrico acuoso 2N luego salmuera, se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y el filtrado se concentra al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (20-100% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona.

Paso 2: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona



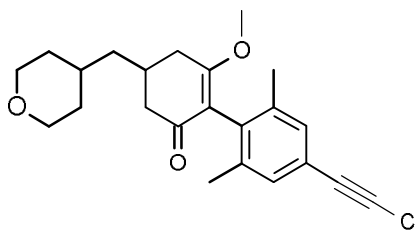
A una solución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona (0.470g, 1.195mmol) en acetona (20ml) se agrega carbonato de potasio (0.248g, 1.80mmol) luego yodometano (0.850g, 5.99mmol) y la suspensión se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. Los disolventes orgánicos se retiran al vacío y el producto bruto se divide entre agua destilada y acetato de etilo. Las fases se separan y la fase acuosa se extrae nuevamente con más acetato de etilo (x3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna (20-70% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) proporciona 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona.

Paso 3: Preparación de 2-(4-etinil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona



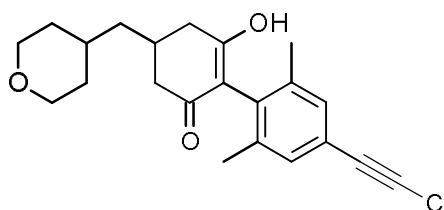
Una mezcla de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona (0.203g, 0.50mmol), yoduro de cobre(I) (0.019g, 0.10mmol), fluoruro de cesio (0.152g, 1.00mmol), [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II)cloruro (0.041g, 0.05mmol), tributil(1-etinil)estaño (0.550g, 1.74mmol) y N,N-dimetilacetamida (2 ml) se purga con nitrógeno, luego se calienta a 110°C bajo irradiación de microondas durante 2 horas. Se agrega agua destilada a la mezcla de reacción y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (x3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante HPLC de fase inversa (15-70% acetonitrilo en agua como eluyente) proporciona 2-(4-etinil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona.

Paso 4: Preparación de 2-[4-(2-cloroetinil)-2,6-dimetilfenil]-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona



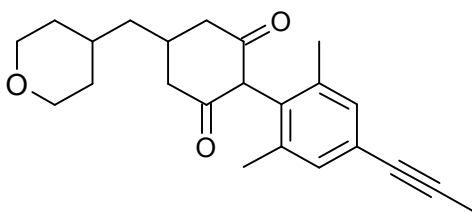
A una solución de 2-(4-etinil-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona (0.220g, 0.62mmol) en acetona (5ml) se agrega N-clorosuccinimida (0.100g, 0.75mmol) y acetato de plata (0.007g, 0.06mmol). La mezcla se calienta a reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante toda la noche, luego se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtra y luego se concentra al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (10-100% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 2-[4-(2-cloroetynil)-2,6-dimetil-fenil]-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona.

Paso 5: Preparación de Preparación de 2-[4-(2-cloroetynil)-2,6-dimetilfenil]-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona

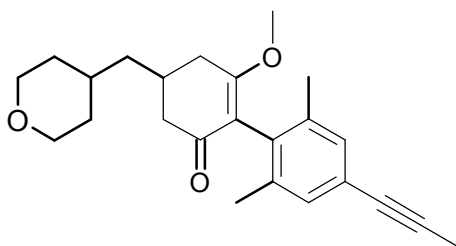


Una solución de 2-[4-(2-cloroetynil)-2,6-dimetilfenil]-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona (0.030g, 0.078mmol) en acetona (1.5ml) y ácido clorhídrico acuoso 2N (0.5ml) se calienta a 60°C bajo irradiación de microondas durante 30 minutos. La mezcla de reacción luego se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente, se concentra al vacío y el producto bruto se divide entre agua destilada y acetato de etilo. La fase acuosa se extrae nuevamente con acetato de etilo y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (10-100% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 2-[4-(2-cloroetynil)-2,6-dimetil-fenil]-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona.

Ejemplo 6 : Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona



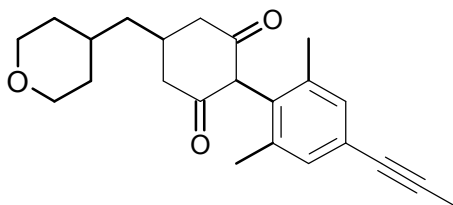
Paso 1: 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona



Una mezcla de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona (0.203g, 0.50mmol), yoduro de cobre(I) (0.019g, 0.10mmol), fluoruro de cesio (0.152g, 1.00mmol), [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II)cloruro (0.041g, 0.05mmol), tributil(1-propenil)estaño (0.574g, 1.74mmol) y N,N-dimetilacetamida (2 ml) se purga con nitrógeno, luego se calienta a 110°C bajo irradiación de microondas

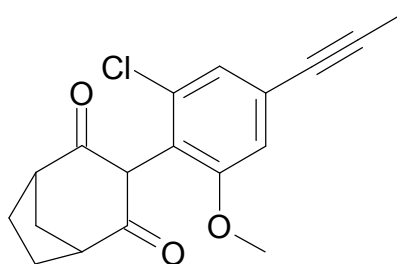
durante 60 minutos. Se agrega agua destilada a la mezcla de reacción y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (x3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. La purificación mediante HPLC de fase inversa (15-70% acetonitrilo en agua como eluyente) proporciona 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona.

5 Paso 2: Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona

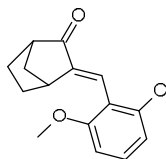


Una solución de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohex-2-en-1-ona (0.205g, 0.58mmol) en acetona (6ml) y ácido clorhídrico acuoso 2N (2ml) se calienta a 60°C bajo irradiación de microondas durante 30 minutos. La mezcla de reacción luego se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente, se concentra al vacío y el producto bruto se divide entre agua destilada y acetato de etilo. La fase acuosa se extrae nuevamente con acetato de etilo y las fracciones orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna (10-100% de acetato de etilo en isohexano como eluyente) para proporcionar 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclohexano-1,3-diona.

15 **Ejemplo 7 : Preparación 3-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inilfenil)-biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona**

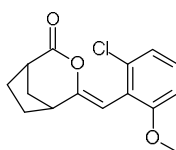


Paso 1: Preparación de (3E)-3-[(2-cloro-6-metoxi-fenil)metileno]norbornan-2-ona



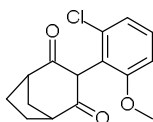
Se disuelven norbornan-2-ona (5.00 g, 45.39 mmol) y 2-cloro-6-metoxi-benzaldehído (10.84 g, 63.55 mmol) en etanol (136 mL). Se agrega hidróxido de potasio (0.76 g, 13.62 mmol) a la reacción en una porción y se somete a reflujo a 85 °C bajo nitrógeno durante 19 horas. La mezcla de reacción se concentra hasta obtener un volumen mínimo. Se agrega acetato de etilo (100 mL) y luego ácido clorhídrico acuoso 2N (100 mL) por goteo a 0 °C. La mezcla se diluye con acetato de etilo y las fases se separan. La capa acuosa se extrae dos veces con acetato de etilo y los orgánicos combinados se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtra y se reduce al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna sobre gel de sílice (5-30% de acetato de etilo en hexanos como eluyente) para proporcionar (3E)-3-[(2-cloro-6-metoxi-fenil)metileno]norbornan-2-ona como un aceite rojo oscuro.

Paso 2: Preparación de (2Z)-2-[(2-cloro-6-metoxi-fenil)metileno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-4-ona



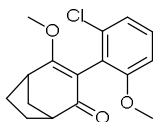
- 5 (3E)-3-[(2-cloro-6-metoxi-fenil)metileno]norbornan-2-ona (11.93 g, 45.41 mmol) se agita en 2-metilpropan-2-ol (59 mL) a temperatura ambiente y se agrega peróxido de hidrógeno (5 mL, 77.19 mmol) por goteo a la mezcla. Se agrega dióxido de selenio (0.20 g, 1.82 mmol) a la reacción y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Otra porción de peróxido de hidrógeno (5 mL, 77.19 mmol) se agrega por goteo a la reacción y se agita durante 24 horas más. Se agrega pentano a la mezcla de reacción y el precipitado se filtra. El sólido crudo se lava con más pentano y se seca con aire para proporcionar (2Z)-2-[(2-cloro-6-metoxi-fenil)metileno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-4-ona como un sólido incoloro.

Paso 3: Preparación de 3-(2-cloro-6-metoxi-fenil)bicyclo[3.2.1]octano-2,4-diona



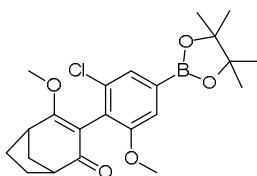
- 10 (2Z)-2-[(2-cloro-6-metoxi-fenil)metileno]-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-4-ona (8.74 g, 31.4 mmol) se disuelve en tolueno (94 mL). Se agrega reactivo de Eaton (94 mL) en una porción a temperatura ambiente y se agita a 70 °C bajo nitrógeno durante 1 hora. La mezcla de reacción se aplaca sobre hielo/NaOH 6M (300 g:300 mL) y se basicifica hasta que el pH de la solución es 14. La mezcla se agita durante 15 minutos y las fases se separan. La capa acuosa se extrae con más acetato de etilo y se acidifica hasta alcanzar pH 1-3 utilizando ácido clorhídrico acuoso concentrado.
- 15 La capa acuosa ácida se extrae dos veces con diclorometano, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se reduce al vacío para proporcionar 3-(2-cloro-6-metoxi-fenil)bicyclo[3.2.1]octano-2,4-diona como un sólido beige.

Paso 4: Preparación de 3-(2-cloro-6-metoxi-fenil)-2-metoxi-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona



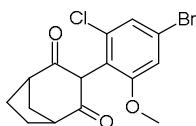
- 20 Se disuelve 3-(2-cloro-6-metoxi-fenil)bicyclo[3.2.1]octano-2,4-diona (5.75 g, 20.6 mmol) en acetona (206 mL) a lo cual se agrega carbonato de potasio (4.34 g, 30.9 mmol). Se agrega por goteo yodometano (6.42 mL, 103 mmol) a la reacción y se agita a temperatura ambiente bajo nitrógeno durante 22 horas. La mezcla de reacción se concentra al vacío y se agrega diclorometano/agua (300 mL). La mezcla se extrae dos veces con diclorometano, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se reduce al vacío para proporcionar 3-(2-cloro-6-metoxi-fenil)-2-metoxi-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona como un sólido beige después de la trituración con éter dietílico.

- 25 Paso 5: Preparación de 3-[2-cloro-6-metoxi-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-2-metoxi-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona



- 30 Una mezcla de 3-(2-cloro-6-metoxi-fenil)-2-metoxi-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona (25.00 g, 85.39 mmol), (dímero de 1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) (2.55 g, 3.84 mmol), 4,4'-di-terc-butil-2,2'-dipiridilo (2.11 g, 7.69 mmol) y bis(pinacolato)diboro (22.12 g, 85.39 mmol) se vacía y se purga tres veces con nitrógeno. Se agrega éter terc-Butil metílico anhidro (85.39 mL, 1 M) a la mezcla de reacción y se somete a reflujo a 80 °C durante 4 horas bajo nitrógeno. La mezcla de reacción se concentra sobre gel de sílice para su purificación mediante cromatografía instantánea (10-100% de acetato de etilo en hexanos como eluyente) para proporcionar 3-[2-cloro-6-metoxi-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-2-metoxi-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona como un aceite amarillo claro.

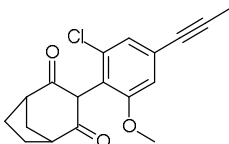
- 35 Paso 6: Preparación de 3-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)bicyclo[3.2.1]octano-2,4-diona



3-[2-cloro-6-metoxi-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-2-metoxi-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona (5.00 g, 11.94 mmol) se disuelve en metanol (120 mL) y se agrega dibromuro de cobre (5.33 g, 23.88 mmol) en agua (120

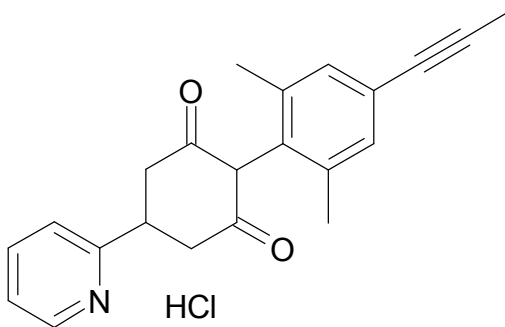
mL). La reacción se somete a reflujo a 80 °C bajo nitrógeno durante 1 hora. La mezcla de reacción se concentra al vacío para eliminar el metanol y se diluye con diclorometano (100 mL). Las fases se separan y se extraen dos veces con diclorometano. Los orgánicos se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran a través de celite y se reducen al vacío. El residuo bruto se disuelve en acetona (120 mL) y se agrega ácido clorhídrico acuoso 2M (120 mL). La mezcla de reacción se calienta a 60 °C durante 2 horas. Las fases se extraen tres veces con diclorometano, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y se reducen al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna sobre gel de sílice (10-100% de acetato de etilo en hexanos como eluyente) para proporcionar 3-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona como un sólido incoloro.

Paso 7: Preparación de 3-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona

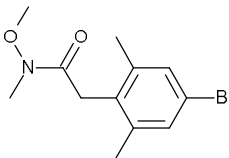


Una mezcla de 3-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (0.12 g, 0.34 mmol), diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) (0.01 g, 0.017 mmol), 1,4-bis-(difenilfosfino)butano (0.014 g, 0.034 mmol) y ácido but-2-inoico (0.034 g, 0.40 mmol) se vacía y se purga tres veces con nitrógeno. Se agrega dimetilsulfóxido (4 mL) a la mezcla de reacción y luego fluoruro de tetrabutilamonio (1 M en tetrahidrofurano, 1 mL, 1.00 mmol) y se agita a 110 °C bajo nitrógeno durante 1 hora. La mezcla de reacción se aplaca con ácido clorhídrico acuoso 2M y se extrae tres veces con diclorometano. Los orgánicos se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran sobre celite y se reducen al vacío. El producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna sobre gel de sílice (10-100% de acetato de etilo en hexanos como eluyente) para proporcionar 3-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona como una goma incolora.

Ejemplo 8 : Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-5-(piridin-2-il)ciclohexano-1,3-diona, sal clorhidrato

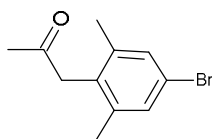


Paso 1: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-N-metoxi-N-metilacetamida



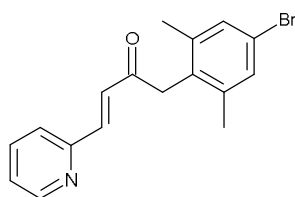
A una suspensión de ácido (4-bromo-2,6-dimetilfenil)acético (78.0g, 0.32mol) (por ejemplo descrito en DE 19603332) en diclorometano anhidro (1.3L) se agrega N-hidroxibenzotriazol (65.0g, 0.48mol) luego 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida clorhidrato (92.3g, 0.48mol) a 0°C bajo nitrógeno. Luego se agrega por goteo diisopropiletilamina (165.8g, 1.28mol) y la mezcla de reacción se agita durante aproximadamente 15 minutos. Se agrega a continuación N,O-dimetil hidroxilamina clorhidrato (47.0g, 0.48mol), con posterior agitación a temperatura ambiente durante 4h. Después de diluir con diclorometano (1L) la mezcla de reacción se lava con 2% solución de ácido clorhídrico acuoso, agua y luego salmuera. La capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro, los disolventes se eliminan al vacío y el producto bruto se purifica mediante cromatografía instantánea en columna sobre gel de sílice (10-15% etilacetato en hexanos como eluyente). La trituración posterior con n-pentano proporciona 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-N-metoxi-N-metilacetamida como un sólido blancuzco.

Paso 2: Preparación de 1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)propan-2-ona



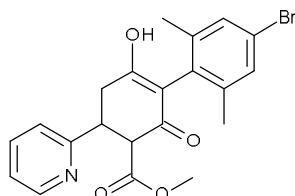
A una solución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-N-metoxi-N-metilacetamida (71.0g, 0.25mol) en tetrahidrofurano anhidro se agrega bromuro de metil magnesio (355ml, 0.49mol, solución 1.4M en tolueno) por goteo a 0°C. Después de agitar durante 10 minutos más la reacción se aplaca mediante adición de cloruro de amonio acuoso saturado a 0-5°C. El compuesto bruto se extrae y se coloca en acetato de etilo, se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de sodio anhidro y los disolventes se eliminan al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna sobre gel de sílice (3-5% etilacetato en hexanos como eluyente), con posterior trituración con n-pentano proporciona 1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)propan-2-ona como un sólido blancuzco.

Paso 3: Preparación de 1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-(piridin-2-il)but-3-en-2-ona



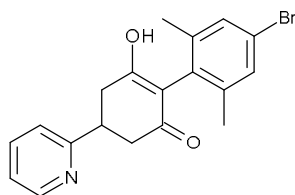
A una solución de 1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)propan-2-ona (26.7g, 110.7mmol) en etanol (250ml) se agrega piridina-2-carbaldehído (11.9g, 110.72mmol) a temperatura ambiente. Luego se agrega por goteo hidróxido de sodio acuoso 3.5M (220ml) a temperatura ambiente, con posterior agitación durante 5 minutos. La masa de la reacción se vierte en agua y el producto bruto se extrae con acetato de etilo (3x 100ml). Las fracciones orgánicas se combinan, luego se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio anhidro y los disolventes se eliminan al vacío. La purificación mediante cromatografía instantánea en columna sobre gel de sílice (20% etilacetato en hexanos como eluyente), con posterior trituración con n-pentano proporciona 1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-(piridin-2-il)but-3-en-2-ona como un sólido blanco.

Paso 4: Preparación de éster metílico de ácido 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-2,4-dioxo-6-(piridin-2-il)ciclohexanocarboxílico



A una solución de metóxido de sodio (7.2g, 33.2mmol) en metanol anhidro (150ml) se agrega dimetil malonato (17.6g, 133.24mmol), con posterior agitación a temperatura ambiente durante 10 minutos. Luego se agrega 1-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-(piridin-2-il)but-3-en-2-ona (20.0g, 60.6mmol) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 24 horas. Los disolventes orgánicos se eliminan al vacío y el residuo se disuelve en agua y luego se lava con éter dietílico. La fase acuosa se acidifica hasta alcanzar pH 4-5 mediante adición lenta de 2% ácido clorhídrico acuoso y el sólido resultante se disuelve en diclorometano, se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de sodio anhidro luego se concentra al vacío. El producto bruto se tritura con 1% dietiléter en hexanos para proporcionar éster metílico de ácido 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-2,4-dioxo-6-(piridin-2-il)ciclohexanocarboxílico como un sólido blanco.

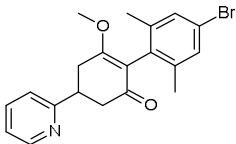
Paso 5: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-(piridin-2-il)ciclohexano-1,3-diona



Una suspensión de éster metílico de ácido 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-2,4-dioxo-6-piridin-2-ilciclohexanocarboxílico (23.0g, 53.5mmol) en ácido sulfúrico acuoso 5M (70ml) se calienta a reflujo durante 4 horas. La mezcla de reacción

luego se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente y se vierte en agua helada y el pH se ajusta hasta alcanzar 4-5 mediante adición de 5% ácido clorhídrico acuoso. El producto bruto se tritura con dietiléter para proporcionar 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5-(piridin-2-il)ciclohexano-1,3-diona como un sólido blancuzco.

Paso 6: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridil)ciclohex-2-en-1-ona

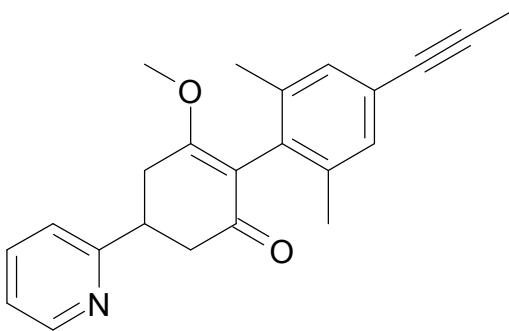


5

A una suspensión fría (enfriada con baño de hielo) de 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-5-(2-piridil)ciclohexano-1,3-diona (5.00 g, 13.4 mmol) en acetona (250 mL) se agrega carbonato de potasio (2.78 g, 20.1 mmol) y luego yodometano (9.53 g, 4.18 mL, 67.2 mmol). La mezcla se agita durante 10 minutos y luego se retira el enfriamiento y la solución se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. La acetona se retira al vacío y el residuo se divide entre agua y acetato de etilo. Las fases se separan y la fase acuosa se extrae y se coloca en acetato de etilo (x2). Las fases orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y se concentran para proporcionar una goma naranja que, después de la cromatografía en columna sobre gel de sílice, proporciona 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridil)ciclohex-2-en-1-ona (4.97 g, 12.9 mmol, 96%) como un sólido blanco.

10

Paso 7: Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridil)-ciclohex-2-en-1-ona



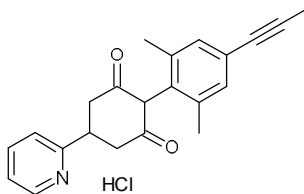
15

Se combinan 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridil)ciclohex-2-en-1-ona (0.250 g, 0.647 mmol), fluoruro de cesio (0.197 g, 0.0478 mL, 1.29 mmol), yoduro cuproso (0.0247 g, 0.129 mmol) y $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0.0710 g, 0.0971 mmol) en un vial de microondas de 2-5 mL y se sella y se purga con nitrógeno. Se agrega dimetilformamida (1.9 g, 2 mL, 26 mmol) y luego tributil(prop-1-inil)estano (0.852 g, 0.787 mL, 2.59 mmol). La reacción se calienta en el microondas a 120°C durante 60 minutos. La mezcla de reacción se diluye con acetato de etilo y luego se vierte en agua. La mezcla bifásica se filtra a través de tierra de diatomeas y luego las fases se separan. La fase acuosa se extrae y se coloca en acetato de etilo (x2) luego los extractos orgánicos combinados se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y se concentran hasta obtener un residuo negro que, después de repetir la cromatografía en columna sobre gel de sílice, proporciona 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridil)ciclohex-2-en-1-ona (0.216 g, 0.6253 mmol, 97%) como un sólido blanco.

20

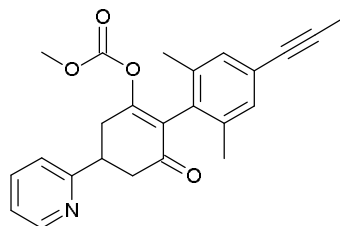
25

Paso 8: Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-5-(piridin-2-il)ciclohexano-1,3-diona, sal clorhidrato

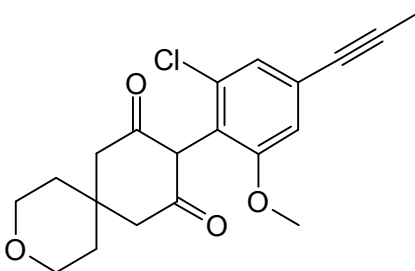


30

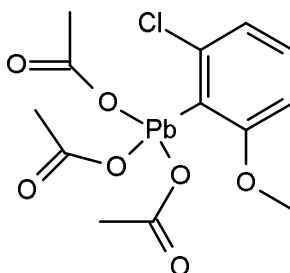
Se disuelve 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-(2-piridil)ciclohex-2-en-1-ona (0.198 g, 0.5732 mmol) en acetona (2.5 mL) en un vial de microondas de 0.5-2 mL. Se agrega ácido clorhídrico acuoso 2M (0.2 mL, 0.4 mmol) y la solución resultante se calienta en el microondas a 70 a 90°C hasta que el análisis por LCMS (cromatografía líquida-espectrometría de masas) indica que la reacción se había completado. La mezcla de reacción se concentra al vacío para proporcionar un sólido beige que se sometió a azeotropía con tolueno para proporcionar 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-5-(piridin-2-il)ciclohexano-1,3-diona clorhidrato (0.1864 g, 0.5067 mmol, 88%) como un sólido rosado claro.

Ejemplo 9 : Preparación de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-(metoxicarboniloxi)-5-(piridin-2-il)ciclohex-2-en-1-ona

A una solución de 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-5-(piridin-2-il)ciclohexano-1,3-diona clorhidrato (0.071 g, 0.193 mmol) en diclorometano (2.0 mL) se agrega trietilamina (0.043 g, 0.059 mL, 0.425 mmol) y luego metil carbonocloridato (0.022 g, 0.232 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se diluye con diclorometano (2 mL) y agua (2 mL) y luego se pasa a través de un cartucho de separación de fases, lavando con diclorometano. El filtrado orgánico se concentra al vacío para proporcionar [2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-3-oxo-5-(piridin-2-il)ciclohexen-1-il] metil carbonato, que es también denominado 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inilfenil)-3-(metoxicarboniloxi)-5-(piridin-2-il)ciclohex-2-en-1-ona, (0.072 g, 0.1849 mmol, 96% de rendimiento) como un sólido naranja.

Ejemplo 10: Preparación de 9-(2-Cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-oxa-spiro[5.5]undecano-8,10-diona (Compuesto A-20)

Paso 1: Preparación de Diacetoxi-(2-cloro-6-metoxi-fenil)plumbil acetato

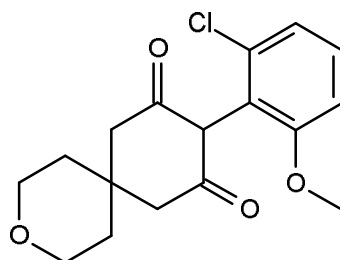


Una solución de acetato de mercurio (II) (0.171 g) y acetato de plomo (IV) (5.70 g) en cloroformo (20 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno se entibia hasta alcanzar 40°C. A esto se agrega ácido (2-cloro-6-metoxi-fenil)borónico (2.00 g, CAS 385370-80-9) en una sola porción y el calentamiento a 40 °C continua durante 4 horas. La reacción se deja enfriar y reposar durante toda la noche.

La reacción se diluye con cloroformo (50 mL) y se enfría en un baño de hielo. Se agrega gradualmente carbonato de potasio (13.3 g) con agitación y la mezcla se agita durante 5 minutos bajo nitrógeno. Esta mezcla se filtra a través de Celite y se lava con más cloroformo (80 mL). El filtrado se concentra al vacío para proporcionar una masa pegajosa marrón oscura. La trituración con iso-hexano (40 mL) proporciona un sólido que se retira mediante filtración se lava con un poco de iso-hexano frío y se seca con aire para proporcionar diacetoxi-(2-cloro-6-metoxi-fenil)plumbil acetato (4.66 g) como un sólido beige.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃ + una gota de d₆-DMSO) 7.35-7.43 (m, 1H), 7.16 (t, 1H), 6.98-7.03 (dd, 1H), 3.88-3.93 (d, 3H), 2.08 (s, 9H).

Paso 2: Preparación de 9-(2-Cloro-6-metoxi-fenil)-3-oxa-spiro[5.5]undecano-8,10-diona



5 A una suspensión de 3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona (0.40 g, CAS 1058731-65-9) y 4-(dimetilamino)piridina (1.4 g) en cloroformo (12 mL), bajo una atmósfera de nitrógeno se agrega tolueno (3 mL) y luego diacetoxi-(2-cloro-6-metoxi-fenil)plumbil acetato (1.4 g). Esta mezcla se calienta, bajo nitrógeno, a 69°C (temperatura interna) durante 3.5 horas. La reacción se deja enfriar y reposar durante toda la noche.

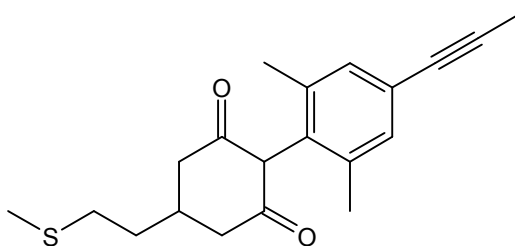
La mezcla de reacción se diluye con cloroformo (20 mL), se enfría en un baño de hielo y gradualmente se acidifica con ácido clorhídrico acuoso 2M (8 mL). Después de agitar vigorosamente durante 10 minutos se obtiene una suspensión naranja clara. La mezcla se filtra a través de 'Celite' lavada con agua y se lava con cloroformo. La capa orgánica se separa y se extrae con solución de bicarbonato de sodio acuoso.

10 La capa acuosa se enfría en un baño de hielo, se acidifica con acuoso ácido clorhídrico 2M, se extrae con diclorometano (2x). Las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio anhidro. La concentración proporciona un aceite espeso, que se purifica mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 9-(2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona (0.429 g) como un sólido blancuzco.

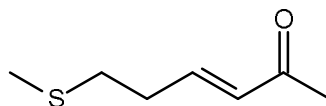
15 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.28 (t, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 5.85 (brs, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.70 (t, 4H), 2.59 (brs, 4H), 1.75 (t, 2H), 1.70 (t, 2H)

Los pasos restantes para obtener el compuesto deseado 9-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona, Compuesto A-20, pueden llevarse a cabo básicamente como se describe en el Ejemplo 7.

20 **Ejemplo 11: Preparación de 2-(2,6-Dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-5-(2-metilsulfanil-etil)ciclohexano-1,3-diona, Compuesto A-21**



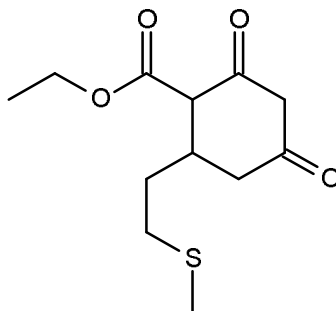
Paso 1: Preparación de (E)-6-Metilsulfanilhex-3-en-2-ona



25 A una solución de 3-metilsulfanilpropanal (CAS 3268-49-3, 5.6 g) en diclorometano (120 mL) se agrega 1-(trifenilfosforanilideno)-2-propanona (CAS 1439-36-7, 17 g) en una sola porción. La mezcla de reacción se calienta y se agita a reflujo durante 5 horas. La mezcla de reacción enfriada se concentra hasta proporcionar un sólido amarillo claro que se tritura con una mezcla 1:1 de éter:iso-hexano (100 mL). El sólido resultante se recogió mediante filtración y se lava con más 1:1 éter:iso-hexano (50 mL). El filtrado se concentra hasta proporcionar un aceite amarillo y se purifica mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar (E)-6-metilsulfanilhex-3-en-2-ona (5.890 g) como un líquido incoloro.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 6.81 (dt, 1H), 6.08-6.15 (m, 1H), 2.61-2.67 (m, 2H), 2.49-2.58 (m, 2H), 2.24-2.27 (m, 3H), 2.10-2.15 (m, 3H)

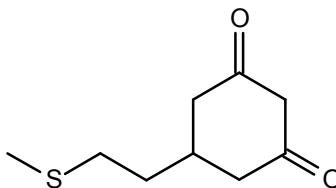
Paso 2: Preparación de etilo 2-(2-metilsulfaniletil)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato



A etanol enfriado con hielo (50 mL) se agrega metal de sodio (1.249 g) en pequeñas porciones bajo nitrógeno y la solución resultante se agita durante 15 minutos. Se agrega por goteo dietil propanodioato (7.901 g) en etanol (25 mL) a la solución enfriada durante 20 minutos. La reacción se deja entibiar hasta alcanzar temperatura ambiente y se agita durante 2 horas más. La mezcla se enfría en un baño de hielo y una solución de (E)-6-metilsulfanilhex-3-en-2-ona (5.890 g) en etanol (25 mL) se agrega por goteo. La reacción se deja entibiar hasta alcanzar temperatura ambiente, se agita durante 4 horas y luego se deja asentar durante toda la noche. La reacción se concentra hasta proporcionar una suspensión que se vierte en una solución enfriada de ácido clorhídrico 2M y se agita durante 5 minutos. Esto se extrae con diclorometano (x2) y las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentran para proporcionar etil 2-(2-metilsulfaniletíl)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato (11.446 g) como un aceite amarillo.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 5.48-5.56 (m, 1H), 4.13-4.33 (m, 2H), 3.38-3.48 (m, 1H), 3.11-3.21 (m, 1H), 2.44-2.75 (m, 3H), 2.17-2.26 (m, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.63-1.86 (m, 2H), 1.30 (t, 3H)

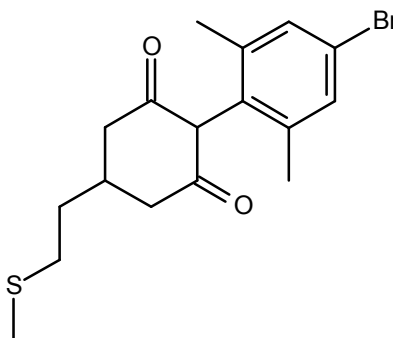
Paso 3: Preparación de 5-(2-Metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona



Una solución de etil 2-(2-metilsulfaniletíl)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato (11.446 g) en propan-2-ol (32 mL) se agita con solución de hidróxido de sodio 2M (115.2 mL) durante 4 horas. La reacción se concentra para eliminar el propan-2-ol y la solución acuosa remanente se lleva hasta alcanzar pH 1 mediante la adición de ácido clorhídrico conc. Esta solución se calienta hasta alcanzar 70 °C durante 1.5 horas, luego se deja enfriar durante toda la noche. El sólido resultante se recogió mediante filtración y se lava con agua y después iso-hexano y se seca con aire para proporcionar un polvo amarillo claro. El polvo se lava adicionalmente con agua (x4) y se seca con aire para proporcionar 5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (6.583 g) como un sólido amarillo.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 5.48 (s, 1H), 3.41 (d, 1H), 2.77 (dd, 3H), 2.45-2.61 (m, 2H), 2.25-2.43 (m, 2H), 2.08-2.18 (m, 3H), 1.63-1.74 (m, 2H)

Paso 4: Preparación de 2-(4-Bromo-2,6-dimetil-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona

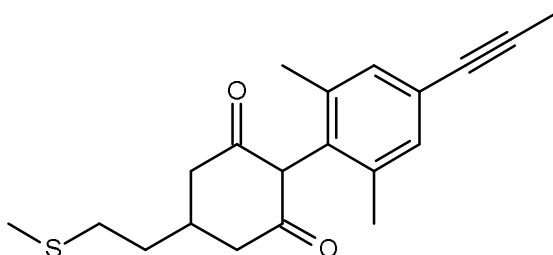


Una mezcla de 5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (0.425 g) y 4-(dimetilamino)piridina (1.41 g) en cloroformo

(12 mL) se agita bajo nitrógeno durante 10 minutos. Se agrega tolueno (3 mL) con posterior diacetoxi-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)plumbil acetato (1.56 g, CAS 1160561-25-0). La suspensión amarilla resultante se calienta bajo nitrógeno a 75 °C durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo y se diluye con diclorometano (25 mL) y se acidifica con ácido clorhídrico acuoso 2M (30 mL). Después de agitar vigorosamente durante 10 minutos la suspensión blanca resultante se filtra a través de 'Celite' y luego se lava con diclorometano. La capa orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra para proporcionar una goma naranja. La goma se purifica mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (0.496 g) como un sólido blanco.

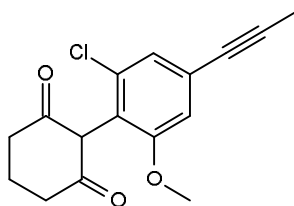
- 10 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7.28 (s, 2H), 5.46 (brs, 1H), 2.63-2.75 (m, 2H), 2.63-2.75 (m, 2H), 2.56-2.61 (m, 2H), 2.36-2.47 (m, 2H), 2.17-2.29 (m, 1H), 2.10-2.14 (m, 3H), 2.07-2.09 (m, 3H), 1.75-1.83 (m, 2 H)

Paso 5: Preparación de 2-(2,6-Dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-5-(2-metilsulfanil-etil)ciclohexano-1,3-diona, Compuesto A-21

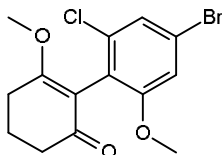


- 15 A una mezcla de 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (0.200 g), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (CAS 13965-03-2, 0.0192 g), 1,4-bis(difenilfosfino)butano (CAS 7688-25-7, 0.0231 g) y ácido but-2-inoico (0.0546 g) bajo nitrógeno se agrega dimetil sulfóxido (6.5 mL) y fluoruro de tetrabutilamonio (1M en tetrahidrofurano, 1.62 mL) y la mezcla se agita a 110 °C durante 2 horas. La reacción se enfría y se divide entre ácido clorhídrico 2M y acetato de etilo. La capa acuosa se extrae con más acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se concentran hasta obtener una goma naranja y se purifican mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (0.0548 g) como una goma amarilla clara.

Ejemplo 12: Preparación de 2-(2-Cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)ciclohexano-1,3-diona, Compuesto A-22



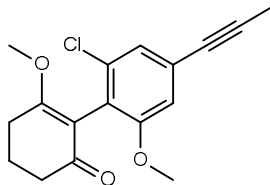
- 25 Paso 1: Preparación de 2-(4-Bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona



- 30 A una solución de 2-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)ciclohexano-1,3-diona (0.86 g, que pueden prepararse por ejemplo generalmente siguiendo los procedimientos descritos en los Ejemplos 10 y 11) en acetona (20 mL) se agrega carbonato de potasio (0.85 g) y luego yodometano (0.81 mL) y agua (2 µL). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante toda la noche. La mezcla se divide entre diclorometano y agua. La capa orgánica se redujo al vacío para proporcionar 2-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona (0.7 g) como una goma amarilla.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7.17-7.22 (m, 1H), 6.93 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.70 (t, 2H), 2.45-2.54 (m, 2H), 2.09-2.18 (m, 2H).

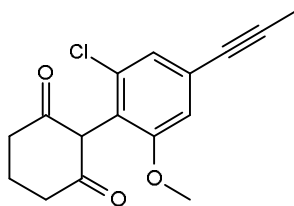
Paso 2: Preparación de 2-(2-Cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona



5 A una mezcla de 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (0.35 g), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (CAS 13965-03-2, 0.036 g), 1,4-bis(difenilfosfino)butano (CAS 7688-25-7, 0.043 g) y ácido but-2-inoico (0.102 g) bajo nitrógeno se agrega dimetil sulfóxido (8 mL) y fluoruro de tetrabutilamonio (1M en tetrahidrofurano, 3.04 mL) y la mezcla se agita a 110 °C durante 2 horas. La reacción se enfría y se divide entre ácido clorhídrico 2M y se extrae con acetato de etilo. La capa acuosa se extrae con más acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se concentran hasta obtener una goma naranja y se purifican mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 2-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona (0.18 g) como una goma amarilla.

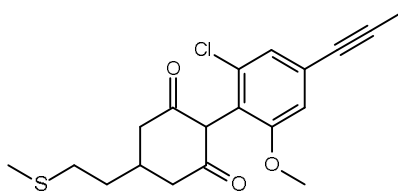
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 7.06 (d, 1H), 6.81 (d, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 2.69 (td, 2H), 2.46-2.51 (m, 2H), 2.08-2.17 (m, 2H), 2.02-2.05 (m, 3H).

Paso 3: Preparación de 2-(2-Cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)ciclohexano-1,3-diona

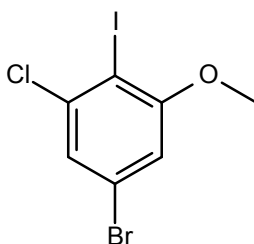


15 A una solución de 2-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona (0.18 g) en acetona (2 mL) se agrega ácido clorhídrico 2M (2 mL) y la mezcla se calienta hasta alcanzar 60 °C durante 1 hora. La mezcla de reacción se reduce al vacío a 500mbar. La solución acuosa remanente se divide con diclorometano. La capa orgánica se concentra para proporcionar 2-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)ciclohexano-1,3-diona (0.18 g) como un sólido crema.

20 **Ejemplo 13: Preparación de 2-(2-Cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona, Compuesto A-23**



Paso 1: Preparación de 5-Bromo-1-cloro-2-yodo-3-metoxi-benceno

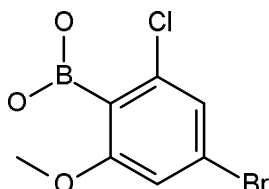


25 Se enfría metanol seco (160 mL) hasta alcanzar 10 °C y se agrega en porciones hidróxido de potasio (14.9 g) durante 25 minutos. Una vez disuelto, esta solución se agrega durante 15 minutos a una solución a reflujo de 5-bromo-1-cloro-3-fluoro-2-yodo-benceno (CAS 83027-73-0, 40.0 g) en metanol seco (320 mL). Después de 46 horas

de someterla a reflujo, la mezcla de reacción se concentra y se divide entre agua (500 mL) y acetato de etilo (500 mL). La fase acuosa se extrae con más acetato de etilo (2 x 200 mL). Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera (400 mL), se secan sobre sulfato de magnesio, se concentran y se purifican mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 5-bromo-1-cloro-2-yodo-3-metoxi-benceno (37.767 g) como un sólido rosado claro.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7.28 (d, 1H), 6.82 (d, 1H), 3.90 (s, 3H).

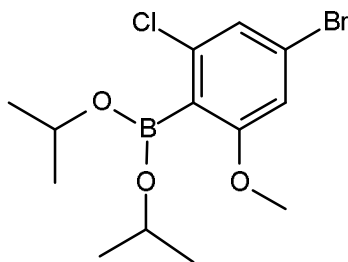
Paso 2: Preparación de ácido (4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)borónico



Una solución de 5-bromo-1-cloro-2-yodo-3-metoxi-benceno (15.0 g) en tetrahidrofurano seco (173 mL) se enfría hasta alcanzar -78°C bajo nitrógeno. Una solución de cloruro de isopropil magnesio (2M en tetrahidrofurano, 43.2 mL) se agrega por goteo durante 30 minutos, manteniendo la temperatura interna por debajo de -65°C . La mezcla de reacción se agita a -78°C durante 25 minutos y luego se deja entibiar hasta alcanzar temperatura ambiente con agitación. Después de aproximadamente 2 horas la solución de la reacción se enfría hasta alcanzar -70°C y se agrega por goteo trimetil borato (14.4 g) durante 15 minutos. Al completar la adición, la solución se agita a -78°C durante 20 minutos y luego se retira el enfriamiento y mezcla se agita durante 18 horas. La mezcla de reacción se diluye con agua (50 mL) y se acidifica con ácido clorhídrico 2M (150 mL) y se agita durante 2 horas. Se agrega acetato de etilo y las capas se separan. Lo acuoso se extrae con más acetato de etilo (x2) luego las fases orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran para proporcionar un residuo marrón anaranjado. Este residuo se disuelve en acetato de etilo (200 mL) y se lava secuencialmente con 4:1 agua:solución de tiosulfato de sodio acuoso saturado (2 x 100 mL), agua (100 mL) y salmuera (100 mL), se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra hasta obtener un sólido amarillo claro. Esta muestra se tritura con iso-hexano (100 mL) y el sólido se retira por filtración, se lava con más iso-hexano y se seca con aire para proporcionar ácido (4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)borónico (10.160 g) como un sólido blanco.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 + 3 gotas CD_3OD) 7.11 (m, 1H), 6.87 (m, 1H), 3.77 (s, 3H)

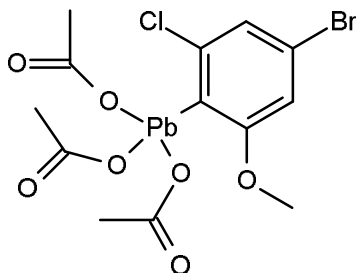
Paso 3: Preparación de (4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-diisopropoxi-borano



Una solución de ácido (4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)borónico (2.00 g) en propan-2-ol (13 mL) y tolueno (13 mL) se somete a reflujo utilizando un aparato Dean-Stark durante 24 horas. La mezcla de reacción se concentra para proporcionar (4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-diisopropoxi-borano (2.612 g) como un aceite naranja claro.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7.11(s,1H), 6.87(s,1H), 4.25(sept,2H), 3.78(s,3H), 1.19(d,6H).

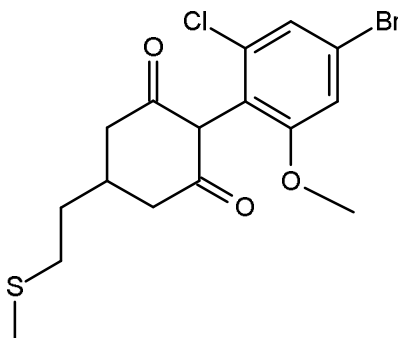
Paso 4: Preparación de diacetoxi-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)plumbil acetato



Una mezcla de mercurio (II) trifluoroacetato (0.310 g) y acetato de plomo (IV) (1.898 g) en cloroformo (20 mL) bajo nitrógeno se entibia hasta alcanzar 40°C con agitación. Se retira el calentamiento y se agrega durante 5 minutos una solución de (4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-diisopropoxi-borano (1.248 g) en cloroformo (3 mL). Esta mezcla se calienta 55°C durante 3 horas y se deja enfriar durante toda la noche. La mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo a 5 °C y se agrega cloroformo (20 mL). A esta suspensión se agrega carbonato de potasio (2.221 g) y la mezcla se agita durante 10 minutos. La suspensión se filtra a través de 'Celite' lavada con cloroformo y se lava con cloroformo nuevo (50 mL). El filtrado amarillo claro se concentra hasta proporcionar un sólido marrón claro. Este sólido se tritura con iso-hexano y un poco de cloroformo, se filtra, se lava con iso-hexano y se seca con aire para proporcionar diacetoxi-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)plumbil acetato (1.466 g) como un sólido beige-rosado claro.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7.32 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 3.92 (s, 3H), 2.10 (s, 9H).

Paso 5: Preparación de 2-(4-Bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona

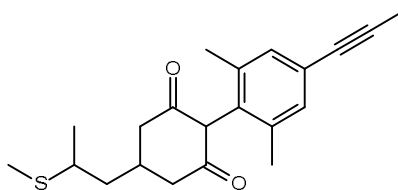


Una mezcla de 5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (0.375 g) y 4-(dimetilamino)piridina (1.24 g) en cloroformo (15 mL) se agita bajo nitrógeno durante 10 minutos. Se agrega tolueno (4 mL) y luego diacetoxi-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)plumbil acetato (1.46 g). La suspensión amarilla resultante se calienta bajo nitrógeno a 75 °C durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo y se acidifica con ácido clorhídrico acuoso 2M. Después de agitar vigorosamente durante 10 minutos la suspensión blanca resultante se filtra a través de 'Celite' y luego se lava con diclorometano. La capa orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra para proporcionar un sólido naranja. El sólido se purifica mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 2-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (0.456 g) como una espuma blanca.

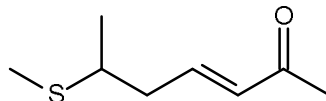
^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 7.18-7.26 (m, 1H), 7.09 (t, 1H), 3.76 (d, 3H), 2.58-2.68 (m, 4H), 2.32-2.45 (m, 3H), 2.12-2.18 (m, 3H), 1.76-1.86 (m, 2H)

El paso restante para obtener el compuesto deseado, 2-(2-cloro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona, Compuesto A-23, puede llevarse a cabo por ejemplo básicamente como se describe en el Ejemplo 11.

Ejemplo 14: Preparación de 2-(2,6-Dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-5-(2-metilsulfanilpropil)ciclohexano-1,3-diona, Compuesto A-24



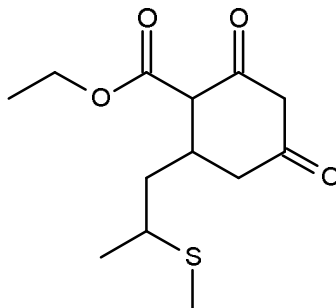
Paso 1: Preparación de (E)-6-Metilsulfanilhept-3-en-2-ona



5 A una solución de 3-metilsulfanilbutanal (CAS 16630-52-7, 6.4 g) en diclorometano (120 mL) se agrega 1-(trifenilfosforanilideno)-2-propanona (CAS 1439-36-7, 17 g) en una sola porción. La mezcla de reacción se calienta y se agita a reflujo durante 7 horas y se deja enfriar durante toda la noche. La mezcla de reacción enfriada se concentra hasta proporcionar un sólido amarillo claro que se tritura con una mezcla 1:1 de éter:iso-hexano (100 mL). El sólido resultante se recoge mediante filtración y se lava con más 1:1 éter:iso-hexano (50 mL). El filtrado se
10 concentra hasta proporcionar un aceite amarillo y se purifica mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar (E)-6-metilsulfanilhept-3-en-2-ona (5.409 g) como un líquido amarillo.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 6.82 (dt, 1H), 6.12 (d, 1H), 2.84 (sxt, 1H), 2.37-2.56 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.08-2.14 (m, 3H), 1.27-1.34 (m, 3H)

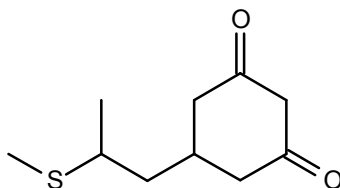
Paso 2: Preparación de etilo 2-(2-metilsulfanilpropil)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato



15 A etanol enfriado con hielo (50 mL) se agrega sodio metal (1.045 g) en pequeñas porciones bajo nitrógeno y la solución resultante se agita durante 15 minutos. Se agrega por goteo dietil propanodioato (6.613 g) en etanol (25 mL) a la solución enfriada sobre 20 minutos. La reacción se deja entibiar hasta alcanzar temperatura ambiente y se agita durante 1 hora más. La mezcla se enfría en un baño de hielo y se agrega por goteo una solución de (E)-6-metilsulfanilhept-3-en-2-ona (5.409 g) en etanol (25 mL). La reacción se deja entibiar hasta alcanzar temperatura
20 ambiente, se agita durante 4 horas y luego se deja asentar durante toda la noche. La reacción se concentra hasta proporcionar una suspensión que se vierte en una solución enfriada de ácido clorhídrico 2M y se agita durante 5 minutos. Esto se extrae con diclorometano (x2) y las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se concentran y se purifican mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar etil 2-(2-metilsulfanilpropil)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato (3.227 g) como un aceite
25 amarillo.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 5.38-5.43 (m, 1H), 4.13-4.31 (m, 2H), 3.86-3.96 (m, 2H), 3.05-3.18 (m, 1H), 2.53-2.88 (m, 2H), 2.12-2.37 (m, 1H), 1.99-2.09 (m, 3H), 1.44-1.75 (m, 2H), 1.22-1.41 (m, 6H).

Paso 3: Preparación de 5-(2-Metilsulfanilpropil)ciclohexano-1,3-diona

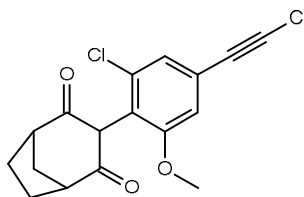


Una mezcla de 3-etoxi-5-(2-metilsulfanilpropil)ciclohex-2-en-1-ona (5.846 g) se calienta y se agita en ácido clorhídrico 5M (30 mL) durante 6 horas y se deja asentar durante toda la noche. La mezcla de reacción se extrae con acetato de etilo (x2). Las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se concentran y se purifican mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 5-(2-metilsulfanilpropil)ciclohexano-1,3-diona (1.734 g) como un sólido blanco.

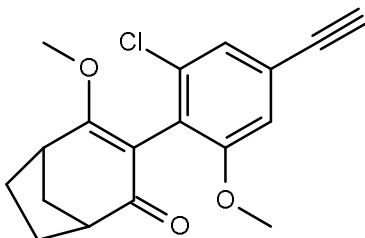
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 7.55 (brs, 1H), 3.41 (d, 1H), 2.65-2.82 (m, 2H), 2.33-2.55 (m, 3H), 2.01-2.16 (m, 4H), 1.42-1.67 (m, 2H), 1.24-1.33 (m, 3H)

Los pasos restantes para obtener 2-(2,6-dimetil-4-prop-1-inil-fenil)-5-(2-metilsulfanilpropil)ciclohexano-1,3-diona, Compuesto A-24, pueden llevarse a cabo por ejemplo utilizando básicamente los métodos descritos en el Ejemplo 11.

Ejemplo 15: Preparación de 3-[2-Cloro-4-(2-cloroetil)-6-metoxi-fenil]biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona, Compuesto A-25



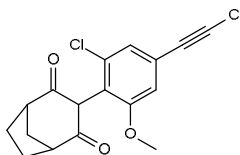
Paso 1: Preparación de 3-(2-Cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-2-metoxi-biciclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona



A una solución de 3-(2-cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (0.200 g, Compuesto B-3) en acetona (6.6 mL) se agrega carbonato de potasio (0.139 g). Se agrega yodometano (0.206 mL) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. La capa orgánica se concentra y se purifica mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 3-(2-cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-2-metoxi-biciclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona (0.200 g).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7.16 (m, 1H), 6.88 (m, 1H), 3.73 (d, 3H), 3.64 (d, 3H), 3.20 (m, 1H), 3.07 (s, 1H), 3.02 (d, 1H), 2.25 (d, 1H), 2.07-2.17 (m, 2H), 1.78-2.02 (m, 2H), 1.63-1.71 (m, 1H).

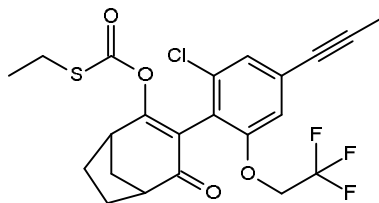
Paso 2: Preparación de 3-[2-Cloro-4-(2-cloroetil)-6-metoxi-fenil]biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona, Compuesto A-25



A una solución de 3-(2-cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-2-metoxi-biciclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona (0.095 g) en tetracloruro de carbono (0.9 mL) se agrega carbonato de potasio (0.046 g) y fluoruro de tetrabutilamonio trihidrato (0.019 g). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Se agrega más fluoruro de tetrabutilamonio trihidrato

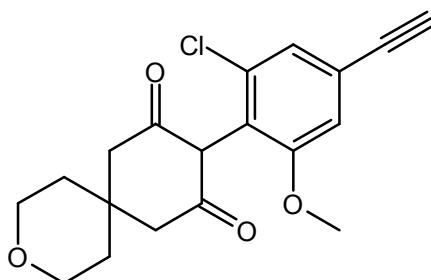
(0.020 g) y se continúa agitando durante 1 hora. Después de este tiempo se agregaron más fluoruro de tetrabutilamonio trihidrato (0.020 g), carbonato de potasio (0.046 g) y tetracloruro de carbono (1 mL) y la mezcla se agita durante 1 hora y luego se deja asentar durante toda la noche. La mezcla de reacción se concentra y el residuo se disuelve en acetona (3 mL). A esto se agrega ácido clorhídrico 2M (3 mL) y la mezcla se calienta a 60 °C durante 3 horas. La mezcla de reacción se extrae con acetato de etilo (x2) y las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentran. El residuo se purifica mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 3-[2-cloro-4-(2-cloroetilnil)-6-metoxi-fenil]biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona, Compuesto A-25 (0.0937 g).

Ejemplo 16: Preparación de [3-[2-Cloro-4-prop-1-inil-6-(2,2,2-trifluoroetoxi)fenil]-4-oxo-2-biciclo[3.2.1]oct-2-enil] etilsulfanilformato, compuesto P-6

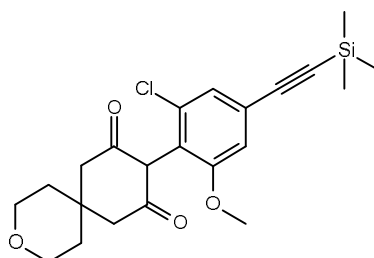


A una suspensión de 3-[2-cloro-4-prop-1-inil-6-(2,2,2-trifluoroetoxi)fenil]biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (Compuesto A-19, 0.04 g) en diclorometano (2 mL) se agrega piridina (0.0168 mL) y 4-(dimetilamino)piridina (0.001 g) y la mezcla se agita durante 5 min. Se agrega S-etilclorotioformato (0.0169 mL) y la mezcla de reacción se agita durante 2 horas. La mezcla de reacción se evapora hasta obtener una goma y se purifica sobre sílice eluyendo con 10% éter en iso-hexano para proporcionar [3-[2-cloro-4-prop-1-inil-6-(2,2,2-trifluoroetoxi)fenil]-4-oxo-2-biciclo[3.2.1]oct-2-enil] etilsulfanilformato (0.041 g) como un sólido blanco.

Ejemplo 17: Preparación de 9-(2-Cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona, Compuesto B-1



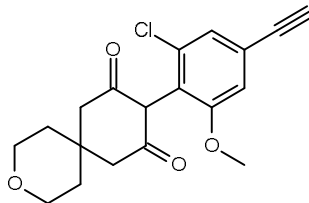
Paso 1: Preparación de 9-[2-Cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetinil)fenil]-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona



A una suspensión de 9-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona (0.050 g, por ejemplo ver Ejemplo 10) en tolueno (2.1 mL) se agrega complejo [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloro-paladio(II) diclorometano (0.0051 g) y trimetil(2-tributylestaniletinil)silano (0.072 g) y la mezcla se calienta a reflujo durante 3.5 horas. La reacción se enfría, se diluye con acetato de etilo y se filtra a través de 'Celite' lavada con agua. Esto se lava con más acetato de etilo y agua. Las capas se dividen y lo acuoso se extrae con más acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan con agua, salmuera y se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se concentran hasta obtener una goma naranja y se purifican mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 9-[2-cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetinil)fenil]-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona (0.041 g) como una goma pegajosa marrón.

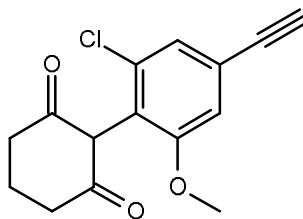
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7.20 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 5.90 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.70 (t, 4H), 2.59 (m, 4H), 1.75 (t, 2H), 1.68 (t, 2H), 0.25 (s, 9H).

Paso 2: Preparación de 9-(2-Cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona, Compuesto B-1

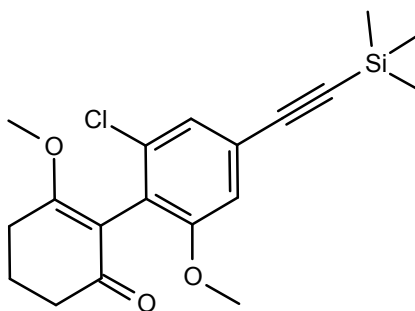


- 5 A una solución de 9-[2-cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetinil)fenil]-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona (0.11 g) en metanol (5.25 mL) se agrega carbonato de potasio (0.053 g) y la suspensión se agita durante 2 horas y se deja asentar durante toda la noche. Se agrega agua (25mL) y la mezcla se lava con acetato de etilo. La capa acuosa se acidifica con unas pocas gotas de ácido clorhídrico conc. y se agita durante 15 minutos. La mezcla acuosa se extrae con acetato de etilo. La capa orgánica se separa, se lava con agua, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra hasta obtener una goma naranja. La trituration con éter frío proporciona un sólido que se retira mediante filtración y se seca con aire para proporcionar 9-(2-cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-3-oxaspiro[5.5]undecano-8,10-diona (0.072 g) como un sólido beige.
- 10

Ejemplo 18: Preparación de 2-(2-Cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona, Compuesto B-2



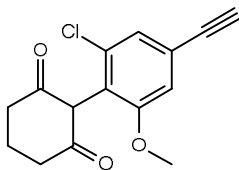
- 15 Paso 1: Preparación de 2-[2-Cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetinil)fenil]-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona



- A una suspensión de 2-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona (0.35 g, por ejemplo ver Ejemplo 12, Paso 1) en tolueno (17.22 mL) se agrega complejo [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloro-paladio(II) diclorometano (0.042 g) y trimetil(2-tributylstannyletinil)silano (0.5883 g) bajo nitrógeno. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se divide entre diclorometano y agua. La capa orgánica se concentra y se purifica mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 2-[2-cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetinil)fenil]-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona (0.200 g) como una goma amarilla.
- 20

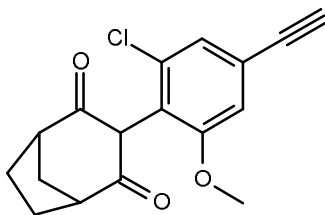
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7.13-7.17 (m, 1H), 6.86 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.69 (t, 2H), 2.45-2.52 (m, 2H), 2.11-2.17 (m, 2H)

- 25 Paso 2: Preparación de 2-(2-Cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona

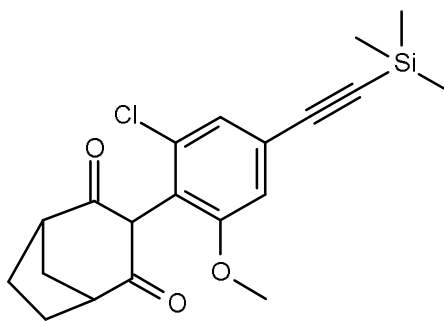


5 A una solución de 2-[2-cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetilnil)fenil]-3-metoxi-ciclohex-2-en-1-ona (0.200 g) en metanol (11.02 mL) se agrega carbonato de potasio (0.116 g). Después de agitar durante 2 horas la mezcla de reacción se divide entre diclorometano y agua. La capa acuosa se acidifica con ácido clorhídrico conc. y se extrae con diclorometano. La capa orgánica se concentra para proporcionar 2-(2-cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona, Compuesto B-2 (0.064 g), como un sólido espumoso naranja.

Ejemplo 19: Preparación de 3-(2-Cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona, Compuesto B-3



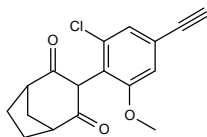
Paso 1: Preparación de 3-[2-Cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetilnil)fenil]biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona



10 Una mezcla de 3-(4-bromo-2-cloro-6-metoxi-fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (Ejemplo 7 Paso 6, 0.500 g), trimetil(2-tributylestaniletilnil)silano (0.812 g) y complejo [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloro-paladio(II) diclorometano (0.0569 g) se disuelve en tolueno (17 mL) y la mezcla se somete vigorosamente a reflujo durante 3 horas bajo aire. La mezcla de reacción se filtra a través de 'Celite', lavando con acetato de etilo. Se agrega agua al filtrado y la mezcla se divide. La capa acuosa se extrae con más acetato de etilo (x3). Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se concentran y se purifican mediante cromatografía en sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar 3-[2-cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetilnil)fenil]biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (0.305 g).

15 ^1H NMR (CDCl_3) 7.19 (m, 1H), 6.89 (m, 1H), 5.48-5.67 (m, 1H), 3.75 (d, 3H), 2.96-3.07 (m, 2H), 2.26 (d, 1H), 2.07-2.18 (m, 2H), 1.74-2.03 (m, 2H), 1.65 (dm, 1H), 0.25 (s, 9H).

Paso 2: Preparación de 3-(2-Cloro-4-etinil-6-metoxi-fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona



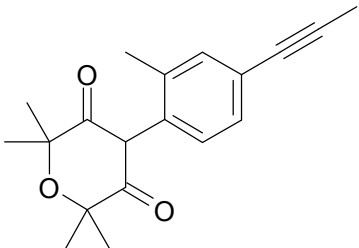
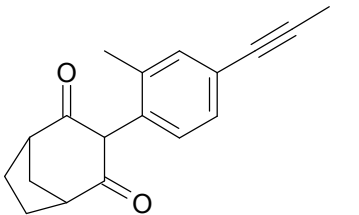
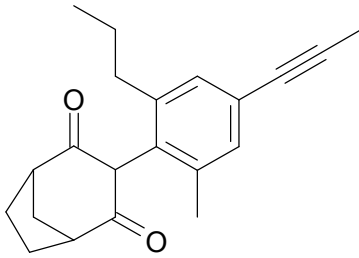
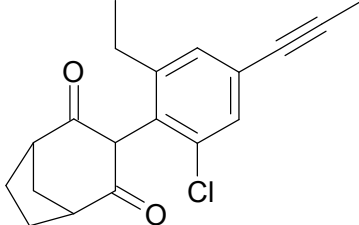
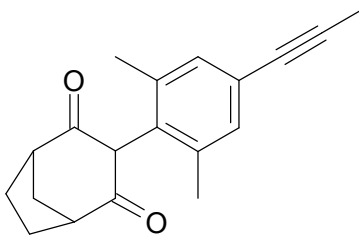
25 A una solución de 3-[2-cloro-6-metoxi-4-(2-trimetilsililetilnil)fenil]biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona (0.270 g) en metanol (7.2 mL) se agrega carbonato de potasio (0.303 g) y la mezcla se agita durante 2 horas. La mezcla de reacción se concentra y se divide entre agua y diclorometano. La capa acuosa se lava con diclorometano adicional y luego se acidifica utilizando ácido clorhídrico 2M y se extrae con diclorometano (x2). Las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentran para proporcionar 3-(2-cloro-4-etinil-6-metoxi-

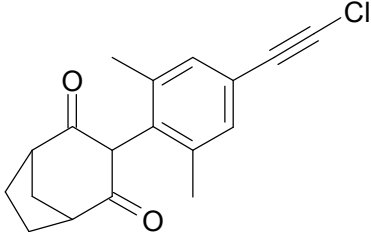
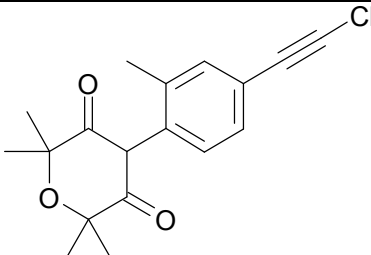
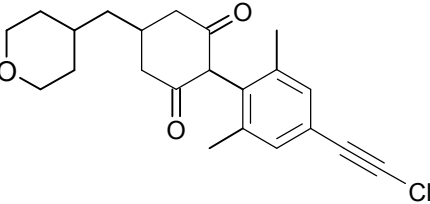
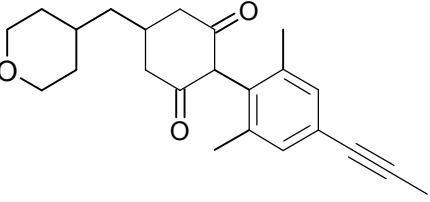
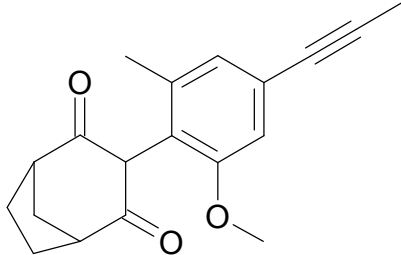
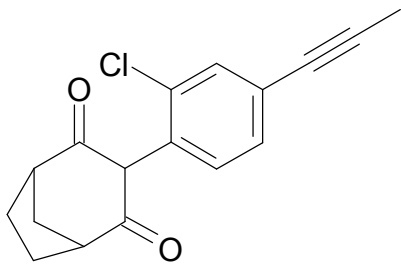
fenil)biciclo[3.2.1]octano-2,4-diona, Compuesto B-3 (0.2165 g) como un sólido amarillo claro.

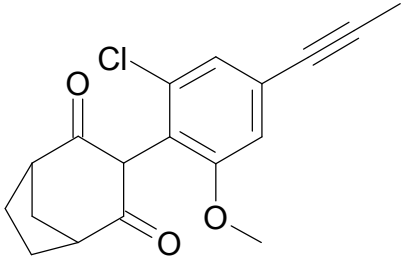
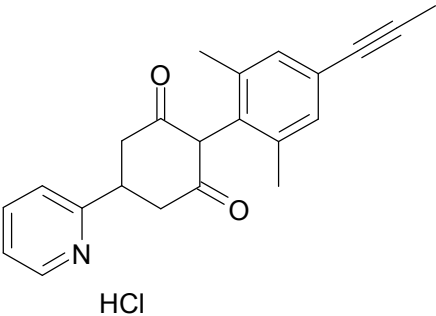
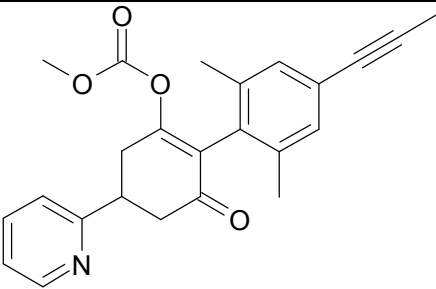
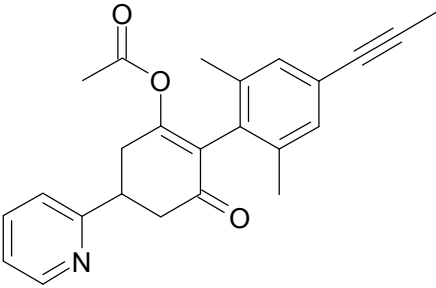
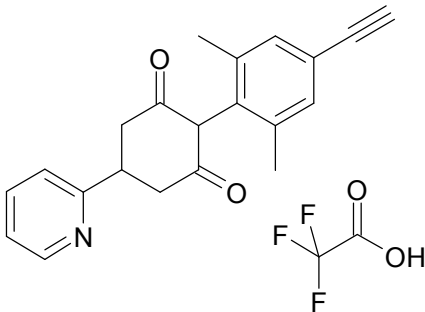
Los compuestos adicionales en la tabla T1 a continuación ilustran la presente invención, y son realizaciones particulares de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención. En su mayoría, estos compuestos generalmente pueden prepararse mediante métodos similares a los descritos en los ejemplos y/o descritos en la sección de procesos anteriormente en la presente utilizando materiales de partida apropiados.

5

Tabla T1

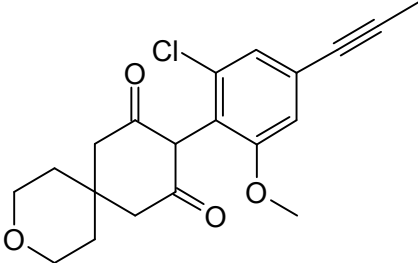
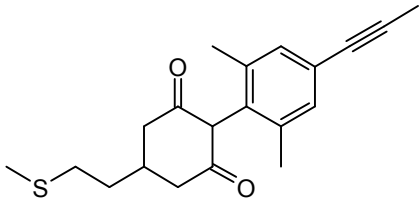
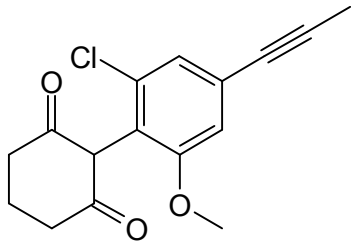
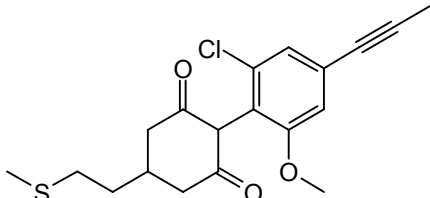
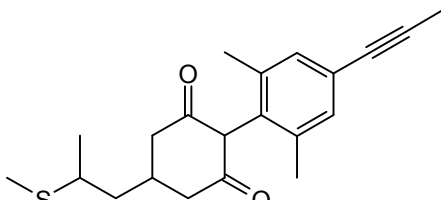
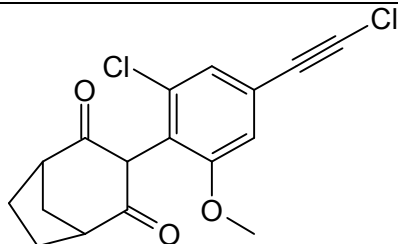
Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (en disolvente CDCl_3 a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-1		δ (delta) 7.34 (d, 1H), 7.29 (dd, 1H), 7.01 (d, 1H), 5.37-5.81 (br. s), 2.1 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.4-1.68 (m, 12H).
A-2		δ (delta) (d_4 -MeOD) 7.17 (m, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.86 (d, 0.5H, isómero A), 6.81 (d, 0.5H, isómero B), 2.97 (q, 2H), 1.71-2.26 (m, 11H), 1.67 (m, 1H, isómero A o B).
A-3		δ (delta) 7.16-7.13 (m, 2H), 5.31-5.27 (m, 1H), 3.11-3.03 (m, 2H), 2.37-2.15 (m, 6H), 2.08 (s, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.96 (s, 1H), 1.86-1.67 (m, 2H), 1.48-1.32 (m, 2H), 0.92-0.85 (m, 3H).
A-4		δ (delta) 7.35-7.31 (m, 1H), 7.23-7.20 (m, 1H), 5.40-5.33 (m, 1H), 3.12-3.01 (m, 2H), 2.51-2.26 (m, 3H), 2.24-2.12 (m, 3H), 2.01-1.86 (m, 2H), 1.74-1.67 (m, 1H), 1.28-1.24 (m, 2H), 1.13-1.04 (m, 3H).
A-5		δ (delta) (d_4 -MeOD) 7.02-6.99 (m, 2H), 2.99-2.95 (m, 2H), 2.23-2.17 (m, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 1.83-1.79 (m, 2H), 1.73-1.66 (m, 1H).

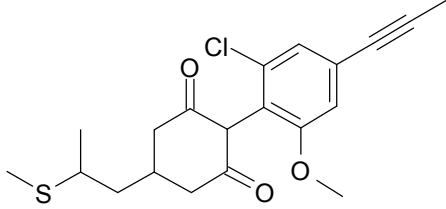
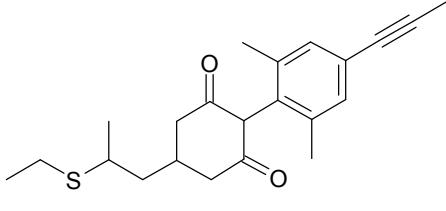
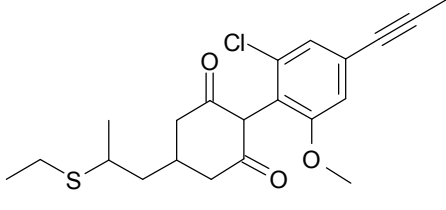
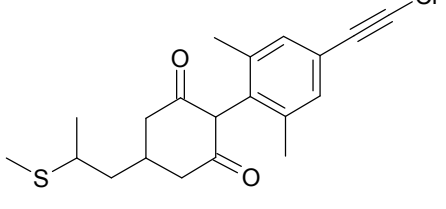
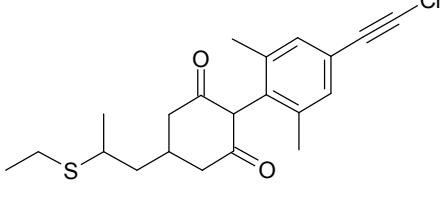
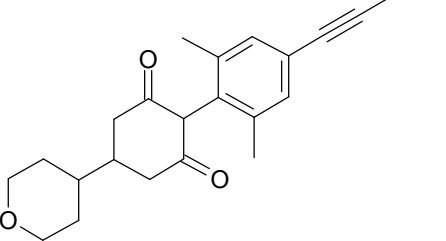
Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (en disolvente CDCl_3 a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-6		δ (delta) (d_4 -MeOD) 7.10 (d, 2H), 3.01-2.95 (m, 2H), 2.25-2.18 (m, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 1.86-1.79 (m, 2H), 1.73-1.66 (m, 1H).
A-7		δ (delta) 7.41 (d, 1H), 7.34 (dd, 1H), 7.05 (d, 1H), 2.1 (s, 3H), 1.37-1.83 (br s, 12H).
A-8		δ (delta) 7.20 (s, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.39 (dd, 2H), 2.62 (dd, 2H), 2.37 (dd, 2H), 2.20 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.62 (m, 3H), 1.42 (m, 2H), 1.32 (m, 2H).
A-9		δ (delta) 7.13 (s, 2H), 6.15-6.25 (br.s), 3.94 (dd, 2H), 3.39 (dd, 2H), 2.60 (dd, 2H), 2.34 (dd, 2H), 2.22 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.62 (m, 3H), 1.40 (m, 2H), 1.31 (m, 2H).
A-10		δ (delta) 6.94-6.92 (m, 1 H), 6.79-6.78 (m, 1 H), 3.71-3.69 (m, 3 H), 3.02-3.01 (m, 2 H), 2.31-2.28 (m, 1 H), 2.20-2.13 (m, 2 H), 2.08-1.97 (m, 6 H), 1.93-1.81 (m, 2 H), 1.65 (dtd, $J = 11.3, 4.4, 1.4$ Hz, 1 H).
A-11		δ (delta) 7.48-7.46 (m, 1 H), 7.31-7.26 (m, 2 H), 7.08-7.01 (m, 1 H), 5.95 (br, 1 H), 3.05-3.02 (m, 2 H), 2.28-2.13 (m, 4 H), 2.05 (s, 3 H), 1.94 (br, 1 H), 1.69-1.62 (m, 1 H).

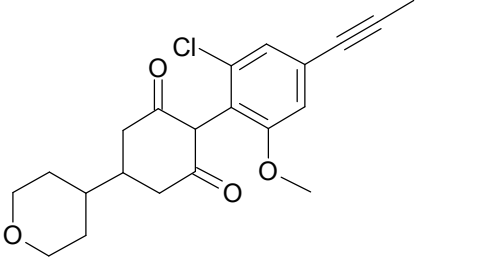
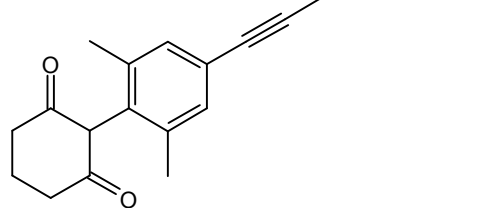
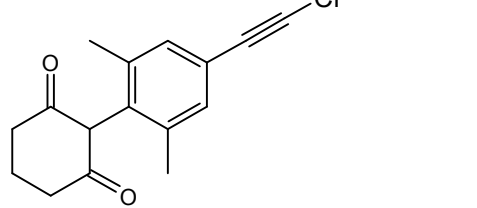
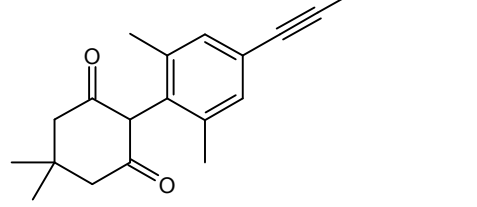
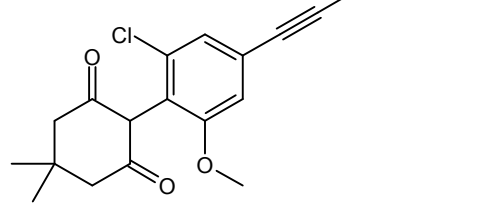
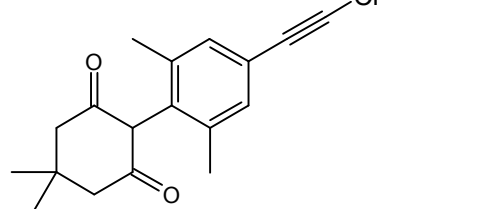
Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (en disolvente CDCl_3 a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-12		δ (delta) 7.12-7.09 (m, 1 H), 6.84-6.83 (m, 1 H), 5.66-5.53 (m, 1 H), 3.74-3.72 (m, 3 H), 3.04-3.01 (m, 2 H), 2.28-2.25 (m, 1 H), 2.13-2.09 (m, 2 H), 2.05 (s, 3 H), 2.04-1.94 (m, 1 H), 1.89-1.76 (m, 1 H), 1.67-1.63 (m, 1 H).
A-13		δ (delta) (d4 MeOD): 8.80 (d, 1H), 8.59 (td, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.97 (t, 1H), 7.07 (d, 2H), 4.05 - 3.98 (m, 1H), 3.11 (dd, 2H), 2.95 (dd, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.00 (app. d, 6H).
A-14		δ (delta) 8.60 (d, 1H), 7.69 (td, 1H), 7.28 - 7.27 (m, 1H), 7.21 (dd, 1H), 7.08 (d, 2H), 3.78 - 3.74 (m, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.38 (dd, 1H), 3.10 - 3.01 (m, 2H), 2.93 - 2.89 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.98 (s, 3H).
A-15		δ (delta) 8.60 (d, 1H), 7.69 (td, 1H), 7.28 - 7.27 (m, 1H), 7.21 (dd, 1H), 7.08 (d, 2H), 3.78 - 3.73 (m, 1H), 3.33 (dd, 1H), 3.06 (dd, 1H), 2.99 - 2.88 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.86 (s, 3H).
X-4 (compuesto de referencia; compuesto de comparación; a comparar con A-13)		δ (delta) (d4 MeOD): 8.70 (dd, 1H), 8.28 (td, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.70 (ddd, 1H), 7.16 (d, 2H), 3.94 - 3.87 (m, 1H), 3.38 (s, 1H), 3.13 - 3.06 (m, 2H), 2.93 - 2.88 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 2.01 (s, 3H).

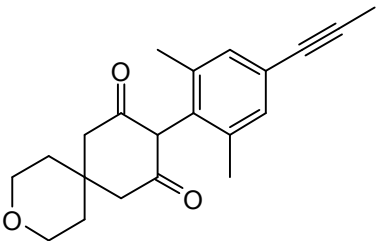
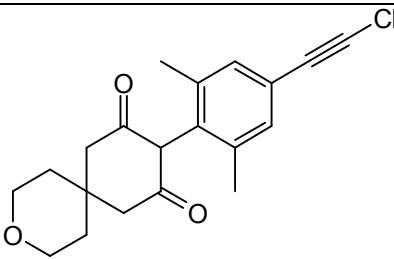
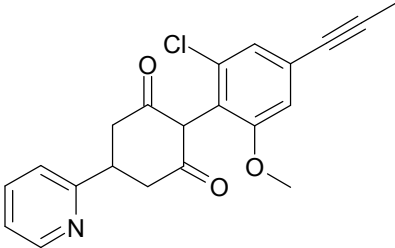
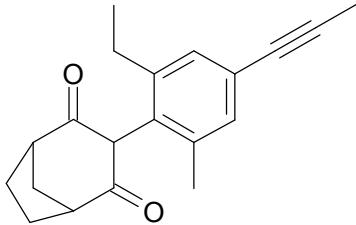
Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (en disolvente CDCl_3 a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-16		δ (delta) (d_4 MeOD): 6.99 (dd, 1 H), 6.81 - 6.87 (m, 1 H), 3.94 (dq, 2 H), 2.98 (br. s., 2 H), 2.13 - 2.27 (m, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 1.79 - 1.91 (m, 2 H), 1.62 - 1.73 (m, 1 H), 1.30 (q, 3 H).
A-17		δ (delta) (d_4 MeOD): 7.02-7.01 (m, 1H), 6.89-6.87 (m, 1H), 3.72-3.70 (m, 3H), 2.53-2.51 (m, 1H), 2.37-2.30 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.00-1.92 (m, 1H), 1.89-1.76 (m, 2H), 1.20-1.09 (m, 6H), 1.02 (s, 3H).
A-18		δ (delta) 7.12-7.10 (m, 1H), 6.86-6.82 (m, 1H), 6.01-5.80 (m, 1H), 4.11-3.97 (m, 2H), 3.65-3.60 (m, 2H), 3.37-3.34 (m, 3H), 3.03-2.99 (m, 2H), 2.27-1.78 (m, 5H), 2.04 (s, 3H), 1.37-1.30 (m, 1H).

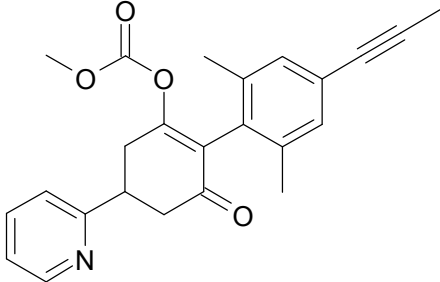
Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 , a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-19		δ (delta) (CD_3OD) 7.10 (s, 1H), 6.96-6.90 (m, 1H), 4.44-4.36 (m, 2H), 2.96 (br, 2H), 2.22-2.14 (m, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.87-1.81 (m, 2H), 1.71-1.67 (m, 1H)

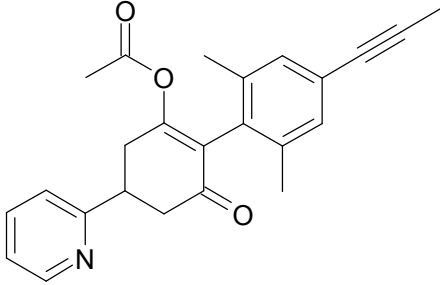
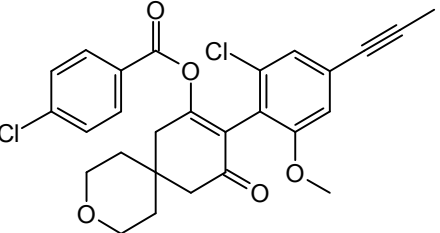
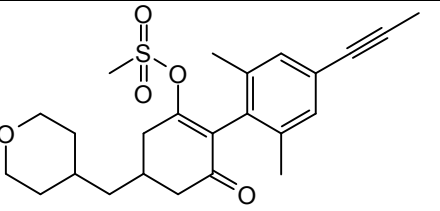
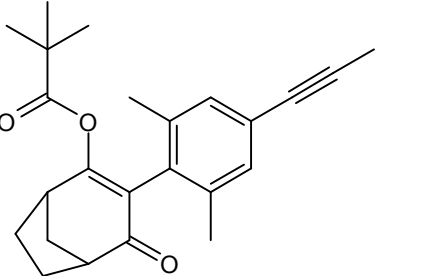
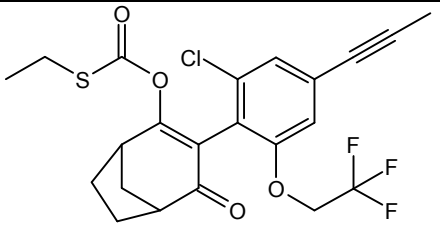
Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 , a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-20		δ (delta) 7.12 (s, 1H), 6.84 (s, 1H), 6.00 (br s, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.70 (m, 4H), 2.57 (br s, 4H), 2.05 (s, 3H), 1.73 (br t, 2H), 1.67 (br t, 2H)
A-21		δ (delta) (500 MHz) 7.16 (s, 2H), 5.38 (br s, 1H), 2.64-2.76 (m, 2H), 2.56-2.63 (m, 2H), 2.37-2.49 (m, 2H), 2.26 (dd, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.01-2.07 (m, 9H), 1.76-1.83 (m, 2H)
A-22		δ (delta) (500 MHz) 7.12 (d, 1H), 6.80-6.89 (m, 1H), 5.74 (br s, 1H), 3.66-3.78 (m, 3H), 2.69 (br s, 4H), 2.00-2.15 (m, 5H)
A-23		δ (delta) (500 MHz, CD_3OD) 7.03 (s, 1H), 6.90 (d, 1H), 3.73 (d, 3H), 2.59-2.68 (m, 4H), 2.33-2.46 (m, 3H), 2.13 (d, 3H), 2.04-2.06 (m, 3H), 1.81 (quin, 2H)
A-24		δ (delta) (500 MHz) 7.26 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 2.45-2.81 (m, 4H), 2.17-2.39 (m, 2H), 1.99-2.11 (m, 12H), 1.66-1.75 (m, 1H), 1.56-1.64 (m, 1H), 1.33 (d, 3H)
A-25		δ (delta) (500 MHz, CD_3OD) 7.09 (m, 1H), 6.95 (m, 1H), 3.72 (d, 3H), 2.95 (br s, 2H), 2.14-2.25 (m, 3H), 1.78-1.90 (m, 2H), 1.68 (m, 1H)

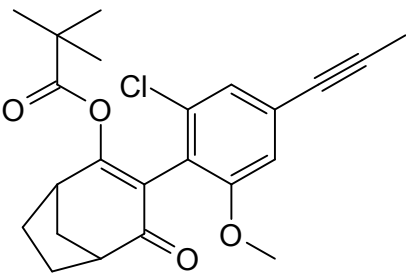
Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 , a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-26		
A-27		
A-28		
A-29		
A-30		
A-31		

Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 , a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-32		
A-33		
A-34		
A-35		
A-36		δ (delta) (400 MHz, CDCl_3 + 1 gota de CD_3OD) 7.12 (d, 1H), 6.83 (d, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.42 (br s, 4H), 2.05 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.16 (s, 3H)
A-37		

Número de compue-sto	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 , a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
A-38		
A-39		
A-40		
A-41		

Compue-sto Number	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
P-1 (=A-14)		δ (delta) 8.60 (d, 1H), 7.69 (td, 1H), 7.28 - 7.27 (m, 1H), 7.21 (dd, 1H), 7.08 (d, 2H), 3.78 - 3.74 (m, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.38 (dd, 1H), 3.10 - 3.01 (m, 2H), 2.93 - 2.89 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.98 (s, 3H).

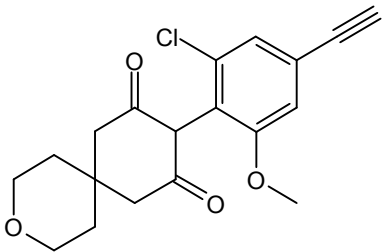
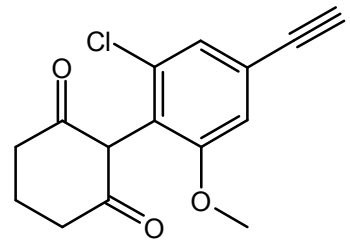
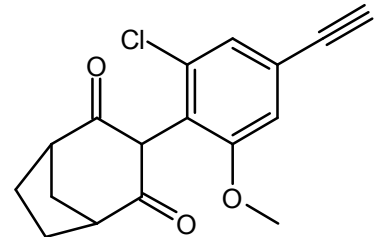
Compue-sto Number	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
P-2 (=A-15)		δ (delta) 8.60 (d, 1H), 7.69 (td, 1H), 7.28 - 7.27 (m, 1H), 7.21 (dd, 1H), 7.08 (d, 2H), 3.78 - 3.73 (m, 1H), 3.33 (dd, 1H), 3.06 (dd, 1H), 2.99 - 2.88 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.86 (s, 3H).
P-3		δ (delta) (500 MHz) 7.71(d, 2H), 7.35(d, 2H), 7.03(s, 1H), 6.72(3, 1H), 3.77(dd, 4H), 3.64(s, 3H), 3.07(d, 2H), 2.89(d, 2H), 2.67(dd, 2H), 2.02(s, 3H), 1.86-1.71(m, 4H).
P-4		δ (delta) (500 MHz) 7.11 (s, 2H) 3.97 (dd, 2H) 3.40 (tdd, 2H) 2.93 (dd, 1H) 2.64-2.74 (m, 2H) 2.45 (s, 3H) 2.29-2.37 (m, 1H) 2.06-2.10 (m, 3H) 2.05 (s, 3H) 2.03 (s, 3H) 1.57-1.71 (m, 4H) 1.39-1.51 (m, 2H) 1.25-1.36 (m, 2H)
P-5		δ (delta) (500 MHz) 7.04 (s, 2H) 3.13-3.17 (m, 1H) 3.02 (t, 1H) 2.39 (d, 1H) 2.05-2.29 (m, 3H) 2.04 (s, 3H) 2.02 (s, 3H) 1.95-1.99 (m, 3H) 1.70-1.83 (m, 2H) 0.92 (s, 9H)
P-6		δ (delta) (500 MHz) 7.15 (s, 1H) 6.70-6.81 (m, 1H) 4.19-4.28 (m, 2H) 3.23 (dt, 1H) 3.12 (brs, 1H) 2.74-2.83 (m, 2H) 2.29-2.42 (m, 1H) 2.05-2.29 (m, 3H) 2.04 (s, 3H) 1.70-1.91 (m, 2H) 1.23 (t, 3H)

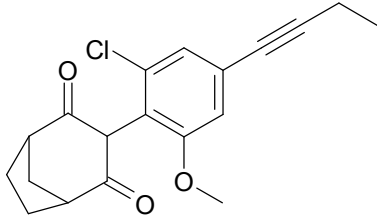
Compue-sto Number	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
P-7		δ (delta) (500 MHz) 7.03 (s, 1H) 6.75-6.78 (m, 1H) 3.69 (d, 3H) 3.07-3.13 (m, 2H) 2.41 (d, 1H) 2.14-2.25 (m, 2H) 2.03-2.04 (m, 3H) 2.02-2.11 (m, 1H) 1.78-1.91 (m, 1H) 1.71 (dtd, 1H) 1.01 (d, 9H)

5 Cabe señalar que ciertos compuestos de la invención pueden existir como una mezcla de isómeros, incluyendo a veces atropisómeros, por ejemplo, como se indicó anteriormente, en las condiciones utilizadas para obtener los datos de ^1H NMR. En donde esto ha ocurrido, los datos de caracterización se proporcionan para todos los isómeros presentes a temperatura ambiente en el disolvente especificado. A menos que se indique de otra forma, los espectros protónicos de (^1H) NMR divulgados en la presente se registraron a temperatura ambiente.

Los siguientes compuestos B-1, B-2, B-3 o B-4 no son compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, un aspecto adicional independiente de la invención proporciona un compuesto que es uno de los compuestos B-1, B-2, B-3 o B-4 o una sal (por ejemplo, una sal agroquímicamente aceptable) del mismo:

10

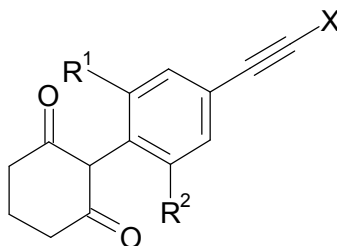
Número de compue-sto	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 , a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
B-1		δ (delta) (500 MHz) 7.15 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 5.69 (brs, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.64 (t, 4H), 3.07 (s, 1H), 2.55 (brs, 2H), 2.48 (dd, 2H), 1.68 (t, 2H), 1.63 (t, 2H)
B-2		δ (delta) (500 MHz) 7.22 (d, 1H), 6.91-6.97 (m, 1H), 6.03 (brs, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.09-3.16 (s, 1H), 2.39-2.66 (m, 4H), 2.06-2.16 (m, 2H)
B-3		δ (delta) (500 MHz, CD_3OD) 7.10 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 3.72 (d, 3H), 3.55 (d, 1H), 2.96 (brs, 2H), 2.12-2.26 (m, 3H), 1.79-1.91 (m, 2H), 1.68 (m, 1H)

Número de compuesto	Estructura	Datos de ^1H NMR (400 MHz, en disolvente CDCl_3 , a menos que se indique de otra forma) u otros datos físicos
B-4		

Compuestos de las Tablas 1 a 27

5 Los compuestos de las siguientes **Tablas 1 a 25 y Tablas 26 y 27** también ilustran la presente invención y también son realizaciones particulares de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención. En su mayoría, estos compuestos generalmente pueden prepararse mediante métodos similares o análogos a los que se muestran en los ejemplos y/o en la sección de procesos anteriormente en la presente utilizando materiales de partida apropiados.

La Tabla 1 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



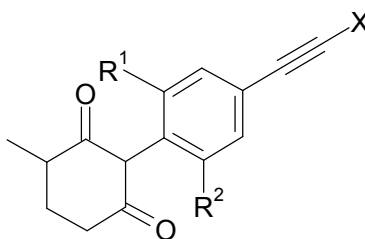
10 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la Tabla 1.

Tabla 1

Número de compuesto	R^1	R^2	X
1.01	metilo	hidrógeno	metilo
1.02	metilo	metilo	metilo
1.03	metilo	cloro	metilo
1.04	metilo	metoxi	metilo
1.05	metilo	etinilo	metilo
1.06	metilo	etilo	metilo
1.07	metilo	vinilo	metilo
1.07A	metilo	2-metoxietoxi	metilo
1.07B	metilo	etoxi	metilo
1.08	cloro	hidrógeno	metilo
1.09	cloro	cloro	metilo
1.10	cloro	metoxi	metilo

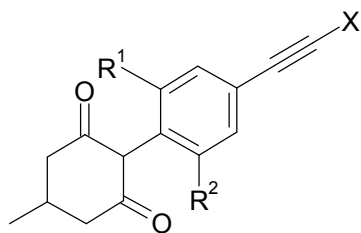
Número de compuesto	R ¹	R ²	X
1.11	cloro	etinilo	metilo
1.12	cloro	etilo	metilo
1.13	cloro	vinilo	metilo
1.13A	cloro	2-metoxietoxi	metilo
1.13B	cloro	etoxi	metilo
1.14	metilo	hidrógeno	cloro
1.15	metilo	metilo	cloro
1.16	metilo	cloro	cloro
1.17	metilo	metoxi	cloro
1.18	metilo	etinilo	cloro
1.19	metilo	etilo	cloro
1.20	metilo	vinilo	cloro
1.20A	metilo	2-metoxietoxi	cloro
1.20B	metilo	etoxi	cloro
1.21	cloro	hidrógeno	cloro
1.22	cloro	cloro	cloro
1.23	cloro	metoxi	cloro
1.24	cloro	etinilo	cloro
1.25	cloro	etilo	cloro
1.26	cloro	vinilo	cloro
1.27	cloro	2-metoxietoxi	cloro
1.28	cloro	etoxi	Cloro

La Tabla 2 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



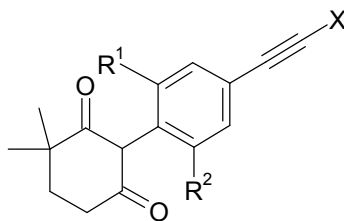
5 en donde R₁, R₂ y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos son los compuestos 2.01 a 2.07, 2.07A, 2.07B, 2.08 a 2.13, 2.13A, 2.13B, 2.14 a 2.20, 2.20A, 2.20B y 2.21 a 2.28.

La Tabla 3 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos son los compuestos 3.01 a 3.07, 3.07A, 3.07B, 3.08 a 3.13, 3.13A, 3.13B, 3.14 a 3.20, 3.20A, 3.20B y 3.21 a 3.28.

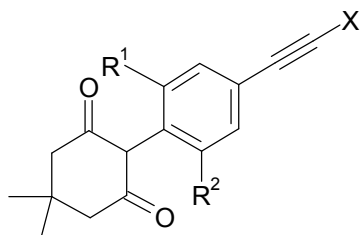
La Tabla 4 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



5

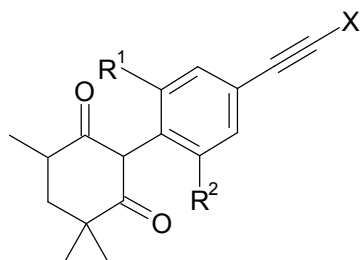
en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos son los compuestos 4.01 a 4.07, 4.07A, 4.07B, 4.08 a 4.13, 4.13A, 4.13B, 4.14 a 4.20, 4.20A, 4.20B y 4.21 a 4.28.

La Tabla 5 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



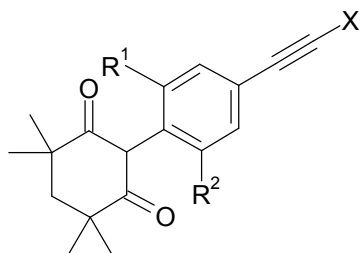
10 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos son los compuestos 5.01 a 5.07, 5.07A, 5.07B, 5.08 a 5.13, 5.13A, 5.13B, 5.14 a 5.20, 5.20A, 5.20B y 5.21 a 5.28.

La Tabla 6 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



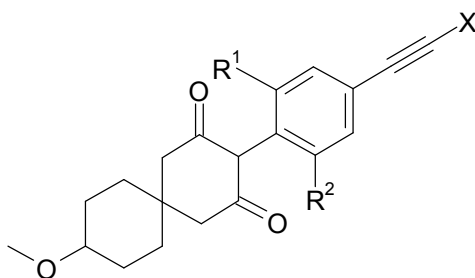
15 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos son los compuestos 6.01 a 6.07, 6.07A, 6.07B, 6.08 a 6.13, 6.13A, 6.13B, 6.14 a 6.20, 6.20A, 6.20B y 6.21 a 6.28.

La Tabla 7 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos son los compuestos 7.01 a 7.07, 7.07A, 7.07B, 7.08 a 7.13, 7.13A, 7.13B, 7.14 a 7.20, 7.20A, 7.20B y 7.21 a 7.28.

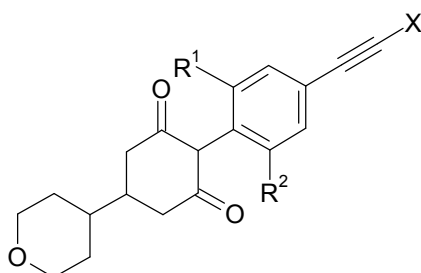
La Tabla 8 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



5

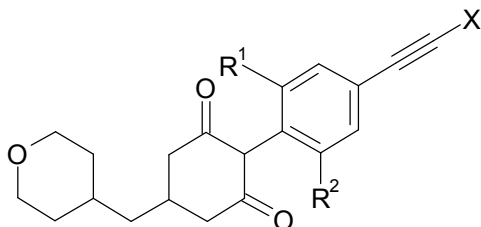
en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos son los compuestos 8.01 a 8.07, 8.07A, 8.07B, 8.08 a 8.13, 8.13A, 8.13B, 8.14 a 8.20, 8.20A, 8.20B y 8.21 a 8.28.

La Tabla 9 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



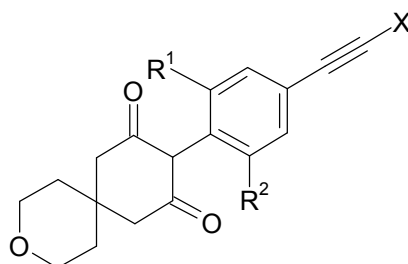
10 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos son los compuestos 9.01 a 9.07, 9.07A, 9.07B, 9.08 a 9.13, 9.13A, 9.13B, 9.14 a 9.20, 9.20A, 9.20B y 9.21 a 9.28.

La Tabla 10 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



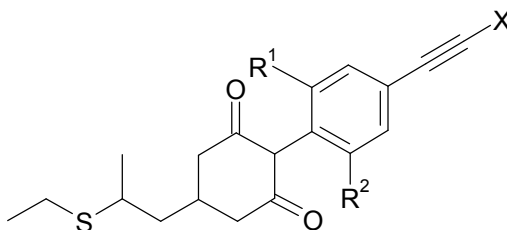
15 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 10.01 a 10.07, 10.07A, 10.07B, 10.08 a 10.13, 10.13A, 10.13B, 10.14 a 10.20, 10.20A, 10.20B y 10.21 a 10.28.

La Tabla 11 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 11.01 a 11.07, 11.07A, 11.07B, 11.08 a 11.13, 11.13A, 11.13B, 11.14 a 11.20, 11.20A, 11.20B y 11.21 a 11.28.

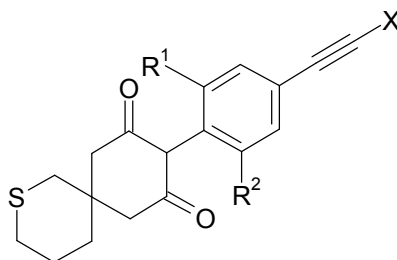
La Tabla 12 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



5

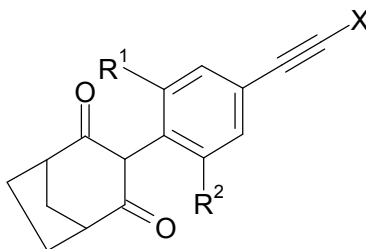
en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 12.01 a 12.07, 12.07A, 12.07B, 12.08 a 12.13, 12.13A, 12.13B, 12.14 a 12.20, 12.20A, 12.20B y 12.21 a 12.28.

La Tabla 13 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



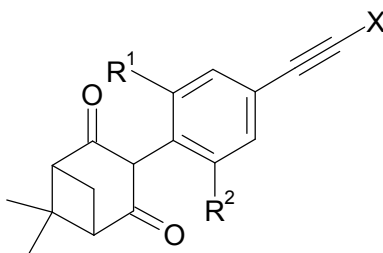
10 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 13.01 a 13.07, 13.07A, 13.07B, 13.08 a 13.13, 13.13A, 13.13B, 13.14 a 13.20, 13.20A, 13.20B y 13.21 a 13.28.

La Tabla 14 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



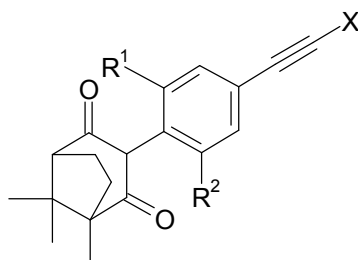
15 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 14.01 a 14.07, 14.07A, 14.07B, 14.08 a 14.13, 14.13A, 14.13B, 14.14 a 14.20, 14.20A, 14.20B y 14.21 a 14.28.

La Tabla 15 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 15.01 a 15.07, 15.07A, 15.07B, 15.08 a 15.13, 15.13A, 15.13B, 15.14 a 15.20, 15.20A, 15.20B y 15.21 a 15.28.

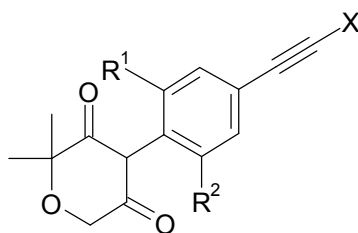
La Tabla 16 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



5

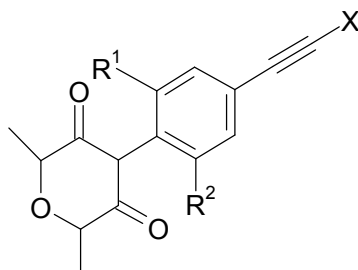
en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 16.01 a 16.07, 16.07A, 16.07B, 16.08 a 16.13, 16.13A, 16.13B, 16.14 a 16.20, 16.20A, 16.20B y 16.21 a 16.28.

La Tabla 17 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



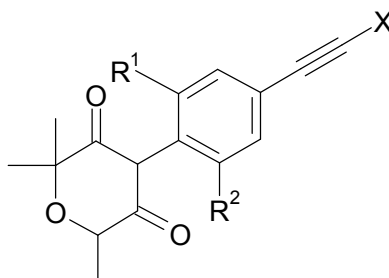
10 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 17.01 a 17.07, 17.07A, 17.07B, 17.08 a 17.13, 17.13A, 17.13B, 17.14 a 17.20, 17.20A, 17.20B y 17.21 a 17.28.

La Tabla 18 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



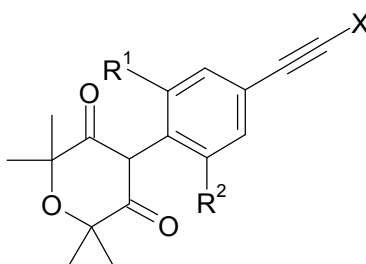
15 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 18.01 a 18.07, 18.07A, 18.07B, 18.08 a 18.13, 18.13A, 18.13B, 18.14 a 18.20, 18.20A, 18.20B y 18.21 a 18.28.

La Tabla 19 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 19.01 a 19.07, 19.07A, 19.07B, 19.08 a 19.13, 19.13A, 19.13B, 19.14 a 19.20, 19.20A, 19.20B y 19.21 a 19.28.

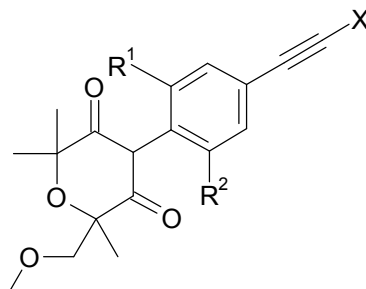
La Tabla 20 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



5

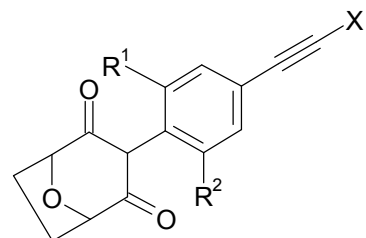
en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 20.01 a 20.07, 20.07A, 20.07B, 20.08 a 20.13, 20.13A, 20.13B, 20.14 a 20.20, 20.20A, 20.20B y 20.21 a 20.28.

La Tabla 21 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



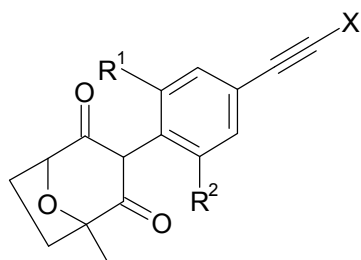
10 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 21.01 a 21.07, 21.07A, 21.07B, 21.08 a 21.13, 21.13A, 21.13B, 21.14 a 21.20, 21.20A, 21.20B y 21.21 a 21.28.

La Tabla 22 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



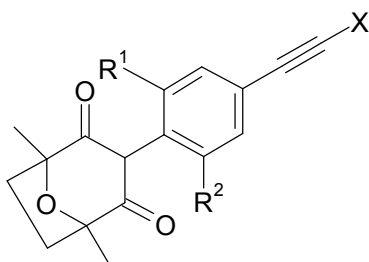
15 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 22.01 a 22.07, 22.07A, 22.07B, 22.08 a 22.13, 22.13A, 22.13B, 22.14 a 22.20, 22.20A, 22.20B y 22.21 a 22.28.

La Tabla 23 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 23.01 a 23.07, 23.07A, 23.07B, 23.08 a 23.13, 23.13A, 23.13B, 23.14 a 23.20, 23.20A, 23.20B y 23.21 a 23.28.

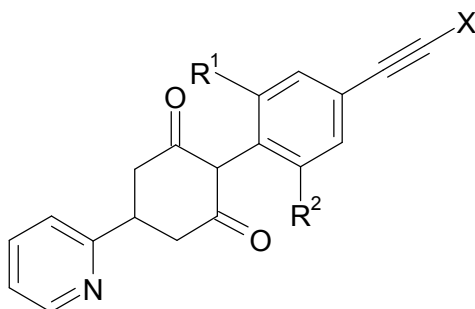
La Tabla 24 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



5

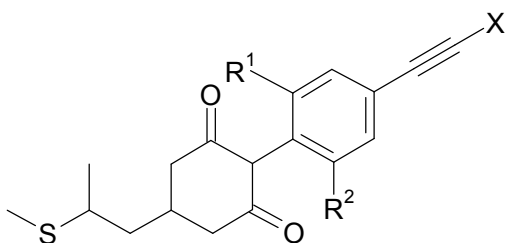
en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 24.01 a 24.07, 24.07A, 24.07B, 24.08 a 24.13, 24.13A, 24.13B, 24.14 a 24.20, 24.20A, 24.20B y 24.21 a 24.28.

La Tabla 25 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



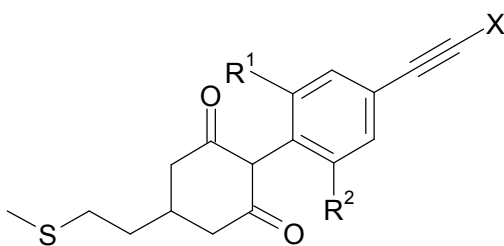
10 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 25.01 a 25.07, 25.07A, 25.07B, 25.08 a 25.13, 25.13A, 25.13B, 25.14 a 25.20, 25.20A, 25.20B y 25.21 a 25.28.

La Tabla 26 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



15 en donde R^1 , R^2 y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 26.01 a 26.07, 26.07A, 26.07B, 26.08 a 26.13, 26.13A, 26.13B, 26.14 a 26.20, 26.20A, 26.20B y 26.21 a 26.28.

La Tabla 27 abarca 34 compuestos del siguiente tipo



en donde R¹, R² y X son tal como se definen en la tabla 1. Los 34 compuestos se denominan compuestos 27.01 a 27.07, 27.07A, 27.07B, 27.08 a 27.13, 27.13A, 27.13B, 27.14 a 27.20, 27.20A, 27.20B y 27.21 a 27.28.

EJEMPLOS BIOLÓGICOS**EJEMPLO BIOLÓGICO 1A****Prueba 1A - Ensayo de invernadero para determinar la actividad herbicida**

- 5 Se sembraron semillas de una variedad de especies de prueba en suelo estándar en macetas. Luego del cultivo durante un día (pre-emergencia) o luego de 8 días del cultivo (post-emergencia) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución pulverizadora acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona / agua (50:50) que contenía 0.5% Tween 20 (monolaurato de polioxietileno sorbitán, CAS RN 9005-64-5). Las plantas de prueba
- 10 luego se cultivaron en un invernadero en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces por día. Luego de 13 días para pre y post-emergencia, la prueba se evaluó visualmente para detectar la fitotoxicidad porcentual a la planta (donde 100 = daño total a la planta; 0 = ningún daño a la planta).

Ejemplo biológico 1A - Actividad herbicida pre-emergencia

Plantas de prueba:

- 15 *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Ipomoea hederacea* (IPOHE) y *Abutilon theophrasti* Medik. (ABUTH, nombre común en español "hoja de terciopelo"). De estas, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA) y *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) son malezas monocotiledóneas herbáceas.

Número de compuesto	Tasa de aplicación g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	ABUTH
A-1	250	0	0	90	90	80	0	-
A-2	250	0	0	70	90	100	10	-
A-3	250	0	0	100	100	100	40	-
A-4	250	0	0	70	100	100	0	-
A-5	250	-	0	90	100	100	-	0
A-6	250	20	30	100	100	100	10	-
A-7	250	40	60	30	80	80	20	-
A-8	250	70	90	90	90	100	30	-
A-9	250	70	100	100	100	100	20	-
A-10	250	-	0	100	100	100	-	0

ES 2 665 568 T3

A-11	250	-	70	80	100	100	-	50
A-12	250	-	0	100	100	100	-	0
A-12	62.5	-	0	100	90	90	-	0
Compuesto de referencia (Comparador) X-4	250	-	0	100	70	90	-	0
Compuesto de referencia (Comparador) X-4	30	-	0	40	0	30	-	0
A-13 (compuesto de la invención, a ser comparado con X-4 previo)	250	-	80	100	100	100	-	70
A-13 (compuesto de la invención, a ser comparado con X-4 previo)	30	-	100	70	70	100	-	30
A-14 (= P-1)	250	-	70	100	100	100	-	70
A-15 (= P-2)	250	-	40	100	100	100	-	50
A-16	250	-	80	100	100	100	-	70
A-17	250	-	60	90	90	100	-	70
A-19	250	-	0	60	40	60	-	0
A-20	250	-	90	100	100	100	-	80
A-21	250	-	90	100	100	100	-	10
A-22	250	-	70	100	90	100	-	60
A-23	250	-	70	90	90	100	-	30
A-24	250	-	80	100	90	100	-	20
P-3	250	-	100	100	100	100	-	80

P-4	250	-	20	80	80	100	-	10
P-5	250	-	0	100	100	100	-	0
P-6	250	-	20	10	10	-	-	0
P-7	250	-	0	100	100	100	-	0
B-1	250	-	20	80	90	100	-	0
B-2	250	-	10	90	60	90	-	10
B-3	250	-	90	100	80	90	-	100
B-4	250	-	40	70	100	100	-	10
Número de compuesto	Tasa de aplicación g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	ABUTH

Nota: un guión (-) en la tabla previa indica que no se realizó ninguna medición.

Ejemplo biológico 1A - Actividad herbicida post-emergencia

Plantas de prueba:

- 5 *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Ipomoea hederacea* (IPOHE) y *Abutilon theophrasti* Medik. (ABUTH, nombre común en español "hoja de terciopelo"). De estas, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA) y *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) son malezas monocotiledóneas herbáceas.

Número de compuesto	Tasa de aplicación g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	ABUTH
A-1	250	30	10	70	90	100	90	-
A-2	250	20	0	100	90	100	30	-
A-3	250	20	10	90	90	100	0	-
A-4	250	0	0	80	90	100	0	-

ES 2 665 568 T3

A-5	250	-	0	100	100	100	-	60
A-5	30	-	10	70	80	100	-	0
A-6	250	20	0	90	70	100	20	-
A-6	62.5	20	10	90	70	100	30	-
A-7	250	50	0	80	80	80	20	-
A-8	250	80	40	90	80	100	70	-
A-9	250	80	30	90	100	100	50	-
A-10	250	-	50	100	100	100	-	80
A-11	250	-	30	100	100	100	-	80
A-12	250	-	0 a 10	100	90 a 100	100	-	50 a 60
A-12	62.5	-	0	100	80	100	-	0
Compuesto de referencia (Comparador) X-4	250	-	0	100	80	100	-	80
Compuesto de referencia (Comparador) X-4	30	-	0	50	60	40	-	0
A-13 (compuesto de la invención, a ser comparado con X-4 previo)	250	-	60	100	100	100	-	80
A-13 (compuesto de la invención, a ser comparado con X-4 previo)	30	-	30	90	70	80	-	40
A-14 (= P-1)	250	-	20	100	100	100	-	80
A-15 (= P-2)	250	-	60	100	100	100	-	80
A-15	30	-	0	100	90	100	-	20
A-16	250	-	70	100	100	100	-	60

ES 2 665 568 T3

A-16	30	-	30	100	90	100	-	60
A-17	250	-	0	90	90	100	-	10
A-19	250	-	0	90	70	100	-	0
A-20	250	-	80	100	100	100	-	80
A-20	30	-	80	100	100	100	-	80
A-20	8	-	10	90	90	100	-	50
A-21	250	-	20	100	90	100	-	60
A-21	30	-	80	70	50	80	-	10
A-22	250	-	0	100	90	100	-	70
A-22	30	-	20	80	60	90	-	10
A-23	250	-	20	100	90	100	-	70
A-23	30	-	10	100	60	100	-	30
A-24	250	-	60	100	100	100	-	60
A-24	30	-	0	100	90	100	-	0
P-3	250	-	80	100	90	100	-	80
P-3	30	-	80	100	100	100	-	70
P-3	8	-	20	100	90	100	-	20
P-4	250	-	0	80	80	80	-	0
P-5	250	-	10	90	90	100	-	70
P-5	30	-	0	70	60	80	-	0

P-6	250	-	20	50	50	80	-	0
P-7	250	-	0	100	100	100	-	70
P-7	30	-	0	90	90	100	-	10
B-1	250	-	0	100	100	100	-	60
B-2	250	-	0	90	70	100	-	0
B-3	250	-	0	90	80	100	-	0
B-4	250	-	30	90	100	100	-	70
Número de compuesto	Tasa de aplicación g/ha	SOLNI	AMARE	SET FA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	ABUTH

Nota: un guión (-) en la tabla previa indica que no se realizó ninguna medición.

EJEMPLO BIOLÓGICO 1B

Prueba 1B - Ensayo de invernadero para determinar la actividad herbicida

- 5 Se sembraron semillas de una variedad de plantas de prueba monocotiledóneas y dicotiledóneas en suelo estándar en macetas. Las plantas se cultivaron durante un día (para pre-emergencia) o durante aproximadamente 12 días (rango = 10-13 días) (para post-emergencia) en condiciones controladas en un invernadero (especies de clima cálido a 24/18°C, especies de clima frío a 20/16°C, ambas día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad).

- 10 Una "formulación de la presente", conocida como "IF50" que contiene 50 g/litro (es decir, 5% p/v) del ingrediente activo "técnico" (es decir, sin formular) se prepara mediante la disolución del ingrediente activo en una mezcla de disolventes orgánicos y emulsionante, cuyos detalles se proporcionan en la Tabla a continuación. Esta IF50 se mezcla luego con una cantidad variable pequeña de acetona para ayudar con la disolución, antes de la adición de 0.2% v/v solución acuosa del adyuvante X-77 (que es una mezcla de polioxietilenglicoles de alquil arilo y ácidos grasos libres en isopropanol, número de registro CAS 11097-66-8), como el diluyente acuoso, para formar una solución pulverizadora acuosa que contiene una concentración predeterminada del ingrediente activo (que varía dependiendo de la tasa de aplicación del ingrediente activo a las plantas) y 0.2% v/v del adyuvante X-77. Esta solución pulverizadora acuosa luego se pulveriza sobre las plantas, después de un día de cultivo (para pre-emergencia) o después de aproximadamente 12 días de cultivo (para post-emergencia).

Tabla: Composición de la mezcla de disolventes orgánicos y emulsionante utilizados como base para la formulación de la presente (IF50).

Componente	Proveedor	Descripción química	Número de registro CAS	Cantidad / %p/p
Emulsogen EL360 TM	Clariant	etoxilato de aceite de ricino (como emulsionante)	61791-12-6	11.12
N-metilpirrolidona	ampliamente disponible	1-metil-2-pirrolidona	872-50-4	44.44
Éter glicólico	Dow	dipropilen-glicol	34590-94-8	44.44

Dowanol DPM ^{1M}		monometil éter		
---------------------------	--	----------------	--	--

Las plantas de prueba luego se cultivan, en un invernadero en condiciones controladas (a 24/18°C o 20/16°C (día/noche) como se mencionó anteriormente; 16 horas de luz; 65% de humedad) y se riegan dos veces por día. Ya sea 15 días después de la aplicación del herbicida (15 DDA) (para post-emergencia) o 20 días después de la aplicación del herbicida (20 DDA) (para pre-emergencia), las plantas de prueba se evalúan visualmente y se proporciona un puntaje de fitotoxicidad porcentual evaluado para cada aplicación del herbicida en cada especie de planta (donde 100% = daño total a la planta; 0% = ningún daño a la planta).

Algunas de las plantas de prueba son las siguientes:

Plantas de cultivos de clima frío: *Triticum aestivum* (TRZAW, trigo de invierno), *Brassica napus* (BRSNN, colza, también denominada semilla oleaginosa de la colza o semilla de colza), *Beta vulgaris* (BEAVA, remolacha azucarera).

Plantas de cultivos de clima cálido: *Glycine max* (GLXMA, soja).

Malezas monocotiledóneas herbáceas de clima frío ("estación fría"): *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE).

Malezas monocotiledóneas herbáceas de clima cálido ("estación cálida"): *Setaria faberi* (SETFA), *Sorghum bicolor* (L.) Moench ssp. *Bicolor* o *Sorghum vulgare Pers.*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) y *Brachiaria plantaginea* (BRAPL).

Ejemplo biológico 1B - Actividad herbicida pre-emergencia

Número de compuesto	Tasa de aplic. (g/ha)	TRZAW	GLXMA	BRSNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL
A-1	500 g/ha	40	10	60	10	70	10	100	50	60	60	100	90
A-2	500 g/ha	60	0	40	0	100	80	100	90	80	100	100	100
A-5	500 g/ha	20	0	90	0	80	40	100	90	90	100	100	100
A-6	125 g/ha	10	0	70	0	60	40	80	80	80	100	60	80
A-9	125 g/ha	20	10	80	20	80	80	100	100	90	100	90	-
A-10	125 g/ha	20	0	0	0	80	60	100	80	80	90	90	80
A-12	250 g/ha	30	40	20	10	60	50	100	100	90	100	100	100
A-13	250 g/ha	20	20	70	10	80	30	100	80	80	100	90	90
A-14 (= P-1)	250 g/ha	40	20	60	30	80	70	100	90	80	100	80	90

A-15 (= P-2)	125 g/ha	0	10	80	0	80	50	90	80	80	100	80	90
A-16	250 g/ha	0	20	0	0	50	40	70	90	80	100	80	-
A-17	250 g/ha	0	10	0	0	0	60	50	50	50	100	100	-

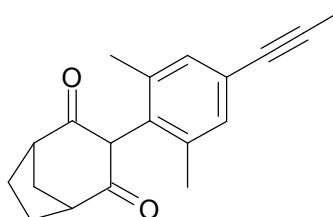
Nota: Un guión (-) en la tabla previa indica que no se realizó ninguna medición.

Ejemplo biológico 1B - Actividad herbicida post-emergencia

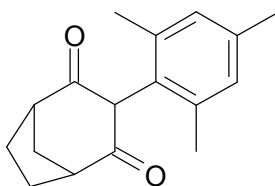
Número de compuesto	Tasa de aplic. (g/ha)	TRZAW	GLXMA	BRSNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL
A-1	60 g/ha	80	70	70	30	80	60	80	70	0	80	90	90
A-2	60 g/ha	80	40	70	10	90	80	80	100	80	100	100	100
A-5	500 g/ha	80	40	80	30	90	80	80	100	100	100	100	100
A-5	125 g/ha	70	30	80	30	80	80	80	100	100	100	100	100
A-5	60 g/ha	30	20	70	40	80	30	70	90	80	100	100	100
A-5	30 g/ha	30	10	70	40	70	30	30	80	70	90	100	90
A-6	60 g/ha	40	0	60	50	50	60	70	100	90	100	90	100
A-6	30 g/ha	-	0	40	40	50	50	40	100	90	100	90	90
A-8	30 g/ha	50	50	70	30	80	70	40	90	90	100	100	90
A-9	30 g/ha	60	60	50	0	80	70	60	90	80	100	100	-
A-10	125 g/ha	80	20	60	20	100	40	80	100	100	100	100	100
A-10	30 g/ha	60	10	40	20	60	20	30	80	100	90	90	90
A-12	125 g/ha	60	10	80	20	70	30	70	80	100	100	100	100

A-12	30 g/ha	40	0	60	0	10	0	0	70	80	100	90	70
A-13	125 g/ha	30	60	70	20	30	20	70	80	80	80	80	100
A-14 (= P-1)	125 g/ha	80	70	70	40	80	60	80	90	100	100	100	100
A-14 (= P-1)	30 g/ha	60	40	60	30	70	20	70	80	80	80	80	70
A-15 (= P-2)	125 g/ha	80	60	70	30	80	80	90	100	100	100	100	100
A-15 (= P-2)	30 g/ha	70	20	60	30	70	60	80	80	80	90	80	100
A-16	125 g/ha	60	30	50	0	80	60	70	100	100	100	100	-
A-16	30 g/ha	10	0	10	0	20	0	20	80	80	80	80	-
A-17	250 g/ha	10	10	10	10	50	0	20	80	80	70	90	-
A-18	250 g/ha	10	20	30	30	0	20	0	80	100	90	90	70
Compuesto comparador X-9	125 g/ha	0	0	20	-	40	0	40	80	-	80	60	80
Compuesto comparador X-9	60 g/ha	0	0	0	-	20	0	0	80	-	70	40	80
Compuesto comparador X-10	60 g/ha	20	0	0	-	80	50	70	100	-	100	70	90
Número de compuesto	Tasa de aplic. (g/ha)	TRZAW	GLXMA	BRSNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL

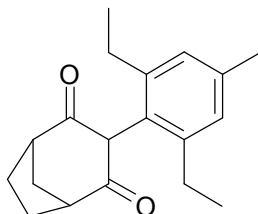
Nota: Un guión (-) en la tabla previa indica que no se realizó ninguna medición.



Nota: El compuesto A-5 tiene la siguiente estructura:



El compuesto comparador X-9 es



El compuesto comparador X-10 es ; este es el compuesto 21.115 divulgado en la página 105 de WO 01/17972 A2. El compuesto comparador X-10 parece a primera vista tener una actividad post-emergencia más baja en ECHCG (a 60 g/ha) que en el Compuesto A-5 de la presente invención.

- 5 Nota: Se piensa que es probable que los datos de actividad herbicida (por ejemplo, post-emergencia) que se muestran anteriormente en el Ejemplo biológico 1B para los compuestos comparadores X-9 y X-10 se hayan medido hace algunos años, probablemente utilizando una variante del método de prueba descrito anteriormente. Además, para la actividad post-emergencia de X-9 y X-10, no se conoce actualmente de manera exacta cuántos días después de la aplicación del herbicida se midió la fitotoxicidad en las plantas.

10 EJEMPLO BIOLÓGICO 2 - Datos de herbicidas comparativos

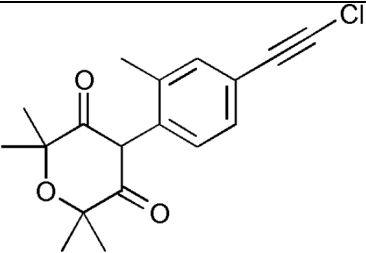
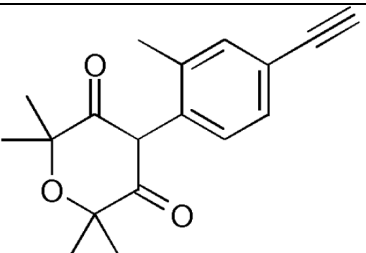
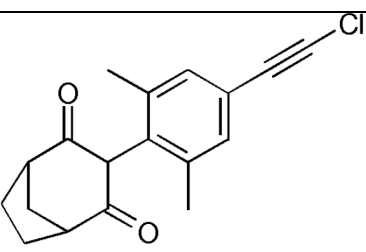
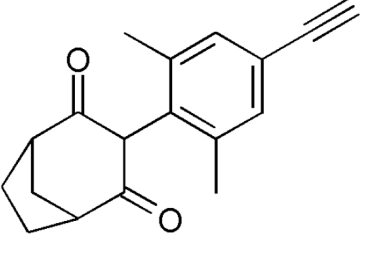
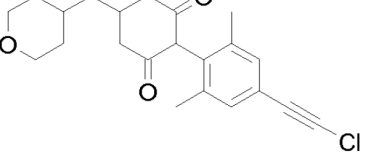
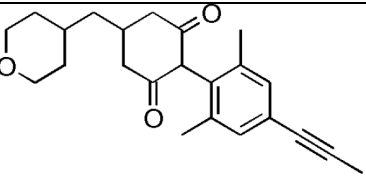
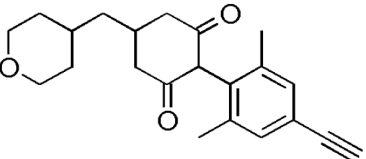
Los datos de herbicidas comparativos se proporcionan a continuación para ciertos compuestos ejemplificados con los grupos principales 4-(prop-1-inil)-2,6-dimetilfenilo o 4-(cloroetil)-2,6-dimetilfenilo, en comparación con los compuestos correspondientes con los grupos principales 4-etinil-2,6-dimetilfenilo o 2,4,6-trimetilfenilo, como se describe a continuación. Los datos de herbicida comparativos también se proporcionan a continuación para ciertos compuestos ejemplificados con los grupos principales 4-(prop-1-inil)-2-cloro-6-metoxifenilo, en comparación con los compuestos correspondientes con los grupos principales 4-etinil-2-cloro-6-metoxifenilo o 4-(but-1-inil)-2-cloro-6-metoxifenilo o 4-metil-2-cloro-6-metoxifenilo o 2-cloro-6-metoxifenilo, como se describe a continuación.

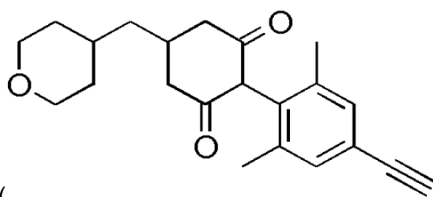
Excepto donde se especifique lo contrario, la detección de invernadero de la actividad herbicida es sustancialmente la misma que la presentada en el Ejemplo biológico 1A (Prueba 1A) anteriormente. Las abreviaciones de malezas son como las definidas en el Ejemplo biológico 1A.

Ejemplo biológico 2 - Actividad herbicida post-emergencia (datos comparativos)

Tabla B2(A) - Las actividades herbicidas **post-emergencia** (fitotoxicidad porcentual) a una tasa de aplicación a **62.5 g/ha** son las siguientes:

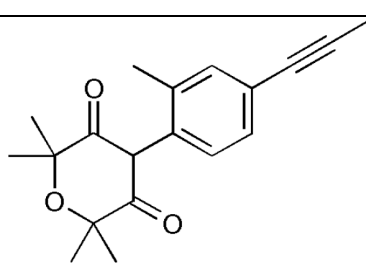
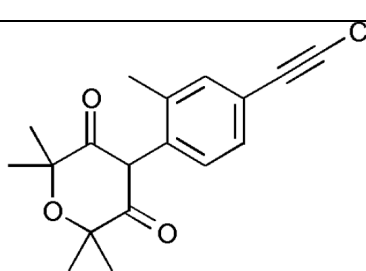
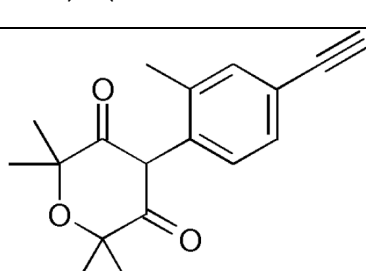
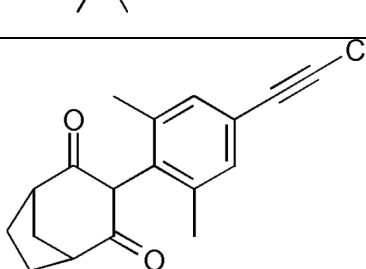
No. de compuesto	Estructura	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-1		sin evaluar	80	90	sin evaluar	40

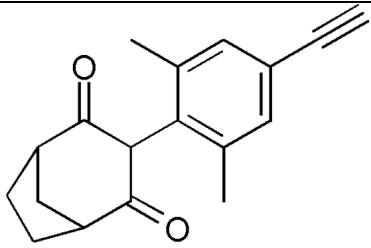
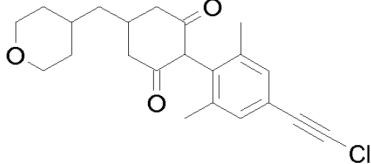
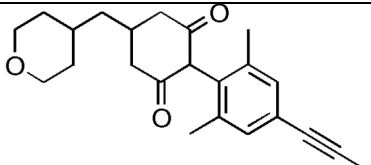
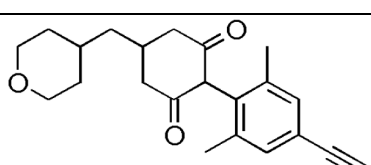
A-7		sin evaluar	50	60	sin evaluar	60
Ejemplo comparativo X-1		sin evaluar	10	0	sin evaluar	30
A-6		sin evaluar	70	100	sin evaluar	90
Ejemplo comparativo X-2		sin evaluar	10	70	sin evaluar	60
A-8		sin evaluar	80	100	sin evaluar	90
A-9		sin evaluar	90	100	sin evaluar	90
Ejemplo comparativo X-3		sin evaluar	60	50	sin evaluar	70

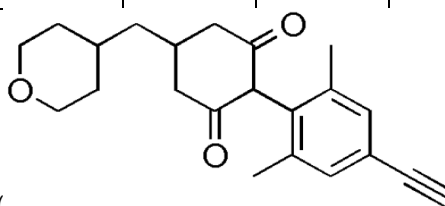


Nota: El compuesto del ejemplo comparativo X-3 () se divulga como el compuesto 13.041 dentro de la Tabla 13 en la página 78 de WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited), después de la referencia cruzada a los sustituyentes fenilo divulgados en el compuesto 1.041 en la Tabla 1 en las páginas 67-69 de WO 2010/046194 A1.

- 5 **Tabla B2(B)** - Las actividades herbicidas **post-emergencia** (fitotoxicidad porcentual) a una tasa de aplicación a **15.625 g/ha** son las siguientes:

No. de compuesto	Estructura	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-1		sin evaluar	10	20	sin evaluar	20
A-7		sin evaluar	30	0	sin evaluar	40
Ejemplo comparativo X-1		sin evaluar	20	0	sin evaluar	0
A-6		sin evaluar	70	90	sin evaluar	90

Ejemplo comparativo X-2		sin evaluar	0	0	sin evaluar	50
A-8		sin evaluar	70	90	sin evaluar	80
A-9		sin evaluar	80	100	sin evaluar	80
Ejemplo comparativo X-3		sin evaluar	30	20	sin evaluar	60

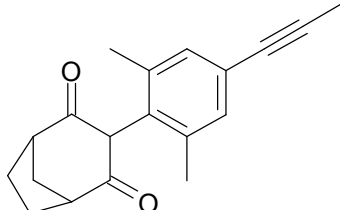


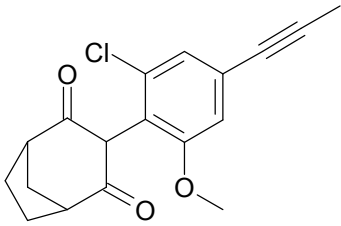
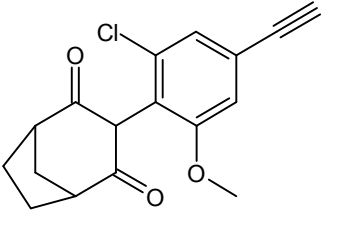
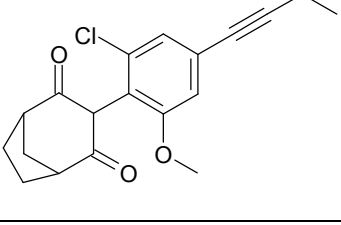
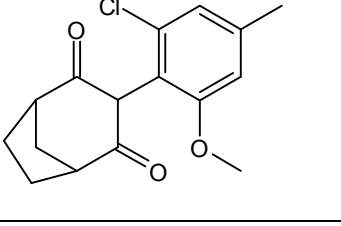
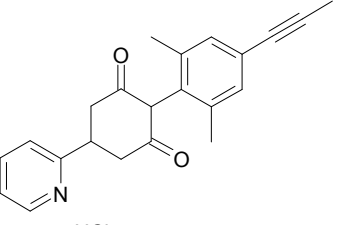
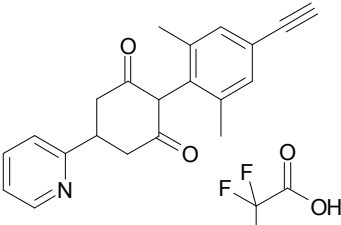
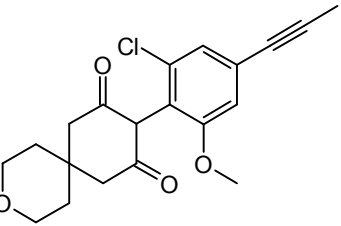
Nota: El compuesto del ejemplo comparativo X-3 () se divulga como el compuesto 13.041 dentro de la Tabla 13 en la página 78 de WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited), después de la referencia cruzada a los sustituyentes fenilo divulgados en el compuesto 1.041 en la Tabla 1 en las páginas 67-69 de WO 2010/046194 A1.

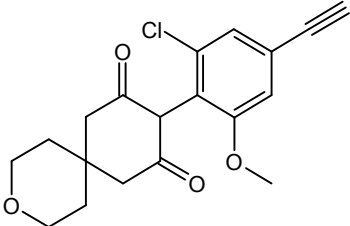
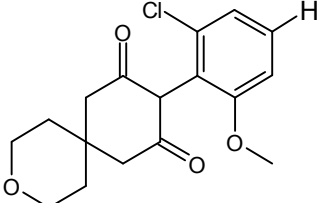
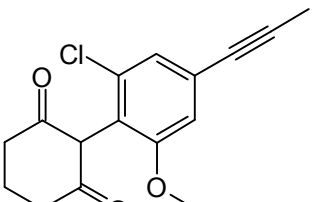
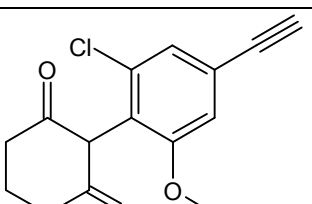
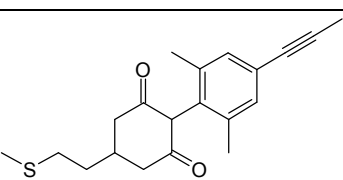
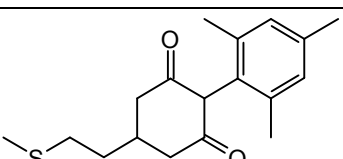
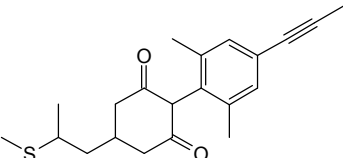
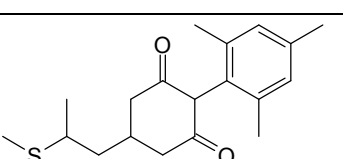
- 5 **Tabla B2(C)** - Las actividades herbicidas **post-emergencia** (fitotoxicidad porcentual) a una tasa de aplicación a **30 g/ha** son las siguientes:

Plantas de prueba: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) y *Abutilon theophrasti* Medik. (ABUTH, nombre común en español "hoja de terciopelo"). De estas, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA) y *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) son malezas monocotiledóneas herbáceas.

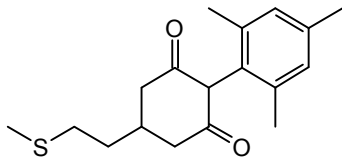
10

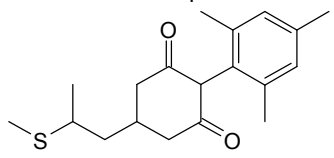
No. de compuesto	Estructura	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
A-5		10	70	80	100	0

A-12		0	90	90	100	40
B-3		0	60	30	70	0
B-4		20	70	60	80	0
Compuesto de referencia (Comparador) X-5		30	60	30	80	10
A-13		30	90	70	80	40
Compuesto de referencia (Comparador) X-4		0	50	60	40	0
A-20		80	100	100	100	80

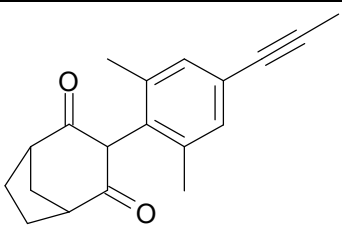
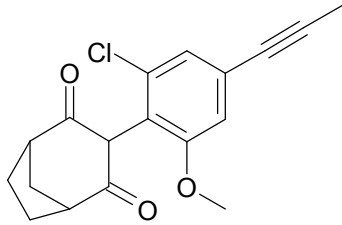
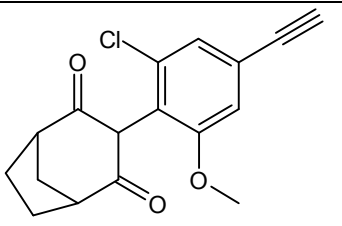
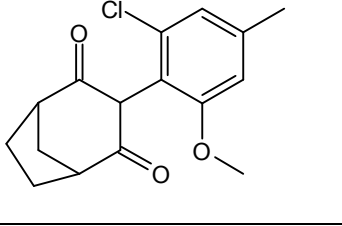
B-1		0	70	70	80	10
Compuesto de referencia (Comparador) X-6		20	10	20	10	0
A-22		20	80	60	90	10
B-2		0	70	0	80	0
A-21		80	70	50	80	10
Compuesto de referencia (Comparador) X-7		0	20	30	10	0
A-24		0	100	90	100	0
Compuesto de referencia (Comparador) X-8		0	80	70	70	0

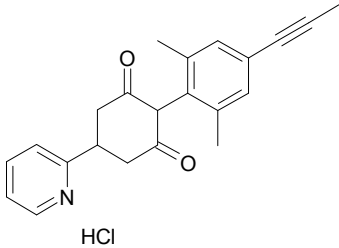
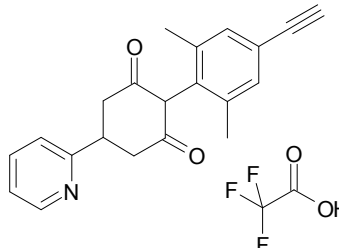
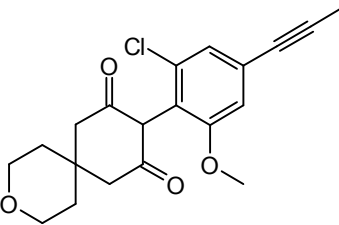
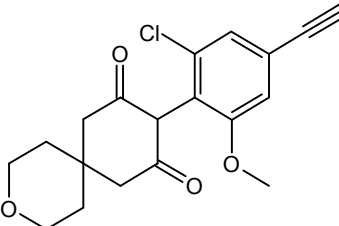
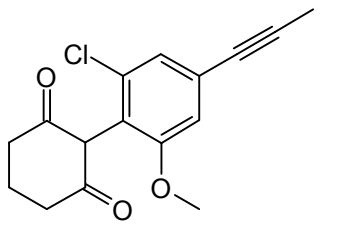
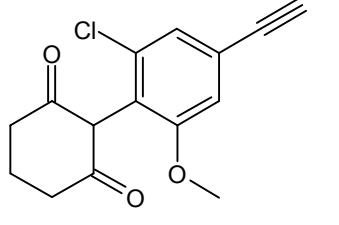
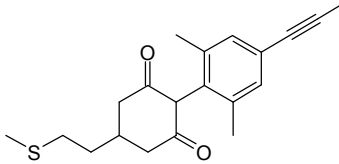
No. de compuesto	Estructura	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
------------------	------------	-------	-------	-------	-------	-------

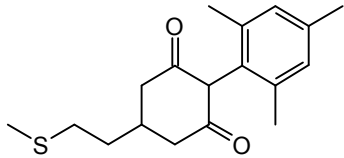
Nota: Los compuestos de referencia (Comparadores) X-7 () y X-8

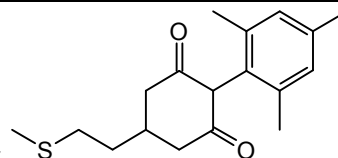
() se divulgan como los compuestos T12 y T18 respectivamente en la página 47 de WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG).

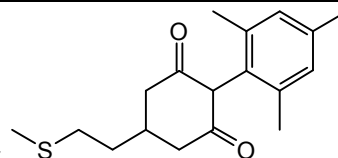
5 **Tabla B2(D)** - Las actividades herbicidas **post-emergencia** (fitotoxicidad porcentual) a una tasa de aplicación a 8 g/ha son las siguientes:

No. de compuesto	Estructura	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
A-5		0	30	50	80	0
A-12		0	50	40	90	10
B-3		0	20	0	20	0
Compuesto de referencia (Comparador) X-5		30	20	0	0	0

A-13	 HCl	0	80	60	80	0
Compuesto de referencia (Comparador) X-4	 F F F C(=O)OH	0	40	40	20	0
A-20		10	90	90	100	50
B-1		0	30	10	20	0
A-22		0	70	10	80	0
B-2		0	10	0	0	0
A-21		30	50	50	80	70

Compuesto de referencia (Comparador) X-7		0	0	0	0	0
No. de compuesto	Estructura	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH



Nota: El compuesto de referencia (Comparador) X-7 () se divulga como el compuesto T12 en la página 47 de WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG).

EJEMPLO BIOLÓGICO 3

5 Ensayo para el Ejemplo biológico 3 - Ensayo de invernadero para determinar la actividad herbicida, utilizando varios sistemas adyuvantes

Materiales y métodos

Aplicación del herbicida: Aplicación de pulverización foliar post-emergencia, 200 L/ha, generalmente una o dos repeticiones para las malezas (dependiendo de la tasa de aplicación) y dos repeticiones para la soja.

10 Clima: Condiciones cálidas estándar (tropicales), en invernadero. Específicamente, las condiciones del invernadero son 24 °C / 18 °C día/noche; 16/8 horas de luz/oscuridad; 65% humedad.

Plantas: La aplicación del herbicida se lleva a cabo en las siguientes etapas de crecimiento para plantas que incluyen, entre otras, una o más de las siguientes plantas (generalmente la aplicación del herbicida se lleva a cabo sobre al menos las siguientes seis plantas: DIGSA, ELEIN, SETFA, GLXMA Nikko y GLXMA TMG133, y BRADC o BRAPP):

15 *Brachiaria decumbens* (BRADC) – etapa de crecimiento (GS) 12 o 13 (o GS 12) – o si no se utiliza BRADC, entonces *Brachiaria platyphylla* (BRAPP) – etapa de crecimiento 12 o 13

Digitaria sanguinalis (DIGSA) – etapa de crecimiento 12 o 13

Eleusine indica (ELEIN) – etapa de crecimiento 12 o 13

Setaria faberi (SETFA) – etapa de crecimiento 12 o 13

20 *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) – etapa de crecimiento 12 o 13

Sorghum halepense (annual) (SORHA) - etapa de crecimiento 12 o 13

Panicum dichotomiflorum (PANDI) - etapa de crecimiento 12 o 13

Glycine max (GLXMA, soja) variedad cultivada “Nikko” – etapa de crecimiento: 1° trifoliado

25 *Glycine max* (GLXMA, soja) variedad cultivada de “TMG133” – que es una variedad cultivada de TMG133 de soja tolerante a glifosato Roundup Ready™ (típicamente disponible por Monsanto en Brasil) – etapa de crecimiento: 1° trifoliado.

Composiciones herbicidas evaluadas:

Casa compuesto de prueba se aplica con uno de los siguientes sistemas adyuvantes (todos los porcentajes son concentraciones finales en la mezcla de pulverización acuosa):

30 Sistema adyuvante 1: 0.5% v/v Adigor™*, 1.0% v/v AMS (sulfato de amonio) y 12.5% v/v IPA (alcohol isopropílico).

Sistema adyuvante 2: 0.5% v/v Adigor™* y 12.5% v/v IPA (alcohol isopropílico).

Sistema adyuvante 3: 0.5% v/v Hexamoll™ DINCH**, 1.0% v/v AMS (sulfato de amonio) y 12.5% v/v IPA (alcohol isopropílico).

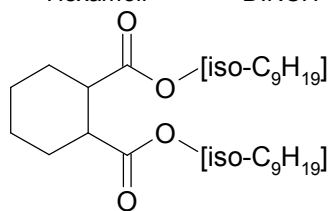
* AdigorTM (actualmente comercializado en muchos países por Syngenta) es un concentrado emulsionable que consiste en:

(i) alcoholes etoxilados, que incluyen típicamente alcoholes superiores etoxilados (por ejemplo, los etoxilatos de alcoholes, en donde los alcoholes están dentro del rango de C₁₂-C₂₂); y

5 (ii) una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados que típicamente incluye (por ejemplo, incluye 50% o más en peso de los hidrocarburos aromáticos pesados de) una mezcla de naftalenos, cada uno de los cuales se sustituye por uno o más alquilos, en donde los alquilos tienen en total 1-4 átomos de carbono por molécula de naftaleno (por ejemplo, Solvesso 200 NDTM); y

10 (iii) aproximadamente 47% p/p y/o aproximadamente 45% p/v (con respecto al concentrado emulsionable) de aceite de colza metilado (éster metílico de aceite de colza) (por ejemplo Agnique ME 18 RD-FTM), como un adyuvante.

** HexamollTM DINCHTM es éster di-isononílico de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico



(, No. de registro CAS 166412-78-8) y generalmente es comercializado por BASF. "Isononílico" en este contexto se cree significa una mezcla de dos o más isómeros ramificados de C₉H₁₉.

Método:

15 Se siembran semillas de las plantas de malezas, que típicamente incluyen, entre otras [*Brachiaria decumbens* (BRADC) o *Brachiaria platyphylla* (BRAPP)], *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Eleusine indica* (ELEIN), *Setaria faberi* (SETFA) en bandejas de semillas (cubetas) que contienen suelo franco arcilloso (pH 7.0, 2.2% materia orgánica, "Mezcla de cubeta A"); y se siembra semilla de soja en macetas que contienen el mismo suelo con 3 plántulas de soja por maceta. Las plantas se pulverizan con el herbicida de prueba cuando alcanzan las etapas de crecimiento

20 mencionadas anteriormente.

Las soluciones herbicidas de prueba se preparan mediante el mezclado de alícuotas apropiadas de las sustancias de prueba y el sistema de adyuvante indicado anteriormente *** en agua desionizada para proporcionar la concentración de tratamiento deseada.

25 La aplicación de herbicidas se realiza como una pulverización foliar, utilizando una rociadora de pista. Luego de la aplicación de herbicidas, las plantas se riegan dos veces por día durante la duración de la prueba.

Una evaluación visual del daño de herbicidas porcentual se realiza 7 y 14 días después de la aplicación de herbicidas (DDA) (o, en una minoría de casos, 7 y 15 DDA) y los resultados se registran como daño de herbicida visual porcentual, donde 0% = ningún daño a las plantas y 100% = planta totalmente destruida.

30 *** Sistema adyuvante = AdigorTM o Hexamoll DINCHTM a 0.5% v/v y 12.5% v/v IPA (alcohol isopropílico) y en la mayoría de los casos también 1.0% v/v AMS (sulfato de amonio); todos los porcentajes son concentraciones finales en la mezcla de pulverización acuosa.

Ejemplo biológico 3 - Actividad post-emergencia - Resultados a los 14 o 15 días después de la aplicación de herbicida

35 Los compuestos A-5, A-6, A-10, A-12, A-16, A-20, A-21, A-22, A-23 y A-25, que son compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la presente invención, y el compuesto B-1 se evaluaron en un método de prueba sustancialmente como se describió anteriormente.

40 Los compuesto A-5 y A-10 se evaluaron utilizando el sistema adyuvante 0.5% v/v AdigorTM + 12.5% v/v IPA. Los compuestos A-6, A-12, A-20, A-21, A-22, A-23, A-25 y B-1 se evaluaron utilizando el sistema adyuvante 0.5% v/v AdigorTM + 1.0% v/v AMS + 12.5% v/v IPA. El compuesto A-16 se evaluó utilizando el sistema adyuvante 0.5% v/v Hexamol DinchTM + 1.0% v/v AMS + 12.5% v/v IPA.

Los porcentajes de daño herbicida / control de planta a los 14 días después de la aplicación de herbicida (DDA) (o, en una minoría de casos, a los 15 DDA) para los compuestos evaluados y para algunas de las plantas evaluadas estuvieron en los siguientes rangos porcentuales.

45 *El control de Brachiaria decumbens* (BRADC) o *Brachiaria platyphylla* (BRAPP), ambas malezas herbáceas de clima cálido (estación cálida)

- A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-12, A-16, A-22 o A-23) mostraron un control porcentual de (fitotoxicidades porcentuales en) *Brachiaria decumbens* (BRADC) en el rango de 80% a 95% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 5 A los 14 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-5 o A-10) mostraron un control porcentual de *Brachiaria decumbens* (BRADC) en el rango de 65% a 75% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- A los 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-21 o B-1) mostraron un control porcentual de *Brachiaria decumbens* (BRADC) en el rango de 50% a 55% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 10 A los 14 DDA, el compuesto A-25 mostró un control porcentual de *Brachiaria decumbens* (BRADC) de 15% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- A los 14 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-6 o A-20) mostraron un control porcentual de *Brachiaria platyphylla* (BRAPP) en el rango de 95% a 100% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 15 **Control de *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), una maleza herbácea de clima cálido (estación cálida)**
- A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-5, A-6, A-10, A-12, A-16, A-21, A-22 o A-23) mostraron un control porcentual de (fitotoxicidades porcentuales en) *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) en el rango de 85% a 95% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 20 A los 14 DDA, el Compuesto A-20 mostró un control porcentual de *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) de 100% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- A los 15 DDA, el Compuesto B-1 mostró un control porcentual de *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) de 85% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- A los 14 DDA, el compuesto A-25 mostró un control porcentual de *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) de 60% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 25 **Control de *Eleusine indica* (ELEIN), una maleza herbácea de clima cálido (estación cálida)**
- A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-6, A-10, A-12, A-16, A-21, A-22, o A-23) mostraron un control porcentual de (fitotoxicidades porcentuales en) *Eleusine indica* (ELEIN) en el rango de 80% a 99%, cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 30 A los 14 DDA, el Compuesto A-5 mostró un control porcentual de *Eleusine indica* (ELEIN) de 45% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- A los 14 DDA, el Compuesto A-20 mostró un control porcentual de *Eleusine indica* (ELEIN) de 95% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- A los 15 DDA, el Compuesto B-1 mostró un control porcentual de *Eleusine indica* (ELEIN) de 20% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 35 **Control de *Setaria faberi* (SETFA), una maleza herbácea de clima cálido (estación cálida)**
- A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-5, A-6, A-10, A-12, A-16, A-21, A-22 o A-23) mostraron un control porcentual de (fitotoxicidades porcentuales en) *Setaria faberi* (SETFA) en el rango de 85% a 95% cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 40 A los 14 DDA, el Compuesto A-20 mostró un control porcentual de *Setaria faberi* (SETFA) de 98% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- A los 15 DDA, el Compuesto B-1 mostró un control porcentual de *Setaria faberi* (SETFA) de 50% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- A los 14 DDA, el compuesto A-25 mostró un control porcentual de *Setaria faberi* (SETFA) de 40% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.
- 45 **Control de *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), una maleza herbácea de clima cálido (estación cálida)**
- A los 14 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-5, A-10, A-12 o A-22) mostraron un control porcentual de *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) en el rango de 95% a 98% cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

A los 14 DDA, el compuesto A-25 mostró un control porcentual de *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) de 45% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

Control de *Sorghum halepense* (anual) (SORHA), una maleza herbácea de clima cálido (estación cálida)

- 5 A los 14 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-5, A-10, A-12, A-22 o A-25) mostraron un control porcentual de *Sorghum halepense* (anual) (SORHA) en el rango de 70% a 99% cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

Control de *Panicum dichotomiflorum* (PANDI), una maleza herbácea de clima cálido (estación cálida)

- 10 A los 14 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-5, A-10, A-12, A-22 o A-25) mostraron un control porcentual de *Panicum dichotomiflorum* (PANDI) en el rango de 85% a 99% cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

Fitotoxicidad en Glycine max (GLXMA, soja), variedad cultivada "Nikko"

A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-6, A-12, A-16, A-22 o A-25) mostraron fitotoxicidades porcentuales en *Glycine max* (GLXMA, soja), variedad cultivada "Nikko" en el rango de 0% a 30% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120g/ha.

- 15 A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-5, A-10, A-23 o B-1) mostraron fitotoxicidades porcentuales en *Glycine max* (GLXMA, soja), variedad cultivada "Nikko" en el rango de 50% a 70% cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 120g/ha.

- 20 A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-20 o A-21) mostraron fitotoxicidades porcentuales en *Glycine max* (GLXMA, soja), variedad cultivada "Nikko" de 85% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120g/ha.

Fitotoxicidad en Glycine max (GLXMA, soja), variedad cultivada "TMG133"

Glycine max (GLXMA, soja), variedad cultivada de "TMG133", es una variedad cultivada TMG133 de soja tolerante a glifosato Roundup ReadyTM y es típicamente comercializada por Monsanto en Brasil.

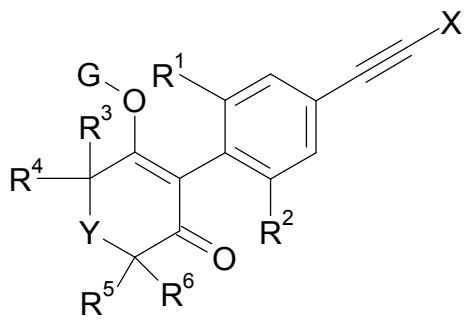
- 25 A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-6, A-12, A-16, A-22 o A-25) mostraron fitotoxicidades porcentuales en *Glycine max* (GLXMA, soja), variedad cultivada de "TMG133", en el rango de 5% a 40% cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 120g/ha.

A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-5, A-10, A-23 o B-1) mostraron fitotoxicidades porcentuales en *Glycine max* (GLXMA, soja), variedad cultivada de "TMG133", en el rango de 50% a 65% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120g/ha.

- 30 A los 14 o 15 DDA, ciertos compuestos de prueba (Compuesto A-20 o A-21) mostraron fitotoxicidades porcentuales en *Glycine max* (GLXMA, soja) variedad cultivada de "TMG133", de 85% cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120g/ha.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- 5 X es metilo o cloro;
 R¹ es metilo o cloro;
 R² es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂-alcoxiC₁-C₃- o fluoroalcoxiC₁-alcoxiC₁-C₃-; y
- 10 R³, R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquiloC₁-C₅, alquenoC₂-C₄, alquinoC₂-C₄, fluoroalquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃sulfinilalquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃sulfonylalquiloC₁-C₃; cicloalquiloC₃-C₄; o un heterociclilo insustituido de 4, 5 o 6 miembros monocíclico que tiene un heteroátomo en el anillo seleccionado independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno y unido a un átomo de carbono en el anillo dentro del heterociclilo;
- 15 siempre que no más de uno de R³, R⁴, R⁵ y R⁶ sea alquenoC₂-C₄, alquinoC₂-C₄, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfinilalquilo, alquilsulfonylalquilo, cicloalquilo o heterociclilo;
- o R³ y R⁴ tomados juntos son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}- y R⁵ y R⁶ son tal como se definen en la presente, o R⁵ y R⁶ tomados juntos son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}- y R³ y R⁴ son tal como se definen en la presente;
- en donde X¹ es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₂), N(alcoxiC₁-C₂), C(H)(alquiloC₁-C₂), C(alquiloC₁-C₂)₂ o C(H)(alcoxiC₁-C₂);
- 20 n1 es 2, 3, 4 o 5; y
 n2 y n3 son independientemente 1, 2 o 3 siempre que n2 + n3 sea 2, 3 o 4;
 o R⁴ y R⁵ tomados juntos son -(CH₂)_{n4}- o -(CH₂)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH₂)_{n6}- o -C(R^{7c})=C(R^{7d})-;
- en donde R^{7a} es alquiloC₁-C₂ o alcoxiC₁-C₂; y R^{7b} es hidrógeno o alquiloC₁-C₂ siempre que R^{7b} sea hidrógeno cuando R^{7a} sea alcoxiC₁-C₂;
- 25 n4 es 1, 2 o 3; y
 n5 y n6 son independientemente 0, 1 o 2 siempre que n5 + n6 sea 0, 1 o 2;
 y R^{7c} y R^{7d} son independientemente hidrógeno o alquiloC₁-C₂; e
 Y es O, S, S(O), S(O)₂, N(alquiloC₁-C₂), N(alcoxiC₁-C₂), C(O), CR⁸R⁹ o -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-; y
 R⁸ y R⁹ son, independientemente entre sí:
- 30 hidrógeno, alquiloC₁-C₆, C₂-C₄ alquenoC₂-C₄, alquinoC₂-C₄, fluoroalquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃sulfinilalquiloC₁-C₃ o alquilC₁-C₃sulfonylalquiloC₁-C₃;
- cicloalquiloC₃-C₆ o cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por uno o dos sustituyentes que son independientemente alquiloC₁-C₃ o fluoroalquiloC₁-C₂; y en el cual un resto CH₂ del anillo de un cicloalquiloC₄-C₆ está opcionalmente reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂);
- 35 cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por un sustituyente que es alcoxiC₁-C₃ y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente que es alquiloC₁-C₂;

cicloalqueniloC₅-C₆ o cicloalqueniloC₅-C₆ sustituido por uno o dos sustituyentes alquiloC₁-C₃;

5 cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- o cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- sustituido por uno o dos sustituyentes en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ o fluoroalquiloC₁-C₂; y en el cual un resto CH₂ del anillo de un cicloalquilC₄-C₆alquiloC₁-C₂- está opcionalmente reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₂), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂);

cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- sustituido por un sustituyente en el anillo que es alcoxiC₁-C₃ y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente en el anillo que es alquiloC₁-C₂; o

10 Het o Het-CH₂-, en donde Het es un heteroarilo, unido a un carbono en el anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes de carbono en el anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquiloC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)-, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenoC₂-C₃, alquinoC₂-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₂, halógeno, ciano o nitro, siempre que cualquier halógeno que no sea flúor, alcoxi o fluoroalcoxi no esté sustituido en cualquier carbono en el anillo unido directamente a un nitrógeno en el anillo del heteroarilo; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno en el anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquiloC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂-;

20 siempre que no más de uno de R⁸ y R⁹ sea un cicloalquilo opcionalmente sustituido; un cicloalquilo opcionalmente sustituido en el cual un resto CH₂ del anillo se ha reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂); un cicloalquenilo opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo opcionalmente sustituido en el cual un resto CH₂ del anillo se ha reemplazado por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂] o N(alcoxiC₁-C₂); o Het o Het-CH₂-;

o R⁸ es hidrógeno o alquiloC₁-C₂ y R⁹ es alcoxiC₁-C₂;

25 o R⁸ y R⁹ tomados juntos son -(CH₂)_{n7}- o -(CH₂)_{n8}-X²-(CH₂)_{n9}-;

en donde X² es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluoroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂], N(alcoxiC₁-C₂), C(H)(alquiloC₁-C₃), C(alquiloC₁-C₂)₂ o C(H)(alcoxiC₁-C₃);

n7 es 2, 3, 4, 5 o 6; y

n8 y n9 son independientemente 0, 1, 2 o 3 siempre que n8 + n9 sea 2, 3, 4 o 5; y

30 R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son independientemente entre sí hidrógeno o alquiloC₁-C₄ siempre que no más de uno de R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ sea alquiloC₃-C₄; y

y en donde:

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

35 G es -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g, -CH₂-X^f-R^h; o fenil-CH₂-o fenil-CH(alquiloC₁-C₂)- (en cada uno de los cuales el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro), o heteroaril-CH₂-o heteroaril-CH(alquiloC₁-C₂)- (en cada uno de los cuales el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro), o fenil-C(O)-CH₂- (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro); o alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH₂-, alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH=CH-, alquen-1-ilC₂-C₇-CH₂-, alquen-1-ilC₂-C₇-CH(alquiloC₁-C₂)-, fluoroalquen-1-ilC₂-C₄-CH₂-, alquin-1-ilC₂-C₇-CH₂- o alquin-1-ilC₂-C₇-CH(alquiloC₁-C₂)-;

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

45 R^a es H, alquiloC₁-C₂₁, alquenoC₂-C₂₁, alquinoC₂-C₁₈, fluoroalquiloC₁-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅alquilo(C₁-C₅), alquenoC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinoC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfonilalquilo(C₁-C₅), alquilidenoC₂-C₈aminoxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilaminoalquilo(C₁-C₅), N-(alquilC₁-C₅)carbonil-N-(alquilC₁-C₅)aminoalquilo(C₁-C₅), trialquilC₃-C₆sililalquilo(C₁-C₅), fenilalquilo(C₁-C₅) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfino, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroarilalquilo(C₁-C₅) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfino, alquilC₁-

C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquilC₃-C₇amino, di(cicloalquilC₃-C₇)amino, cicloalcoxiC₃-C₇, alcoxiC₁-C₁₀, fluoroalcoxiC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅amino o di(alquilC₁-C₄)amino;

R^f y R^g son cada uno independientemente entre sí alquiloC₁-C₁₀, alquenoC₂-C₁₀, alquinoC₂-C₁₀, alcoxiC₁-C₁₀, fluoroalquiloC₁-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅alquilo(C₁-C₅), alquenoC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinoC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅tioalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfonilalquilo(C₁-C₅), alquilidenoC₂-C₈aminoxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilaminoalquilo(C₁-C₅), *N*-(alquilC₁-C₅)carbonil-*N*-alquil(C₂-C₅)aminoalquilo, trialquilC₃-C₆sililalquilo(C₁-C₅), fenilalquilo(C₁-C₅) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfonilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroarilalquilo(C₁-C₅) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfonilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoroalquenoC₂-C₅, cicloalquiloC₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; fenilamino o fenilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; difenilamino o difenilamino sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o cicloalquilC₃-C₇amino, di(cicloalquilC₃-C₇)amino, cicloalcoxiC₃-C₇, fluoroalcoxiC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅amino o di(alquilC₁-C₄)amino; o benciloxi o fenoxi, en donde los grupos bencilo y fenilo están a su vez opcionalmente sustituidos por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y

R^h es alquiloC₁-C₁₀, alquenoC₃-C₁₀, alquinoC₃-C₁₀, fluoroalquiloC₁-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₂-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅alquilo(C₁-C₅), alquenoC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinoC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅tioalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfonilalquilo(C₁-C₅), alquilidenoC₂-C₈aminoxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), alcoxiC₁-C₅carbonilalquilo(C₁-C₅), aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminocarbonilalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅carbonilaminoalquilo(C₁-C₅), *N*-(alquilC₁-C₅)carbonil-*N*-(alquilC₁-C₅)aminoalquilo(C₁-C₅), trialquilC₃-C₆sililalquilo(C₁-C₅), fenilalquilo(C₁-C₅) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfonilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fenoxialquilo(C₁-C₅) (en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfonilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroarilalquilo(C₁-C₅) (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfonilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), C₃-fluoroalquenoC₂-C₅, cicloalquiloC₃-C₈; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o fenil-C(O)-; o fenil-C(O)- en donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro;

en donde "heteroarilo" significa un sistema de anillos aromático que contiene al menos un heteroátomo en el anillo y consiste en un anillo simple o dos anillos fusionados;

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

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

3. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde X es metilo.

4. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1, 2 o 3, en donde R¹ es cloro.

5. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R² es metilo o metoxi.

6. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5, en donde:

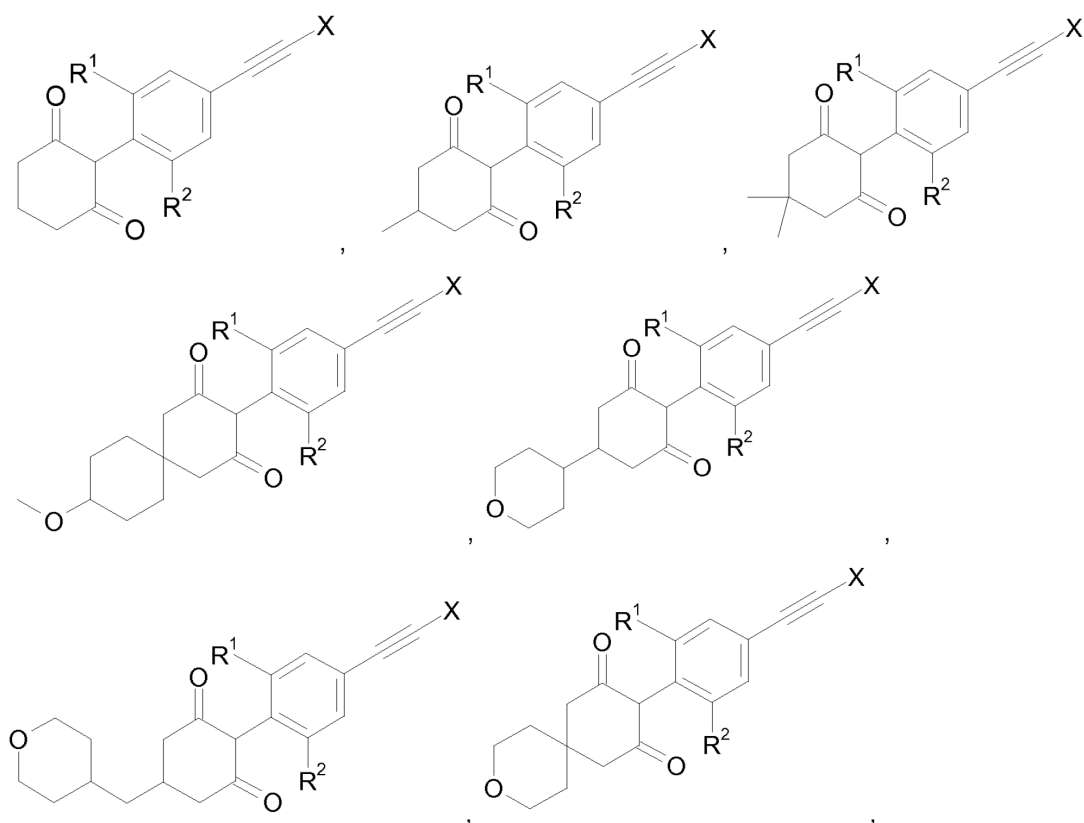
R¹ es cloro y R² es metoxi.

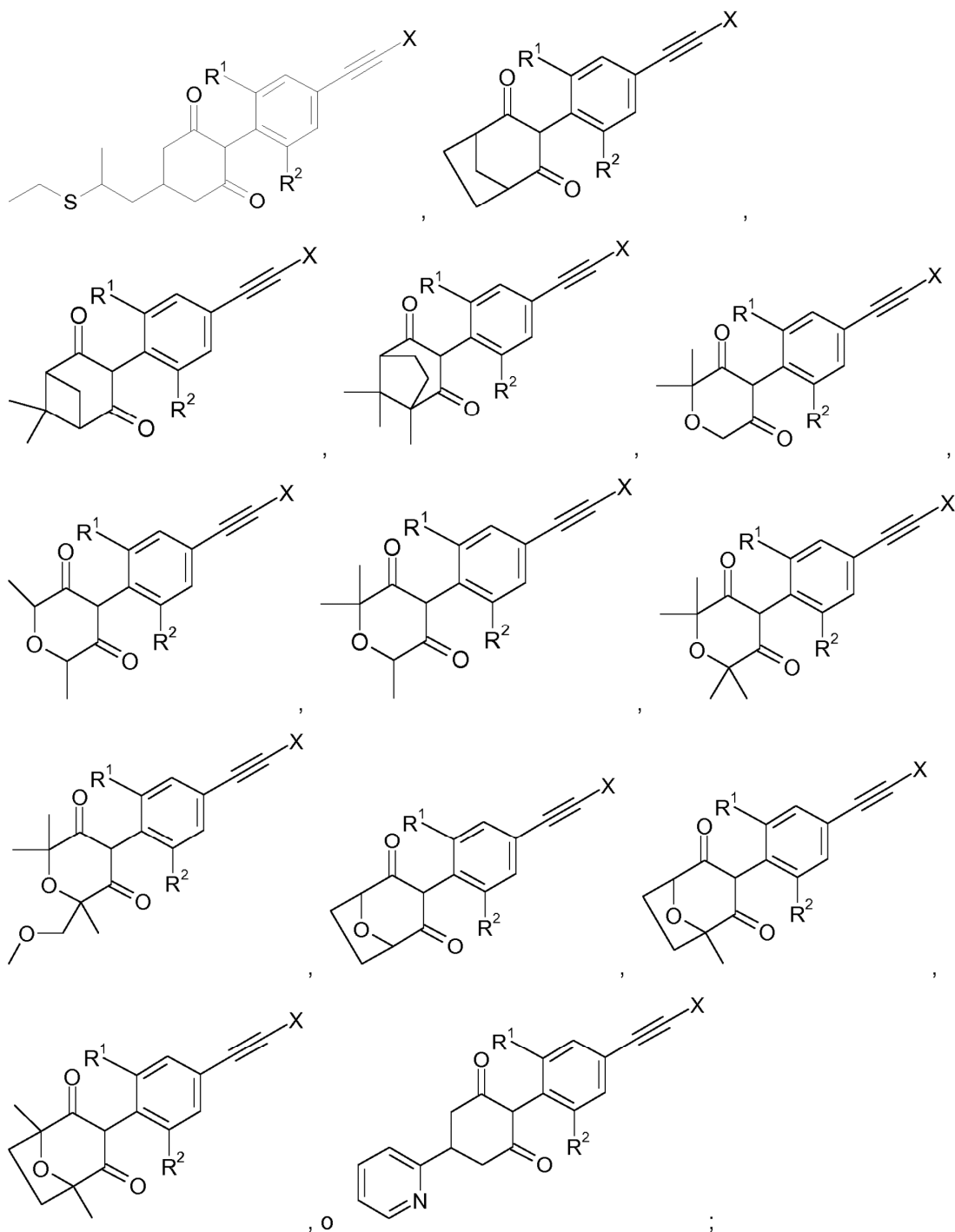
7. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde R³, R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquiloC₁-C₂;

o R⁴ y R⁵ tomados juntos son -(CH₂)_{n4} - en donde n4 es 2 o 3.

5 8. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde Y es CR⁸R⁹.

9. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de uno de los siguientes tipos, descritos e ilustrados a continuación, opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo:





en donde:

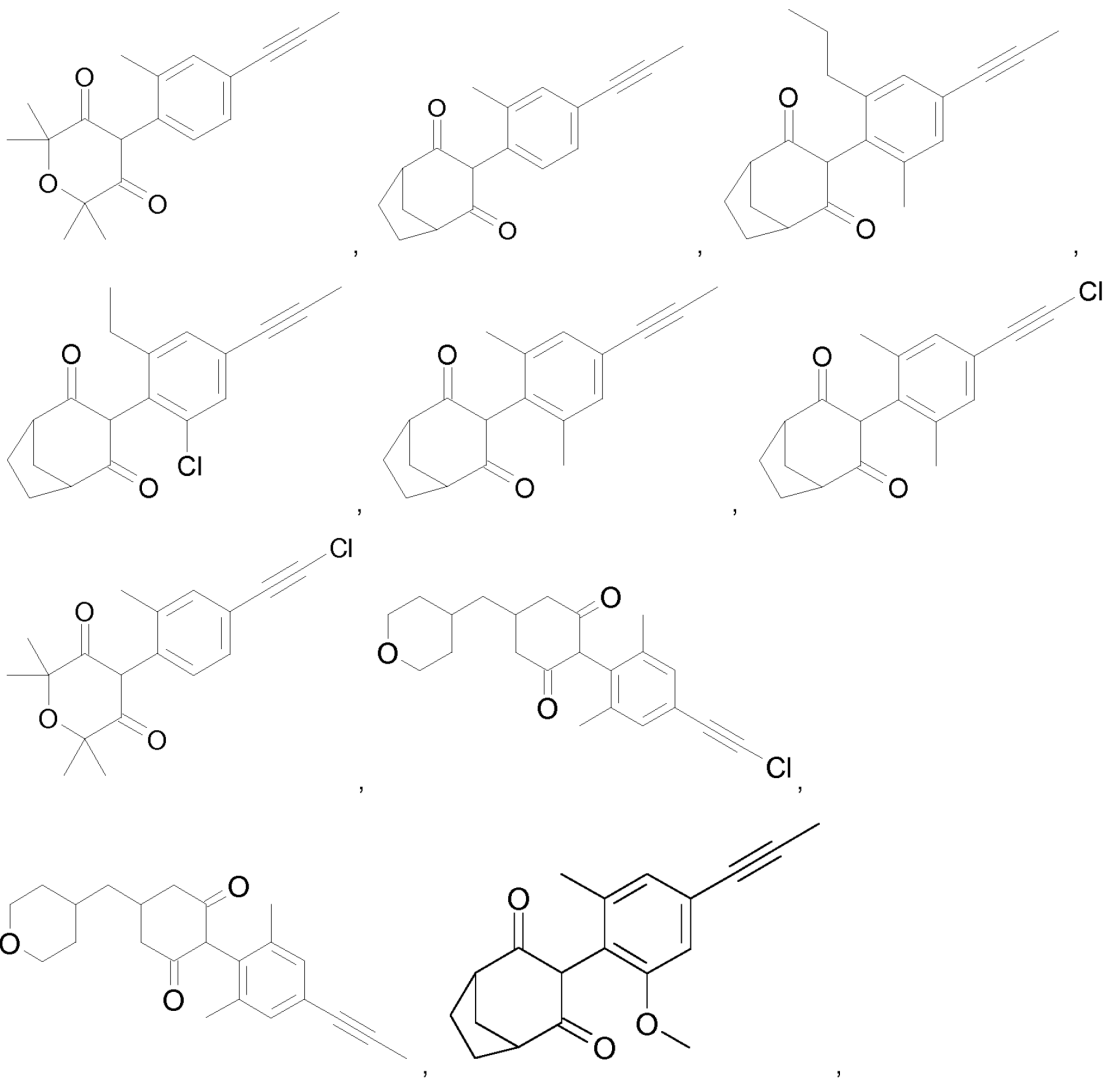
R¹ es metilo, X es metilo y R² es hidrógeno, metilo, cloro, metoxi, etinilo, etilo, vinilo, 2-metoxietoxi o etoxi; o

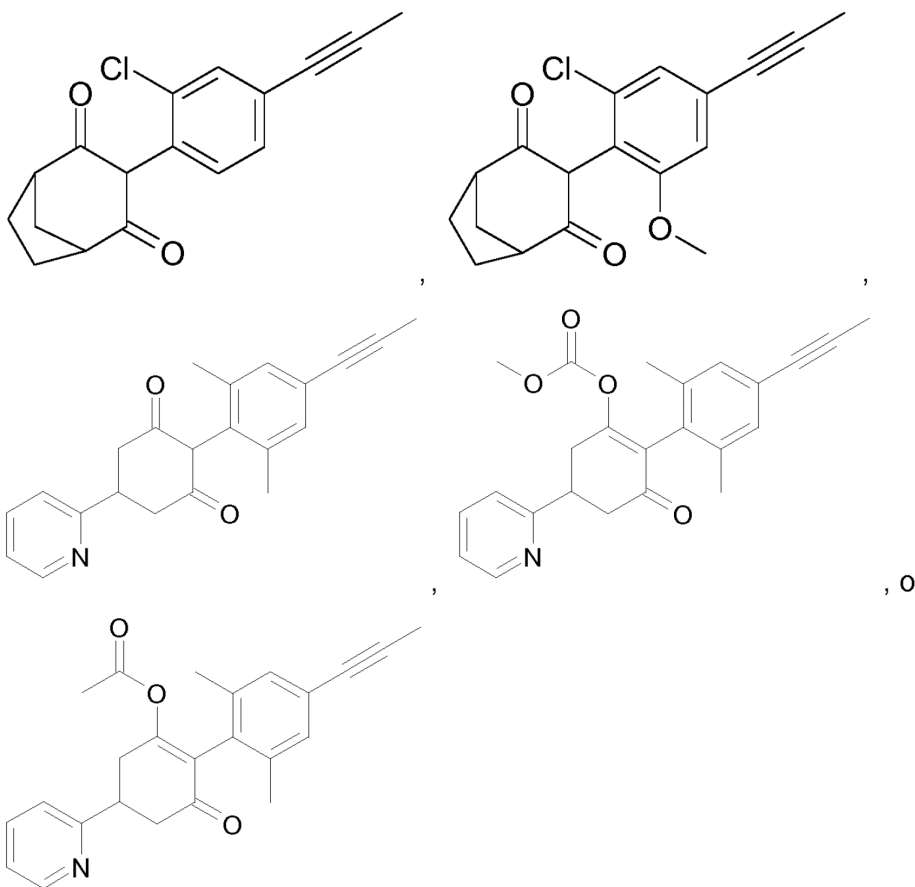
R¹ es cloro, X es metilo y R² es hidrógeno, cloro, metoxi, etinilo, etilo, vinilo, 2-metoxietoxi o etoxi; o

5 R¹ es metilo, X es cloro y R² es hidrógeno, metilo, cloro, metoxi, etinilo, etilo, vinilo, 2-metoxietoxi o etoxi; o

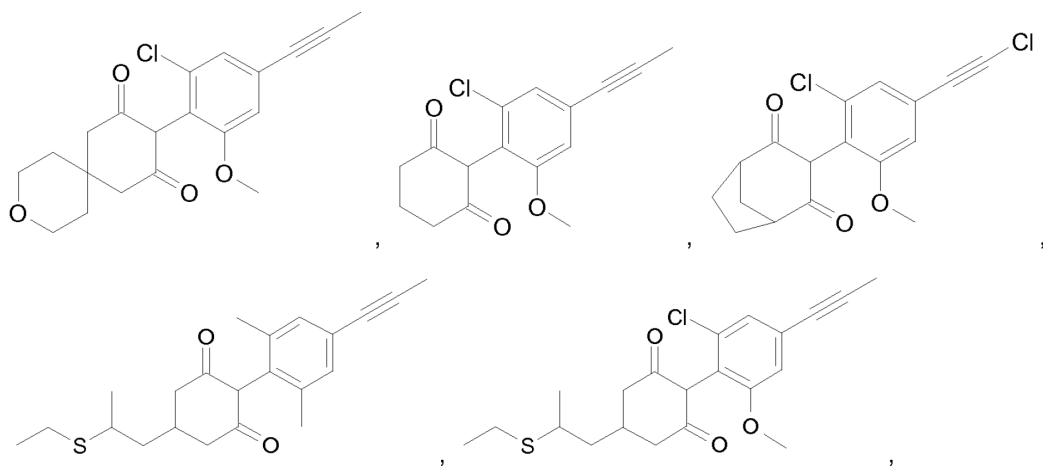
R¹ es cloro, X es cloro y R² es hidrógeno, cloro, metoxi, etinilo, etilo, vinilo, 2-metoxietoxi o etoxi.

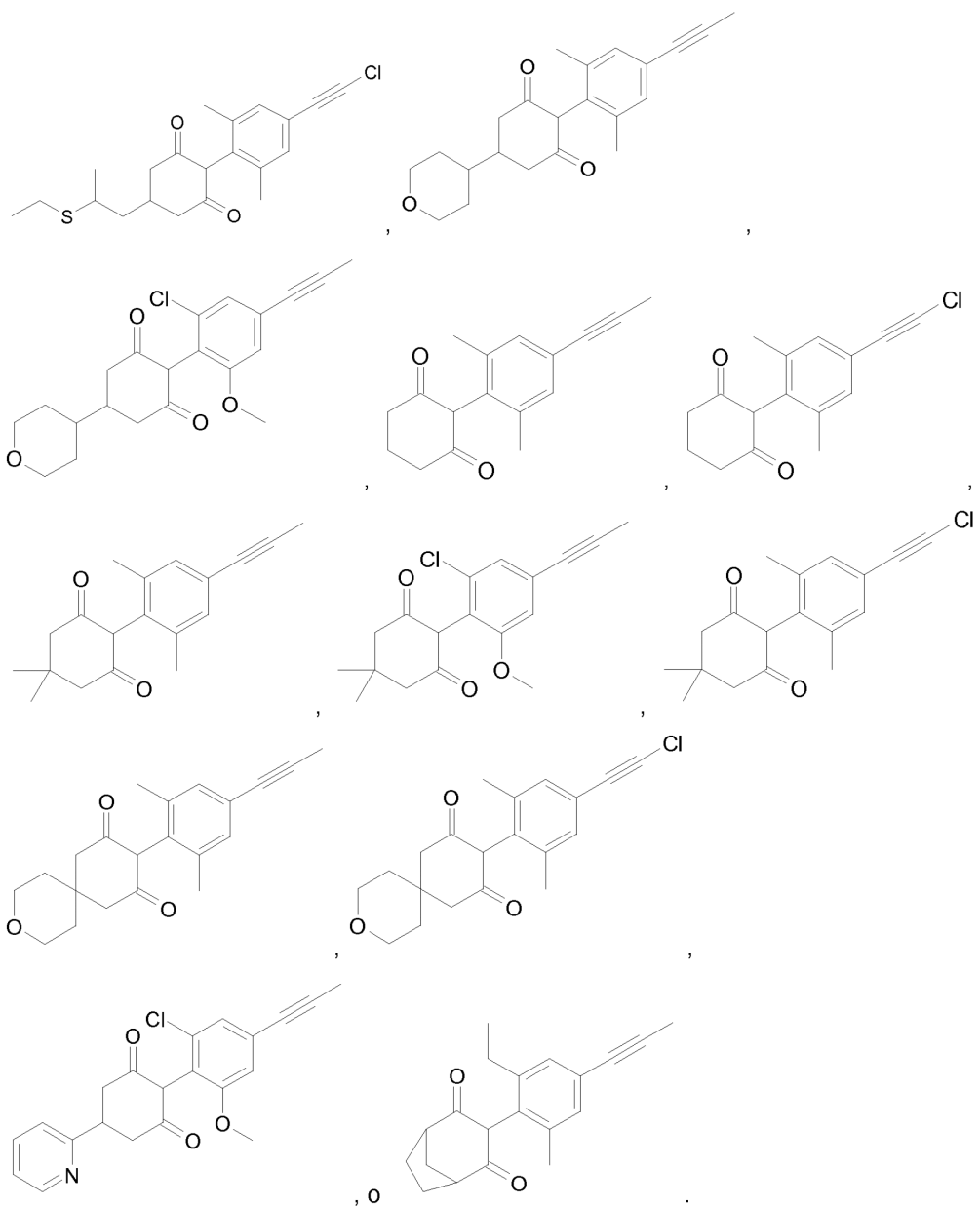
10. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1 que es el compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14 o A-15, como se ilustra a continuación, opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo:





11. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1 que es el compuesto A-20, A-22, A-25, A-27, A-28, A-30, A-31, A-32, A-33, A-34, A-35, A-36, A-37, A-38, A-39, A-40 o A-41, como se ilustra a continuación, opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo:





12. Una composición herbicida que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

5 13. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende uno o más herbicidas adicionales y/o un protector.

14. Un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I), tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, o una composición herbicida que comprende dicho compuesto, a las plantas o al locus de las mismas.