

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 119**

51 Int. Cl.:

A01N 43/16	(2006.01)
A01N 43/18	(2006.01)
A01N 43/40	(2006.01)
C07D 307/42	(2006.01)
C07C 323/22	(2006.01)
C07D 309/32	(2006.01)
A01N 35/06	(2006.01)
C07D 311/96	(2006.01)
C07D 493/08	(2006.01)
C07C 49/753	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2014 PCT/EP2014/061206**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191534**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2014 E 14727003 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3004043**

54 Título: **Compuestos de diona cíclicos (alquil-fenil)-sustituídos activos como herbicidas y derivados de los mismos**

30 Prioridad:

30.05.2013 GB 201309679
23.12.2013 GB 201322855

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BLACK, JANICE;
SCUTT, JAMES, NICHOLAS;
WHALLEY, LOUISA y
WILLETS, NIGEL, JAMES

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 666 119 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 cíclicos (alquil-fenil)-sustituídos activos como herbicidas y derivados de los mismos

La presente invención se refiere a compuestos de diona cíclicos (alquil-fenil)-sustituídos activos como herbicidas, en particular compuestos de pirandiona, tiopirandiona, piperidindiona, ciclopentanodiona, ciclohexanodiona, ciclohexanotrióna o cicloheptanodiona, y derivados de los mismos (por ejemplo, derivados de los mismos de tautómeros de enol cetona y/o derivados de los mismos fusionados y/o bicíclicos, según corresponda), a composiciones herbicidas que comprenden dichos compuestos, y a su uso para el control de malezas tales como malezas gramíneas monocotiledóneas, especialmente en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento indeseado de las plantas.

El documento WO 01/17972 A2 (Syngenta Participations AG) desvela carbociclos o heterociclos sustituidos con (4-metil-fenilo) (tales como sustituidos con 4-metil-2,6-dietil-fenilo), en particular dionas carbocíclicas o heterocíclicas, adecuadas para su uso como herbicidas.

El documento WO 03/013249 A1 (Bayer AG) y su equivalente US 2005/0054535 A1 desvelan composiciones herbicidas selectivas que comprenden (a) un cetoenol cíclico sustituido con (fenilo sustituido) y (b) un compuesto que mejora la compatibilidad de las plantas de cultivo, en particular cloquintocet-mexilo o mefenpir-dietilo. En los documentos WO 03/013249 A1 y US 2005/0054535 A1, el cetoenol cíclico (cuyo tautómero es una diona cíclica) puede en particular ser una 3-(fenil sustituido)-pirrolidin-2,4-diona, una 3-(fenil sustituido)-tetrahidrofurano-2,4-diona, un derivado de 3-(fenil sustituido)-piran-2,4-diona, una 2-(fenil sustituido)-ciclopentano-1,3-diona, o una 2-(fenil sustituido)-ciclohexano-1,3-diona, y otros, o un derivado (por ejemplo derivado de éster o carbonato) de estos cetoenoles cíclicos / dionas cíclicas.

El documento WO 2007/068427 A2 (Bayer CropScience AG) y su equivalente el documento US 2009/0227563 A1 desvelan una composición que comprende (a) un cetoenol cíclico sustituido con (fenilo sustituido) como herbicida, y (b) una sal de amonio y/o fosfonio para reforzar la actividad. En los documentos WO 2007/068427 A2 y US 2009/0227563 A1, el cetoenol cíclico (cuyo tautómero es una diona cíclica) puede ser en particular una 3-(fenil sustituido)-pirrolidin-2,4-diona, una 3-(fenil sustituido)-tetrahidrofurano-2,4-diona, un derivado de 3-(fenil sustituido)-piran-2,4-diona, una 2-(fenil sustituido)-ciclopentano-1,3-diona, o una 2-(fenil sustituido)-ciclohexano-1,3-diona, una 4-(fenil sustituido)-pirazolidin-3,5-diona, y otros, o un derivado (por ejemplo, éster o derivado de carbonato) de estos cetoenoles cíclicos / dionas cíclicas.

Los documentos WO 2008/071405 A1 y 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 aril-sustituido o por un fenilo heteroaril-sustituido.

Los documentos WO 2010/081755 A1 y 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.

El documento WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG) desvela compuestos de 2-(fenil sustituido)-ciclohexano-1,3-diona y derivados, que contienen un sustituyente $R^8-X-(CR^6R^7)_n$ (en el que X es O, S, S(O) o S(O)₂), que pueden, por ejemplo, ser un espirociclo que contiene heteroátomos X, en la posición 5 de la ciclohexano-1,3-diona, y que tienen propiedades herbicidas. El documento WO 2010/081689 A2 (Bayer CropScience AG) desvela el uso de compuestos de 2-(fenil sustituido)-5-[$R^6-X-(CR^6R^7)_n$]-ciclohexano-1,3-diona o derivados (es decir, compuestos sustancialmente como se desvelan en el documento WO 2008/110308) como insecticidas y/o acaricidas y/o fungicidas.

El documento WO 2008/110307 A1 (Syngenta Participations AG) desvela compuestos de 2-(fenil sustituido)-5-(heterocicliil unido a carbono)-ciclohexano-1,3-diona y derivados, y su uso como herbicidas. El documento WO 2010/081687 A1 (Bayer CropScience AG) desvela el uso de compuestos de 2-(fenil sustituido)-5-(heterocicliil unido a carbono)-ciclohexano-1,3-diona o derivados (es decir, compuestos sustancialmente como se desvela en el documento WO 2008/110307) como insecticidas y/o acaricidas y/o fungicidas.

El documento WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited) desvela compuestos de 2-(fenil sustituido)-ciclohexano-1,3-diona y derivados, que contienen un sustituyente de $Q-CR^6R^7$ en la posición 5 de la ciclohexano-1,3-diona (en la que Q es un heterociclo saturado o monoinsaturado), y que tienen propiedades herbicidas.

Los documentos WO 2008/145336 A1 y A8 (Syngenta Limited) desvelan compuestos de 1,3-diona bicíclicos sustituidos con fenilo herbicidamente activos (unidos por carbono, por ejemplo, unidos por alcanodiilo), tales como 3-(fenil sustituido)-bicyclo[3.2.1]octano-2,4-dionas.

Los compuestos de ciclopentano-1,3-diona sustituidos en la posición 2 con fenilo sustituido y que tienen actividad herbicida se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2010/000773 A1, WO 2010/069834 A1, WO 2010/089210 A1, WO 2010/102848 A1 y WO 2011/007146 A1 (todos de Syngenta Limited et al.); y en, por

ejemplo, el documento WO 01/74770 (Bayer AG). Por ejemplo, el documento WO 2010/000773 A1 (Syngenta Limited) desvela compuestos de 5-(heterociclicilalquil)-3-hidroxi-2-fenilciclopent-2-en-1-ona y ciertos derivados de la misma como herbicidas. El documento WO 2011/073060 A2 (Syngenta Participations AG) desvela un método de combate y control de insectos, ácaros, nematodos o moluscos que comprende aplicar un compuesto del documento WO 2010/000773.

Los documentos WO 2008/145336 A1 y A8 (Syngenta Limited) divulgan compuestos de 1,3-diona bicíclicos fenilo-sustituídos (con puente de carbono), tales como 3-(fenilo sustituido)-biciclo[3.2.1]octano-2,4-dionas.

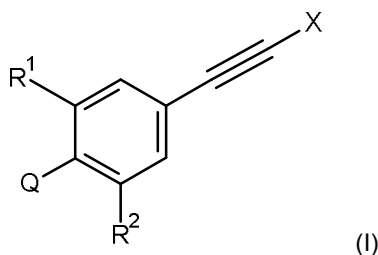
Asimismo, por ejemplo, el documento WO 2010/069834 A1 (Syngenta Limited) divulga ciclopentano-1,3-dionas que tienen sustituyentes heteroarilmetil- y 2-(fenilo sustituido) en el anillo de ciclopentano y derivados de los mismos que contienen grupos protectores; estos compuestos se divulgan como compuestos que tienen propiedades herbicidas. Derivados de ciclopentanodiona bicíclicos fusionados y con puente de oxígeno, específicamente 10-oxatriciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-dionas y derivados, que son sustituidos por fenilo sustituido y que tienen actividad herbicida, se divulgan en los documentos WO 2009/019005 A2 y WO 2009/019015 A1 (ambos Syngenta Limited). Derivados de biciclooctano-1,3-diona fenilo-sustituido fusionados, y su uso como plaguicidas y/o herbicidas, se divulgan en el documento WO 2010/040460 A2 (Bayer Cropscience AG).

La solicitud PCT PCT/EP2012/074118, en trámite junto con la presente, 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 espiroheterocíclicos sustituidos, que tienen un grupo principal alquilfenilo, tienen propiedades herbicidas.

La solicitud PCT PCT/EP2012/074172, en trámite junto con la presente, 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 bicíclicos fusionados y/o 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 en la posición 2 por (específicamente) metilo o cloro, 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 gramíneas y/o cuando se utilizan post-emergencia.

Se han encontrado ahora algunos compuestos de 1,3-diona cíclicos (en donde un carbono del anillo carbonilo se define por encontrarse en la posición 1 del ciclo/anillo) y derivados (por ejemplo, fusionados como derivados bicíclicos fusionados, y/o derivados espirocíclicos) de los mismos, que son sustituidos en la posición 2 de la 1,3-diona cíclica por un fenilo que en sí mismo está sustituido en la posición 4 por (específicamente) prop-1-inilo o cloroetilino y en la posición 2 por (específicamente) flúor o bromo, y derivados del tautómero de entol cetona de dichas 1,3-dionas cíclicas, que tienen actividad herbicida y/o propiedades inhibitorias del crecimiento de las plantas, especialmente en el control de malezas gramíneas monocotiledóneas y/o cuando se utilizan post-emergencia, que están comprendidas por la presente invención.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que dionas cíclicas de la fórmula general (I)



en donde:

X es metilo o cloro (preferiblemente metilo);

R¹ es flúor o bromo (preferiblemente flúor);

R² es etinilo, alcoxiC₁-C₃-, haloalcoxiC₁-C₃- o alcoxiC₁-C₃-alcoxiC₁-C₃- (preferiblemente -O-R^{2A}, en donde R^{2A} es metilo, etilo, trifluorometilo, difluorometilo, trifluoroetilo o -CH₂CH₂OCH₃; más preferiblemente -O-R^{2A}, en donde R^{2A} es metilo, etilo, trifluorometilo o difluorometilo); y

Q es un piran-3,5-dion-4-ilo, un tiopiran-3,5-dion-4-ilo, un piperidin-3,5-dion-4-ilo, un ciclopentano-1,3-dion-2-ilo, un ciclohexano-1,3,5-trion-2-ilo, un ciclohexano-1,3-dion-2-ilo, o un cicloheptano-1,3-dion-2-ilo, o un derivado de los mismos (por ejemplo uno condensado tal como derivado bicíclico condensado, y/o un derivado espirocíclico, y/o un

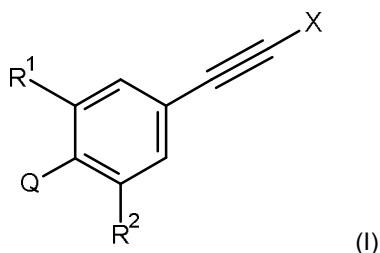
derivado de tautómero de enol-cetona del mismo), en la que Q se define además en el presente documento, son novedosas;

5 y que los compuestos ejemplificados A8, A9, A10 y A16 (y también A14 para las malas hierbas SETFA y ZEAMX) dentro de esta fórmula (I) y desvelados en el presente documento parecen ser potentes herbicidas post-emergencia cuando se usan contra malas hierbas monocotiledóneas gramíneas (en particular gramíneas de clima templado), cuando se aplican a aproximadamente 250 g/ha post-emergencia (por ejemplo, como se muestra en los Ejemplos biológicos 1 y 2 más adelante).

10 Por tanto, los resultados en el Ejemplo biológico 1A más adelante parecen mostrar que el compuesto A14, dentro de la presente fórmula (I), que tiene un resto de 2-fluoro-6-metoxi-4-(**prop-1-inil**)-fenilo unido a la posición 2 de una ciclohexano-1,3-diona espirocíclica que contiene oxígeno, es un herbicida más potente contra las malas hierbas monocotiledóneas gramíneas ALOMY (*Alopecurus myosuroides*) y ZEAMX (*Zea mays*, maíz, por ejemplo maíz voluntario), y quizás también SETFA (*Setaria faberi*), que el compuesto B2 que tiene un resto de 2-fluoro-6-metoxi-4-**etinil**-fenilo unido a la posición 2 de la misma ciclohexano-1,3-diona espirocíclica que contiene oxígeno, cuando se aplica post-emergencia a 250 g/ha en las condiciones establecidas en el Ejemplo biológico 1A.

15 También, el compuesto ejemplificado A8, en la presente fórmula (I) por ejemplo cuando se aplican a 30 g/ha post-emergencia, parecen exhibir una fitotoxicidad baja o razonablemente baja contra ciertos cultivos dicotiledóneos, en particular soja y/o remolacha (por ejemplo, ver el Ejemplo Biológico 2 más adelante en la presente); ver también Ejemplo Biológico 3 para la baja fitotoxicidad del compuesto A8, en soja. Finalmente, el compuestos A8 en la presente fórmula (I) parecen exhibir una fitotoxicidad media o razonablemente baja contra el trigo en relación con su (generalmente más alta) actividad herbicida (fitotoxicidad) contra malezas gramíneas monocotiledóneas de clima cálido, por ejemplo cuando se aplican post-emergencia (por ejemplo, ver el Ejemplo Biológico 2 más adelante en la presente).

De esta forma, en un primer aspecto de la invención, se proporciona un compuesto de fórmula (I):



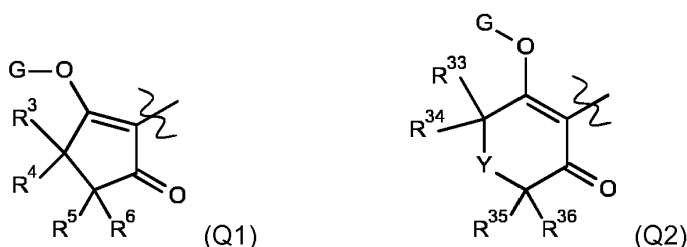
25 en donde:

X es metilo o cloro;

R¹ es flúor o bromo;

R² es etinilo, alcoxiC₁-C₃-, haloalcoxiC₁-C₃- (en particular fluoroalcoxiC₁-C₃-) o alcoxiC₁-C₃-alcoxiC₁-C₃-;

y Q es un grupo de fórmula Q1 o Q2:



30 en donde en Q1:

R³, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₅ (por ejemplo alquilo C₁-C₄, por ejemplo alquilo C₁-C₂), alquenilo C₂-C₄ (por ejemplo alquenil C₂-C₃-CH₂-, por ejemplo, etenil-CH₂-), alquinilo C₂-C₄ (por

ejemplo alquinil C₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etinil-CH₂-), fluoroalquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃; y R⁶ es hidrógeno; alquilo C₁-C₅ (en particular alquilo C₁-C₄, por ejemplo, alquilo C₁-C₂); alquenoil C₂-C₄ (en particular alquenoil C₂-C₃-CH₂-, por ejemplo, etenil-CH₂-); alquinilo C₂-C₄ (preferentemente alquinil C₂-C₃-CH₂-, más preferentemente etinil-CH₂-); R^{6AA}C≡C-CH₂-; fluoroalquilo C₁-C₂; alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃; alquilitio C₁-C₃-alquilo C₁-C₃; alquil C₁-C₃-sulfinalquilo C₁-C₃; alquil C₁-C₃-sulfonilalquilo C₁-C₃; cicloalquilo C₃-C₄ (en particular ciclopropilo); o un heterociclilo monocíclico de 4, 5 o 6 miembros (en particular 4 o 5) sin sustituir que tiene un heteroátomo de anillo independientemente seleccionado de oxígeno, azufre y nitrógeno, y unido en un átomo de carbono del anillo dentro del heterociclilo (preferentemente tetrahidrofuranilo tal como tetrahidrofuran-3-ilo, o tetrahidropiranilo tal como tetrahidropiran-4-ilo);

o R⁶ es T-(CH₂)_m-CH(R⁷)-, en la que m es 0 o 1 (preferentemente m es 0), y o bien R⁷ es hidrógeno o bien R⁷ y R⁵ juntos son un enlace, y T es un heterociclilo opcionalmente sustituido como se define más adelante;

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

o R⁶ es cicloalquil C₃-C₆-alquil C₁-C₂- (en particular cicloalquil C₃-C₆-metil-); o es cicloalquil C₄-C₆-alquil C₁-C₂- (en particular cicloalquil C₄-C₆-metil-) sustituido, en un átomo de carbono del anillo de cicloalquilo que no es el átomo de carbono del anillo unido al resto -alquilo C₁-C₂ y que no está unido directamente al átomo de carbono del anillo unido al resto -alquil C₁-C₂-, con uno o dos sustituyentes de anillo que independientemente son: =N-O-R¹⁰, oxo (=O), alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₂, 2-(alcoxi C₁-C₃)-etoxi, cicloalquiloxi C₃-C₅, (cicloalquil C₃-C₅)metoxi, alquenoil C₂-C₃-CH₂-oxi, alquilo C₁-C₃ o fluoroalquilo C₁-C₂; o benciloxi en el que el anillo de fenilo está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes que son independientemente alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E}, S(O)R^{6E}, S(O)₂R^{6E}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxilo, alquenoil C₂-C₃, -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquinilo C₂-C₃, -C≡C-R^{6AA}, alcoxi C₁-C₃, fluoroalcoxi C₁-C₂, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro;

o R⁶ es bencilo opcionalmente sustituido en su anillo de fenilo con uno o dos sustituyentes que independientemente son: alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E}, S(O)R^{6E}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxilo, alquenoil C₂-C₃, -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquinilo C₂-C₃, -C≡C-R^{6AA}, alcoxi C₁-C₃, fluoroalcoxi C₁-C₂, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro, o R³ y R⁴ tomados conjuntamente son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}- y R⁵ y R⁶ son como se definen en el presente documento (por ejemplo, anteriormente en este documento),

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

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

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

Het es un heteroarilo, unido en un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2, más preferentemente 1) sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E}, S(O)R^{6E}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxilo, alquenoil C₂-C₃, -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquinilo C₂-C₃, -C≡C-R^{6AA}, alcoxi C₁-C₃, fluoroalcoxi C₁-C₂, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro; y/o, en el caso de un anillo de heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo con un sustituyente alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)- o alquilo C₁-C₂-S(O)₂-;

en la que:

R^{6AA} es fluoroalquilo C₁ (preferentemente trifluorometilo), flúor, cloro o bromo; y

R^{6BB}, R^{6C1} y R^{6C2} independientemente son hidrógeno, metilo, fluoroalquilo C₁ (preferentemente trifluorometilo), flúor o cloro; a condición de que R^{6BB}, R^{6C1} y R^{6C2} contengan en total no más de un átomo de carbono, y R^{6BB}, R^{6C1} y R^{6C2} comprendan en total no más de un cloro; y siempre que -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}) no sea alquenoil C₂-C₃; y R^{6E} sea alquilo C₁-C₃ (preferentemente alquilo C₁-C₂ tal como metilo), fluoroalquilo C₁ (preferentemente trifluorometilo), o -N(R^{6H})(R^{6J});

R^{6F} es -C(O)-alquilo C_1-C_2 (preferentemente -C(O)-metilo), -C(O)-fluoroalquilo C_1 (preferentemente -C(O)-trifluorometilo), -S(O)₂-alquilo C_1-C_2 (preferentemente -S(O)₂-metilo), -S(O)₂-fluoroalquilo C_1 (preferentemente -S(O)₂-trifluorometilo), alquilo C_1-C_2 (preferentemente metilo), o fluoroalquilo C_1 (preferentemente trifluorometilo);

R^{6G} y R^{6J} son independientemente hidrógeno, metilo o fluoroalquilo C_1 (preferentemente trifluorometilo); y

5 R^{6H} es hidrógeno, alquilo C_1-C_2 (preferentemente metilo), o fluoroalquilo C_1 (preferentemente trifluorometilo);

10 y en la que R^9 es alquilo C_1-C_4 (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo), alqueno C_2-C_4 unido en un átomo de carbono que participa en el doble enlace C=C (por ejemplo, Me₂C=CH-), fluoroalquilo C_1-C_2 (por ejemplo, CF₃ o CHF₂CF₂-), alcoxi C_1-C_2 -metil- (por ejemplo, metoximetil-), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo, metoxi), ciclopropilo, furanilo (por ejemplo, furan-2-ilo o furan-3-ilo), morfolin-4-ilo, isoxazol-3-ilo, 5-metil-isoxazol-3-ilo, pirazol-5-ilo, 3-metilpirazol-5-ilo, 1-metilpirazol-5-ilo, 1,3-dimetilpirazol-5-ilo; o fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 sustituyentes que son independientemente metilo, etilo, fluoroalquilo C_1 , metoxi, fluoroalcoxi C_1 , flúor, cloro, S-alquilo C_1-C_3 (preferentemente SMe), S(O)alquilo C_1-C_3 (preferentemente S(O)Me) o S(O)₂alquilo C_1-C_3 (preferentemente S(O)₂Me);

15 en la que R^{10} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 (por ejemplo, metilo), fluoroalquilo C_1-C_2 , 2-(alcoxi C_1-C_3)-etilo, cicloalquilo C_3-C_5 o (cicloalquil C_3-C_5)metilo;

en la que X^1 es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C_1-C_3), N(alcoxi C_1-C_3), C(H)(alquilo C_1-C_2), C(alquilo C_1-C_2)₂, C(H)(alcoxi C_1-C_3) o C(Me)(alcoxi C_1-C_2); y

n_1 es 2, 3, 4 o 5 (por ejemplo, 3, 4 o 5); y n_2 y n_3 son independientemente 1, 2 o 3 a condición de que $n_2 + n_3$ sea 2, 3 o 4;

20 en la que: R^{11} y R^{18} son ambos hidrógeno, o R^{11} y R^{18} se toman conjuntamente y forman un puente -O- o -alqueno C_1-C_2 ; y

R^{12} y R^{17} son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 ; R^{13} , R^{14} y R^{15} son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 , a condición de que uno, dos o todos de R^{13} , R^{14} y R^{15} sean hidrógeno; y

25 R^{16} es hidrógeno; alquilo C_1-C_3 ; alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 ; fenilo opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2) de, independientemente, que son alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alquil C_1-C_3 -C(O)-, fluoroalquil C_1-C_2 -C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E} , S(O) R^{6E} , -S(O)₂- R^{6E} , -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxilo, alqueno C_2-C_3 , -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquino C_2-C_3 , -C≡C- R^{6AA} , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_2 , ciclopropilo, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro; o un heteroarilo de 5 miembros o de 6 miembros, unido en un carbono del anillo y opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2) sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alquil C_1-C_3 -C(O)-, fluoroalquil C_1-C_2 -C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E} , S(O) R^{6E} , -S(O)₂- R^{6E} , -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxilo, alqueno C_2-C_3 , -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquino C_2-C_3 , -C≡C- R^{6AA} , alcoxi C_1-C_3 , fluoroalcoxi C_1-C_2 , ciclopropilo, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro;

35 y en la que:

R^{19} y R^{22} son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 ; y R^{20} y R^{21} son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 ;

o R^{20} y R^{21} tomados conjuntamente son oxo (=O), =N-O- R^{10} , o =CH₂;

40 o R^{20} y R^{21} , junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un heterociclilo saturado de 5, 6 o 7 (en particular 5 o 6) miembros, en la que el heterociclilo tiene dos heteroátomos de anillo que son independientemente oxígeno o azufre y que no están directamente unidos entre sí, y en la que el heterociclilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (por ejemplo, 1 o 2) sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C_1-C_2 (por ejemplo, metilo); y en la que en Q2:

45 R^{33} , R^{34} , R^{35} y R^{36} , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C_1-C_5 (en particular alquilo C_1-C_4 , por ejemplo alquil C_1-C_2), alqueno C_2-C_4 (en particular alqueno C_2-C_3 -CH₂-, por ejemplo etenil-CH₂-), alquino C_2-C_4 (en particular alquino C_2-C_3 -CH₂-, por ejemplo etinil-CH₂-), fluoroalquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_3 -alquilo C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 -alquilo C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 -sulfonilalquilo C_1-C_3 , alquil C_1-C_3 -sulfonilalquilo C_1-C_3 ; cicloalquilo C_3-C_4 (en particular ciclopropilo); o un heterociclilo monocíclico de 4, 5 o 6 (por ejemplo 4 o 5) miembros insustituido que tiene un heteroátomo del anillo que se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno, estando dicho heterociclilo unido a un átomo de carbono del anillo dentro del heterociclilo (en particular tetrahidrofuranilo tal como tetrahidrofurano-3-ilo, o tetrahidropiranilo tal como tetrahidropirano-4-ilo);

50 siempre que no más de uno (en particular ninguno) de R^{33} , R^{34} , R^{35} y R^{36} sea alqueno, alquino, alcoxialquilo, alquiloalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfonilalquilo, cicloalquilo o heterociclilo; y

o R^{33} y R^{34} tomados conjuntamente son $-(CH_2)_{n31}-$ o $-(CH_2)_{n32}-X^{31}-(CH_2)_{n33}-$ y R^{35} y R^{36} son como se definen en el presente documento (por ejemplo, anteriormente en este documento), o R^{35} y R^{36} tomados conjuntamente son $-(CH_2)_{n31}-$ o $-(CH_2)_{n32}-X^{31}-(CH_2)_{n33}-$ y R^{33} y R^{34} son como se definen en el presente documento (por ejemplo, anteriormente en este documento);

5 en la que X^{31} es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C₁-C₂), N(alcoxi C₁-C₂-), C(H)(alquilo C₁-C₂), C(alquilo C₁-C₂)₂ o C(H)(alcoxi C₁-C₂-);

$n31$ es 2, 3, 4 o 5 (en particular 4 o 5); y

$n32$ y $n33$ son independientemente 1, 2 o 3, a condición de que $n32 + n33$ sea 2, 3 o 4 (en particular 3 o 4);

o R^{34} y R^{35} tomados conjuntamente son $-C(R^{37c})=C(R^{37d})-$;

10 en la que R^{37c} y R^{37d} son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂; y

Y es O, S, S(O), S(O)₂, N(alquilC₁-C₂), N(alcoxiC₁-C₂), C(O), CR³⁸R³⁹ o -CR³¹⁰R³¹¹CR³¹²R³¹³-; y

R^{38} y R^{39} son, independientemente entre sí: hidrógeno, alquiloC₁-C₆ (en particular alquiloC₁-C₄, por ejemplo alquilC₁-C₂), alquenoC₂-C₄ (en particular alquenoC₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etenilo-CH₂-), alquinoC₂-C₄ (en particular alquinoC₂-C₃-CH₂-, por ejemplo etinilo-CH₂-), fluoroalquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃, alquilC₁-C₃sulfinalquiloC₁-C₃ o alquilC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃; cicloalquiloC₃-C₆ o cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por uno o dos sustituyentes que independientemente son alquiloC₁-C₃ (en particular metilo o etilo) o fluoroalquiloC₁-C₂; y en donde un resto CH₂ del anillo de un cicloalquiloC₄-C₆ se reemplaza opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) 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); 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); cicloalquenoC₅-C₆ o cicloalquenoC₅-C₆ sustituido por uno o dos sustituyentes alquiloC₁-C₃ (en particular metilo); cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- (en particular cicloalquilC₃-C₆metil-) o cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- (en particular cicloalquilC₃-C₆metil-) sustituido por uno o dos sustituyentes del anillo que independientemente son alquiloC₁-C₃ o fluoroalquiloC₁-C₂; y en donde un resto CH₂ del anillo de un cicloalquilC₄-C₆alquiloC₁-C₂- (en particular cicloalquilC₄-C₆metil-) se reemplaza opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) 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 del anillo que es alcoxiC₁-C₃ (en particular alcoxiC₁-C₂) y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente del anillo que es alquiloC₁-C₂ (en particular metilo); o HetA o HetA-CH₂-,

30 en donde HetA es un heteroarilo, unido a un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes del carbono del anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E}, S(O)R^{6E}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxilo, alquenoC₂-C₃, -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquinoC₂-C₃, -C≡C-R^{6AA}, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₂, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂;

40 siempre que no más de uno de R^{38} y R^{39} sea un cicloalquilo opcionalmente sustituido; un cicloalquilo opcionalmente sustituido en donde un resto CH₂ del anillo ha sido 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 cicloalqueno opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo- opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo- opcionalmente sustituido en donde un resto CH₂ del anillo ha sido 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); o HetA o HetA-CH₂;

o R^{38} es hidrógeno o alquiloC₁-C₂ (en particular H o Me) y R^{39} es alcoxiC₁-C₂ (en particular metoxi);

o R^{38} y R^{39} tomados juntos son $-(CH_2)_{n37}-$ o $-(CH_2)_{n38}-X^{32}-(CH_2)_{n39}-$;

50 en donde X^{32} 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);

$n37$ es 2, 3, 4, 5 o 6 (en particular 4 o 5); y

$n38$ y $n39$ son independientemente 0, 1, 2 o 3 siempre que $n38 + n39$ sea 2, 3, 4 o 5 (en particular 3 o 4); y

R^{310} , R^{311} , R^{312} y R^{313} son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 (en particular alquil C_1 - C_2) siempre que no más de uno de R^{310} , R^{311} , R^{312} y R^{313} sea alquilo C_3 - C_4 ;

y en donde:

5 R^{6AA} , R^{6BB} , R^{6C1} , R^{6C2} , R^{6E} , R^{6F} , R^{6G} , R^{6H} y R^{6J} son como se definen anteriormente en este documento para cuando Q es Q1; y

y en donde en Q1 o Q2:

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

10 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 (alquil C_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 nitro), o heteroarilo- CH_2 - o heteroaril- CH (alquil C_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 nitro), 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 nitro); o alcoxi C_1 - C_6 - $C(O)-CH_2$ -, alcoxi C_1 - C_6 - $C(O)-CH=CH$ -, alquen-1-ilo- C_2 - C_7 - CH_2 -, alquen-1-il- C_2 - C_7 - CH (alquilo C_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 (alquilo C_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

20 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 oxi alquilo(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 nitro), 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 nitro), 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 nitro; 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 nitro;

35 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 nitro), 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 nitro), fluoroalquenilo C_3 - 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 nitro; 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 nitro; y

50 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), 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_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 nitro), heteroarilalquilo(C_1 - C_5) (en donde el heteroarilo

alquilC₁-C₅sulfinilalquilo(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*-alquil(C₁-C₅)carbonil-*N*-alquil(C₁-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), 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-C₃sulfinilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fluoroalquenoC₃-C₅, cicloalquiloC₃-C₆; fenilo o fenilo 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; 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;

y en donde "heteroarilo" significa un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo anular y que consiste en un anillo simple o dos anillos fusionados;

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

En las definiciones de los sustituyentes de los compuestos de la fórmula I, cada resto alquilo solo o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alquiltio, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, o dialquilaminocarbonilo, y otros) puede 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, por ejemplo, pueden ser grupos alquilo C₁-C₆ (excepto en donde ya se haya definido más acotadamente), pero son preferiblemente alquiloC₁-C₄ o grupos alquilo C₁-C₃ (excepto en donde ya se haya definido más acotadamente), y, más preferiblemente, son grupos alquiloC₁-C₂ tal como metilo.

Los restos alqueno y alquino pueden estar en forma de cadenas rectas o ramificadas, y los restos alqueno, cuando sea apropiado, pueden tener la configuración (*E*) o (*Z*). Los alqueno o alquino son típicamente alquenoC₂-C₃ o alquinoC₂-C₃ tal como vinilo, alilo, etinilo, propargilo o prop-1-ino. Restos alqueno y alquino 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 alquino).

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

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 fluoroalcoxiC₁-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 anular aromático que contiene al menos un heteroátomo anular y consiste en un anillo simple o dos anillos fusionados. Preferiblemente, anillos heteroarilo simples contendrán 1, 2 o 3 heteroátomos del anillo y/o sistemas heteroarilo bicíclicos contendrán 1, 2, 3 o 4 heteroátomos del anillo, cada uno de los cuales se selecciona preferiblemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Típicamente, un "heteroarilo" es furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1, 2, 3-triazolilo, 1, 2, 4-triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1, 2, 4-oxadiazolilo, 1, 3, 4-oxadiazolilo, 1, 2, 5-oxadiazolilo, 1, 2, 3-tiadiazolilo, 1, 2, 4-tiadiazolilo, 1, 3, 4-tiadiazolilo, 1, 2, 5-tiadiazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1, 2, 3-triazinilo, 1, 2, 4-triazinilo, 1, 3, 5-triazinilo, benzofurilo, benzisofurilo, benzotienilo, benzisotienilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, benzisotiazolilo, benzoxazolilo, benzisoxazolilo, benzimidazolilo, 2, 1,3-benzoxadiazolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, naftiridinilo, benzotriazinilo, purinilo, pteridinilo o indolizínilo; opcionalmente presente, cuando sea 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 lo contrario, significa un anillo orgánico monocíclico de 4, 5, 6 o 7 (en particular 5, 6 o 7) miembros o un sistema anular orgánico bicíclico fusionado de 8, 9, 10 u 11 (en particular 8, 9 o 10), que está totalmente saturado y que tiene uno o dos

(preferiblemente uno) heteroátomos del anillo que se seleccionan independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno. Cuando el heterociclilo tiene dos heteroátomos del anillo, preferiblemente, los dos heteroátomos del anillo están separados por al menos dos átomos de carbono del anillo. Preferiblemente, el heterociclilo está unido a un átomo de carbono del anillo dentro del heterociclilo. En particular, el heterociclilo puede ser tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranoilo, 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), tetrahidropiranoilo (por ejemplo tetrahidropirano-2-ilo, tetrahidropirano-3-ilo o particularmente tetrahidropirano-4-ilo), morfolinilo, pirrolidinilo (por ejemplo pirrolidin-2-ilo o particularmente pirrolidin-3-ilo), piperidinilo (por ejemplo piperidin-2-ilo, piperidin-3-ilo o particularmente piperidin-4-ilo) o piperazinilo. En una realización particular, el heterociclilo, cuando está opcionalmente sustituido, está opcionalmente sustituido por 1 o 2 (por ejemplo 1) sustituyentes del carbono del anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ (por ejemplo alquiloC₁-C₂), fluoroalquiloC₁-C₂ u oxo (=O), y/o está opcionalmente sustituido por un sustituyente alquiloC₁-C₃ (por ejemplo alquiloC₁-C₂), fluoroalquiloC₁-C₂ o alcoxiC₁-C₃ (por ejemplo alquiloC₁-C₂ o fluoroalquiloC₁-C₂) en un nitrógeno del anillo si está presente, y/o está opcionalmente sustituido por uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre del anillo si está presente.

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

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

Entre los formadores de sales de metal, metal alcalino y metal alcalinotérreo de transición, debe mencionarse especialmente los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio y preferiblemente los hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de sodio y potasio.

Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sal de amonio incluyen amoníaco, así como también alquiloC₁-C₁₈aminas, hidroxialquiloC₁-C₄aminas y alcoxialquiloC₂-C₄aminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de butilamina, *n*-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etilheptilamina, hexilheptilamina, hexilheptilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, di-isopropilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, di-isoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, isopropanolamina, *N,N*-dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enilamina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, tri-isopropilamina, tri-*n*-butilamina, tri-isobutilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina o etoxietilamina; o aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina o azepina; o arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- o *p*-toluidinas, fenileno-diaminas, bencidinas, naftilaminas o *o*-, *m*- o *p*-cloroanilinas; pero especialmente trietilamina, isopropilamina o di-isopropilamina.

Bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sal corresponden, por ejemplo, a la fórmula [N(R^a R^b R_c R_d)]OH, en donde R^a, R^b, R_c y R_d son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o alquiloC₁-C₄. Bases de tetraalquilamonio adecuadas adicionales con otros aniones pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Bases de sulfonio terciarias preferidas adecuadas para la formación de sal corresponden, por ejemplo, a la fórmula [SR_eR_fR_g]OH, en donde R_e, R_f y R_g son cada uno independientemente de los otros alquilo C₁-C₄. Se prefiere especialmente hidróxido de trimetilsulfonio. Bases de sulfonio adecuadas pueden obtenerse a partir 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 aniónico.

Debe entenderse que en aquellos compuestos de fórmula I en donde G es un metal, amonio o sulfonio como se menciona anteriormente y como tal representa un catión, la carga negativa correspondiente se deslocaliza en gran medida en toda la unidad O-C=C-C=O.

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

Los grupos protectores (es decir, grupos salientes o removibles) dentro de G (por ejemplo, a modo no taxativo, el grupo protector donde G es -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b y otros) generalmente se seleccionan para permitir su eliminación, normalmente por 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) de la aplicación del compuesto de fórmula (I) al área tratada (por ejemplo, campo) o a las

plantas. Algunos ejemplos de estos procesos incluyen escisión enzimática u otra escisión en/sobre la planta (por ejemplo, escisión de restos éster, carbonato y/o tiocarbonato), hidrólisis química y/o fotólisis. Algunos compuestos que tienen dichos grupos G ocasionalmente ofrecen ciertas ventajas o diferentes propiedades técnicas, tales como una mejor y/o más consistente y/o diferente penetración de la cutícula de las plantas tratadas, mayor y/o diferente tolerancia (no fitotoxicidad) en 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 menores 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, Y, R¹, R², R^{2A}, R^{6AA}, R^{6BB}, R^{6C1}, R^{6C2}, R^{6D}, R^{6E}, R^{6F}, R^{6G}, R^{6H}, R^{6J}, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R³³, R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R^{37c}, R^{37d}, R³⁸, R³⁹, R³¹⁰, R³¹¹, R³¹², R³¹³, 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, T, V, Het, HetA, X¹, X³¹, X³², n1, n2, n3, n31, n32, n33, n37, n38, y/o n39, se describen más adelante (y/o generalmente en la presente) y pueden tomarse solos o junto con una o más de otras características preferidas, adecuadas y/o particulares en cualquier combinación o combinaciones del mismo. En este párrafo, "preferido" pretende abarcar más preferido, aun más preferido, particularmente o muy preferido y todos los términos similares. Con el fin de evitar dudas, características preferidas, adecuadas y/o particulares pueden combinarse junto con características preferidas, adecuadas y/o particulares con diferentes niveles de clasificación (por ejemplo, con diferentes niveles de preferencia).

En una realización particular de la invención, X es cloro. Sin embargo, en la presente invención, más preferiblemente, X es metilo.

En la presente invención, más preferiblemente, R¹ es flúor. En una realización preferible adicional de la invención, R¹ es bromo.

Por lo tanto, más preferiblemente, X es metilo y R¹ es flúor, para todos los aspectos y/o realizaciones de la invención. En una realización alternativa, también muy preferible, de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), X es metilo y R¹ es bromo.

Como se describe anteriormente, R² es etinilo, alcoxiC₁-C₃-, haloalcoxiC₁-C₃- (en particular fluoroalcoxiC₁-C₃-) o alcoxiC₁-C₃-alcoxiC₁-C₃-.

En una realización, R² es etinilo.

Preferiblemente, R² es -O-R^{2A}, en donde R^{2A} es alquiloC₁-C₃, haloalquiloC₁-C₃ (en particular fluoroalquilo C₁-C₃) o alcoxiC₁-C₃-alquilC₁-C₃-. Cuando R^{2A} es alquiloC₁-C₃ se prefiere que R^{2A} sea metilo o etilo. Cuando R^{2A} es haloalquiloC₁-C₃, se prefiere que R^{2A} sea fluoroalquiloC₁-C₃ (más preferiblemente fluoroalquiloC₁-C₂, aun más preferiblemente fluoroalquiloC₁). Cuando R^{2A} es haloalquiloC₁-C₃ o fluoroalquiloC₁-C₃, más específicamente, se prefiere especialmente que R^{2A} sea trifluorometilo, difluorometilo o trifluoroetilo (por ejemplo 2,2,2-trifluoroetil), más particularmente trifluorometilo o difluorometilo. Cuando R^{2A} es alcoxiC₁-C₃-alquilC₁-C₃-, se prefiere -CH₂CH₂OCH₃ (es decir 2-metoxietil-). En estas realizaciones preferidas, preferiblemente R¹ es flúor y/o X es metilo.

Por lo tanto, más preferiblemente, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es -O-R^{2A}, en donde R^{2A} es metilo, etilo, fluoroalquiloC₁-C₂ (en particular trifluorometilo, difluorometilo o trifluoroetilo tal como 2,2,2-trifluoroetilo) o -CH₂CH₂OCH₃ (es decir 2-metoxietil-). En esta realización más preferida, preferiblemente R¹ es flúor y/o X es metilo.

Aun más preferiblemente, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es -O-R^{2A}, en donde R^{2A} es metilo, etilo o fluoroalquiloC₁, en particular metilo, etilo, trifluorometilo o difluorometilo. En estas realizaciones aun más preferidas, preferiblemente R¹ es flúor y/o X es metilo.

Más preferiblemente, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es -O-R^{2A}, en donde R^{2A} es metilo. En esta realización más preferida, preferiblemente R¹ es flúor y/o X es metilo.

Por lo tanto, más preferiblemente, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, X es metilo, R¹ es flúor y R² es -O-R^{2A} en donde R^{2A} es metilo.

y/o realizaciones de la invención, G es hidrógeno; un metal agrícolamente aceptable (por ejemplo un metal agrícolamente aceptable alcalino o metal alcalinotérreo, por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio o calcio) o un grupo amonio o sulfonio agrícolamente aceptable; o G es -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -SO₂-R^e o -CH₂-X^f-R^h; en donde X^a, X^b, X^c, X^f, R^a, R^b, R^e y R^h son tal como se definen en la presente.

Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, G es hidrógeno; un metal agrícolamente aceptable (por ejemplo un metal agrícolamente aceptable alcalino o metal alcalinotérreo, por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio o calcio) o un grupo amonio o sulfonio 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.

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, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, X^a , X^b , X^c , X^d , X^e y/o X^f son oxígeno; y/o X^c es azufre.

5 Más preferiblemente, X^a , X^b , X^d , X^e y X^f son oxígeno; y X^c es oxígeno o azufre. Aun más preferiblemente, X^a , X^b , X^c , X^d , X^e y X^f son oxígeno.

10 Preferiblemente, R^a es alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6), alqueno C_2-C_6 (por ejemplo alqueno C_2-C_4), alquino C_2-C_6 (por ejemplo alquino C_2-C_4), cicloalquilo C_3-C_6 o alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 . De forma alternativa, preferiblemente, R^a es cicloalquil C_3-C_7 alquilo C_1 ; o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 (por ejemplo 1 o 2) de, independientemente, alquil C_1-C_3 (por ejemplo alquil C_1), fluoroalquilo C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo alcoxi C_1), fluoroalcoxi C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalcoxi C_1), halógeno (por ejemplo flúor, cloro o bromo), ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 (por ejemplo 1 o 2) de, independientemente, alquil C_1-C_3 (por ejemplo alquil C_1), fluoroalquilo C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo alcoxi C_1), fluoroalcoxi C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalcoxi C_1), halógeno (por ejemplo flúor, cloro o bromo) o ciano (en donde el heteroarilo preferiblemente consiste en un anillo simple).

15 Más preferiblemente, R^a es alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6), alqueno C_2-C_6 (por ejemplo alqueno C_2-C_4), alquino C_2-C_6 (por ejemplo alquino C_2-C_4), cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 , cicloalquil C_3-C_7 alquilo C_1 ; o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 (por ejemplo 1 o 2) de, independientemente, alquil C_1-C_3 (por ejemplo alquil C_1), fluoroalquilo C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo alcoxi C_1), fluoroalcoxi C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalcoxi C_1), halógeno (por ejemplo flúor, cloro o bromo), ciano o nitro.

20 Preferiblemente, R^b es alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6), alqueno $C_2-C_5-CH_2-$ (por ejemplo alqueno $C_2-C_3-CH_2-$), alqueno $C_2-C_4-CH(Me)-$ (por ejemplo alqueno $C_2-C_3-CH(Me)-$), alquino $C_2-C_5-CH_2-$ (por ejemplo alquino $C_2-C_3-CH_2-$), alquino $C_2-C_4-CH(Me)-$ (por ejemplo alquino $C_2-C_3-CH(Me)-$), cicloalquilo C_3-C_6 o alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 . De forma alternativa, preferiblemente, R^b es cicloalquil C_3-C_7 alquilo C_1 ; o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 (por ejemplo 1 o 2) de, independientemente, alquil C_1-C_3 (por ejemplo alquil C_1), fluoroalquilo C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo alcoxi C_1), fluoroalcoxi C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalcoxi C_1), halógeno (por ejemplo flúor, cloro o bromo), ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 (por ejemplo 1 o 2) de, independientemente, alquil C_1-C_3 (por ejemplo alquil C_1), fluoroalquilo C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo alcoxi C_1), fluoroalcoxi C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalcoxi C_1), halógeno (por ejemplo flúor, cloro o bromo) o ciano (en donde el heteroarilo preferiblemente consiste en un anillo simple).

25 Más preferiblemente, R^b es alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6), alqueno $C_2-C_5-CH_2-$ (por ejemplo alqueno $C_2-C_3-CH_2-$), alqueno $C_2-C_4-CH(Me)-$ (por ejemplo alqueno $C_2-C_3-CH(Me)-$), alquino $C_2-C_5-CH_2-$ (por ejemplo alquino $C_2-C_3-CH_2-$), alquino $C_2-C_4-CH(Me)-$ (por ejemplo alquino $C_2-C_3-CH(Me)-$), cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 , cicloalquil C_3-C_7 alquilo C_1 ; o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 (por ejemplo 1 o 2) de, independientemente, alquil C_1-C_3 (por ejemplo alquil C_1), fluoroalquilo C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo alcoxi C_1), fluoroalcoxi C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalcoxi C_1), halógeno (por ejemplo flúor, cloro o bromo), ciano o nitro.

30 Preferiblemente, R^e es alquil C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6 o alquil C_1-C_4), fluoroalquilo C_1-C_{10} (por ejemplo fluoroalquilo C_1-C_3); o fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 (por ejemplo 1 o 2) de, independientemente, alquil C_1-C_3 (por ejemplo alquil C_1), fluoroalquilo C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo alcoxi C_1), fluoroalcoxi C_1-C_3 (por ejemplo fluoroalcoxi C_1), halógeno (por ejemplo flúor, cloro o bromo), ciano o nitro.

35 Preferiblemente, R^h es alquil C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6 o alquil C_1-C_4), fluoroalquilo C_1-C_{10} (por ejemplo fluoroalquilo C_1-C_3) o alquil $C_1-C_6-C(O)-$ (por ejemplo alquil $C_1-C_4-C(O)-$). En particular, R^e es alquil C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6 o alquil C_1-C_4).

40 Cuando G es $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$, entonces preferiblemente X^a y X^b son oxígeno y X^c es oxígeno o azufre, R^a es alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6), alqueno C_2-C_6 (por ejemplo alqueno C_2-C_4), alquino C_2-C_6 (por ejemplo alquino C_2-C_4), cicloalquilo C_3-C_6 o alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 ; y R^b es alquilo C_1-C_{10} (por ejemplo alquil C_1-C_6), alqueno $C_2-C_5-CH_2-$ (por ejemplo alqueno $C_2-C_3-CH_2-$), alqueno $C_2-C_4-CH(Me)-$ (por ejemplo alqueno $C_2-C_3-CH(Me)-$), alquino $C_2-C_5-CH_2-$ (por ejemplo alquino $C_2-C_3-CH_2-$), alquino $C_2-C_4-CH(Me)-$ (por ejemplo alquino $C_2-C_3-CH(Me)-$), cicloalquilo C_3-C_6 o alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 .

45 En una realización particular adicional, G es hidrógeno o un metal alcalino o metal alcalinotérreo (por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio o calcio) agrícolamente aceptable o un grupo amonio o sulfonio agrícolamente aceptable. Más preferiblemente, G es hidrógeno o un metal alcalino o metal alcalinotérreo (por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio o calcio) agrícolamente aceptable. Más preferiblemente G es hidrógeno.

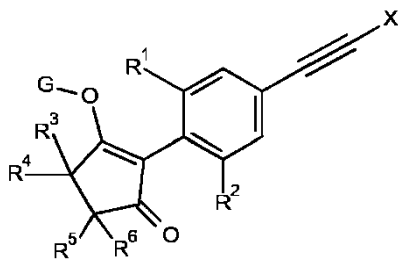
50 Particularmente preferentemente, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención,

Q es un grupo de fórmula Q1, o

Q es un grupo de fórmula Q2 e Y es O.

Lo más preferentemente, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, Q es un grupo de fórmula Q1.

Donde Q es un grupo de fórmula Q1 como se define en el presente documento, por ejemplo anteriormente en este documento, un compuesto de fórmula (I) tiene la estructura general (I-1):



(I-1).

Preferentemente, R³, R⁴ y/o R⁵, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₄ (por ejemplo, alquilo C₁-C₂), alquenilo C₂-C₃-CH₂- (por ejemplo, etenil-CH₂-), alquiniil C₂-C₃-CH₂- (por ejemplo, etinil-CH₂-), fluoroalquilo C₁-C₂ (por ejemplo, fluoroalquilo C₁) o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂;

o R³ y R⁴ tomados conjuntamente son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}X¹-(CH₂)_{n3}- y R⁵ y R⁶ son como se definen en el presente documento, o R⁵ y R⁶ tomados conjuntamente son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}X¹-(CH₂)_{n3}- y R³ y R⁴ son como se definen en el presente documento;

o R⁴ y R⁶ tomados conjuntamente son -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-,

o -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)- (preferentemente -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- o -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-).

Más preferentemente, R³, R⁴ y/o R⁵, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₂ (en particular hidrógeno);

o R³ y R⁴ tomados conjuntamente son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}X¹-(CH₂)_{n3}- y R⁵ y R⁶ son como se definen en el presente documento, o R⁵ y R⁶ tomados conjuntamente son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}X¹-(CH₂)_{n3}- y R³ y R⁴ son como se definen en el presente documento;

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

Todavía más preferentemente, R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno;

o R³ y R⁵ son hidrógeno, y R⁴ y R⁶ tomados conjuntamente son -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- o -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-.

Aún más preferentemente, R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno; o R³ y R⁵ son hidrógeno, y R⁴ y R⁶ tomados conjuntamente son -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- o -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-.

Lo más preferentemente, R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno.

Preferentemente, cuando R⁶ es bencilo opcionalmente sustituido en su anillo de fenilo con uno o dos sustituyentes, estos sustituyentes son independientemente:

ciano, -S(O)₂-R^{6E}, alcoxi C₁-C₃ (preferentemente alcoxi C₁-C₂- tal como metoxi), fluoroalcoxi C₁-C₂ (preferentemente fluoroalcoxi C₁), halógeno (preferentemente flúor o cloro), metilo o fluoroalquilo C₁, en el que R^{6E} es como se define en el presente documento.

Cuando R⁶ es bencilo opcionalmente sustituido, entonces, más preferentemente aún, R⁶ es bencilo sustituido en su anillo de fenilo con un primer sustituyente que es:

ciano; y opcionalmente sustituido en su anillo de fenilo con un segundo sustituyente independiente que es: ciano, -S(O)₂-R^{6E}, alcoxi C₁-C₂- (preferentemente metoxi), fluoroalcoxi C₁-C₂ (preferentemente fluoroalcoxi C₁), halógeno (preferentemente flúor o cloro), o metilo; en el que R^{6E} es metilo o trifluorometilo.

Cuando R⁶ es bencilo opcionalmente sustituido, entonces, incluso más preferentemente, R⁶ es bencilo sustituido en su anillo de fenilo con un primer sustituyente que es: ciano; y opcionalmente sustituido en su anillo de fenilo con un segundo sustituyente independiente que es:

ciano, $-\text{S}(\text{O})_2\text{-R}^{6\text{E}}$, metoxi, fluoroalcoxi C_1 , flúor, cloro, o metilo; en el que $\text{R}^{6\text{E}}$ es metilo o trifluorometilo.

Cuando R^6 es bencilo opcionalmente sustituido, entonces, todavía más preferentemente, R^6 es bencilo sustituido en su anillo de fenilo con un sustituyente que es ciano.

5 Preferentemente, R^6 es: hidrógeno; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ (por ejemplo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$); alqueno $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-CH}_2$ - (por ejemplo, etenil- CH_2 -); alquini $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-CH}_2$ - (preferentemente etenil- CH_2 -, que se llama alternativamente propargilo); fluoroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ (por ejemplo, fluoroalquilo C_1); alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$; alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$; alquil $\text{C}_1\text{-C}_2$ -sulfinilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$; alquil $\text{C}_1\text{-C}_2$ -sulfonilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$; ciclopropilo; o tetrahidrofurano (tal como tetrahidrofurano-3-ilo), o tetrahidropirano (tal como tetrahidropirano-4-ilo);

o R^6 es $\text{T-CH}(\text{R}^7)$ - (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

10 o R^6 es $\text{Het-CH}(\text{R}^8)$ - (en particular, R^8 puede ser hidrógeno);

o R^6 es cicloalquil $\text{C}_3\text{-C}_6$ -metil- (por ejemplo, ciclohexilmetil-); o es cicloalquil $\text{C}_4\text{-C}_6$ -metil- (por ejemplo, ciclohexilmetil-) sustituido, en un átomo de carbono del anillo de cicloalquilo que no es el átomo de carbono del anillo unido al resto -alquil $\text{C}_1\text{-C}_2$ - y que no está unido directamente al átomo de carbono del anillo unido al resto -alquil $\text{C}_1\text{-C}_2$ -, siendo un sustituyente de anillo = N-O-R^{10} , oxo (=O), alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi C_1 , ciclopropiloxi, (ciclopropil)metoxi o vinil- CH_2 -oxi, y opcionalmente con un segundo sustituyente de anillo que es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ (por ejemplo, metilo);

o R^3 y R^4 tomados conjuntamente son $-(\text{CH}_2)_{n1}$ - o $-(\text{CH}_2)_{n2}\text{-X}^1\text{-(CH}_2)_{n3}$ - y R^5 y R^6 son como se definen en el presente documento, o R^5 y R^6 tomados conjuntamente son $-(\text{CH}_2)_{n1}$ - o $-(\text{CH}_2)_{n2}\text{-X}^1\text{-(CH}_2)_{n3}$ - y R^3 y R^4 son como se definen en el presente documento;

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

Más preferentemente, R^6 es: hidrógeno; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ (en particular alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$); alquini $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-CH}_2$ - (preferentemente etenil- CH_2 -, que se llama alternativamente propargilo); o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ (en particular metoximetilo);

25 o R^6 es $\text{T-CH}(\text{R}^7)$ - (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

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

o R^6 está sustituido con ciclohexilmetilo, en la posición 4 del anillo de ciclohexilo (calculado con respecto al átomo de carbono del anillo unido al resto -metil-), o bien con un anillo sustituyente que es = N-O-R^{16} ; o con un primer sustituyente de anillo que es oxo (=O), alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, haloalcoxi C_1 , ciclopropiloxi, (ciclopropil)metoxi o vinil- CH_2 -oxi, y opcionalmente con un segundo sustituyente de anillo que es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ (en particular metilo);

o R^3 y R^4 tomados conjuntamente son $-(\text{CH}_2)_{n1}$ - o $-(\text{CH}_2)_{n2}\text{-X}^1\text{-(CH}_2)_{n3}$ - y R^5 y R^6 son como se definen en el presente documento, o R^5 y R^6 tomados conjuntamente son $-(\text{CH}_2)_{n1}$ - o $-(\text{CH}_2)_{n2}\text{-X}^1\text{-(CH}_2)_{n3}$ - y R^3 y R^4 son como se definen en el presente documento;

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

Todavía más preferentemente, R^6 es: hidrógeno; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ (en particular alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$); alquini $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-CH}_2$ - (preferentemente etenil- CH_2 -, que se llama alternativamente propargilo); o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ (en particular metoximetilo);

o R^6 es $\text{T-CH}(\text{R}^7)$ - (en particular, R^7 puede ser hidrógeno);

40 o R^6 es $\text{Het-CH}(\text{R}^8)$ - (en particular, R^8 puede ser hidrógeno);

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

Todavía más preferentemente, R^6 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ (en particular alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$), o alquini $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-CH}_2$ - (preferentemente etenil- CH_2 -, que se llama alternativamente propargilo);

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

Todavía más preferentemente, R^6 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alquini $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-CH}_2$ -.

Todavía más preferentemente, R^6 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ o alquini $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-CH}_2$ -.

Aún más preferentemente, R^6 es hidrógeno, o etinil- CH_2 -, y lo más preferentemente R^6 es etinil- CH_2 -, que se llama alternativamente propargilo.

5 Preferentemente, T es un heterociclilo monocíclico de 4 a 7 (por ejemplo, 4, 5 o 6, preferentemente 5 o 6) miembros, que tiene uno o dos (preferentemente uno) heteroátomos de anillo independientemente seleccionados de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que el heterociclilo T está opcionalmente sustituido con 1 o 2 sustituyentes de carbono del 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) u oxo (=O), y/o está opcionalmente sustituido con un sustituyente alquilo C_1-C_4 (en particular alquilo C_1-C_3 o alquilo C_1-C_2), fluoroalquilo C_1-C_2 (en particular fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_4 (en particular alcoxi C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_2 -), fluoroalcoxi C_1-C_2 (en particular fluoroalcoxi C_1), $R^9-C(O)$ - o alquilo $C_1-C_2-S(O)_2$ - en un nitrógeno del anillo si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre del anillo si está presente.

15 Más preferentemente, T es un heterociclilo monocíclico de 4 a 7 (por ejemplo, 4, 5 o 6, preferentemente 5 o 6) miembros, que tiene uno o dos (preferentemente uno) heteroátomos de anillo independientemente seleccionados de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que el heterociclilo T está opcionalmente sustituido con un sustituyente alquilo C_1-C_4 (en particular alquilo C_1-C_3 o alquilo C_1-C_2), fluoroalquilo C_1-C_2 (en particular fluoroalquilo C_1), alcoxi C_1-C_4 (en particular alcoxi C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_2 -), fluoroalcoxi C_1-C_2 (en particular fluoroalcoxi C_1), $R^9-C(O)$ - o alquilo $C_1-C_2-S(O)_2$ - en un nitrógeno del anillo si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre del anillo si está presente.

20 Todavía más preferentemente, T es un heterociclilo monocíclico de 4 a 7 (por ejemplo, 4, 5 o 6, preferentemente 5 o 6) miembros, que tiene un heteroátomo de anillo independientemente seleccionado de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que el heterociclilo T está opcionalmente sustituido con un sustituyente $R^9-C(O)$ - o alquilo $C_1-C_2-S(O)_2$ - (preferentemente $R^9-C(O)$ -) en un nitrógeno del anillo si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre del anillo si está presente.

25 Lo más preferentemente, T es un heterociclilo monocíclico de 4, 5 o 6 (preferentemente 5 o 6) miembros, que tiene un heteroátomo de anillo independientemente seleccionados de oxígeno y nitrógeno; y en el que el heterociclilo T está opcionalmente sustituido con un sustituyente $R^9-C(O)$ - o alquilo $C_1-C_2-S(O)_2$ - (preferentemente $R^9-C(O)$ -) en un nitrógeno del anillo si está presente.

Se prefiere particularmente que T esté unido en un átomo de carbono del anillo al resto $-(CH_2)_m-CH(R^7)$ - o $-CH(R^7)$ -resto.

30 Se prefiere particularmente que, en T, el uno o dos heteroátomos de anillo (por ejemplo, uno) no estén directamente unidos al átomo de anillo (por ejemplo, átomo de carbono del anillo) que es la posición de unión al resto $-(CH_2)_m-CH(R^7)$ - o $-CH(R^7)$ -.

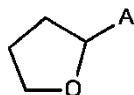
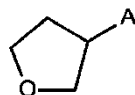
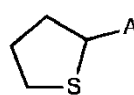
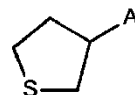
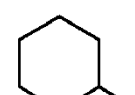
En T, preferentemente, cuando hay dos heteroátomos de anillo, entonces están separados con uno o (preferentemente) dos átomos de carbono (es decir, no están directamente unidos entre sí).

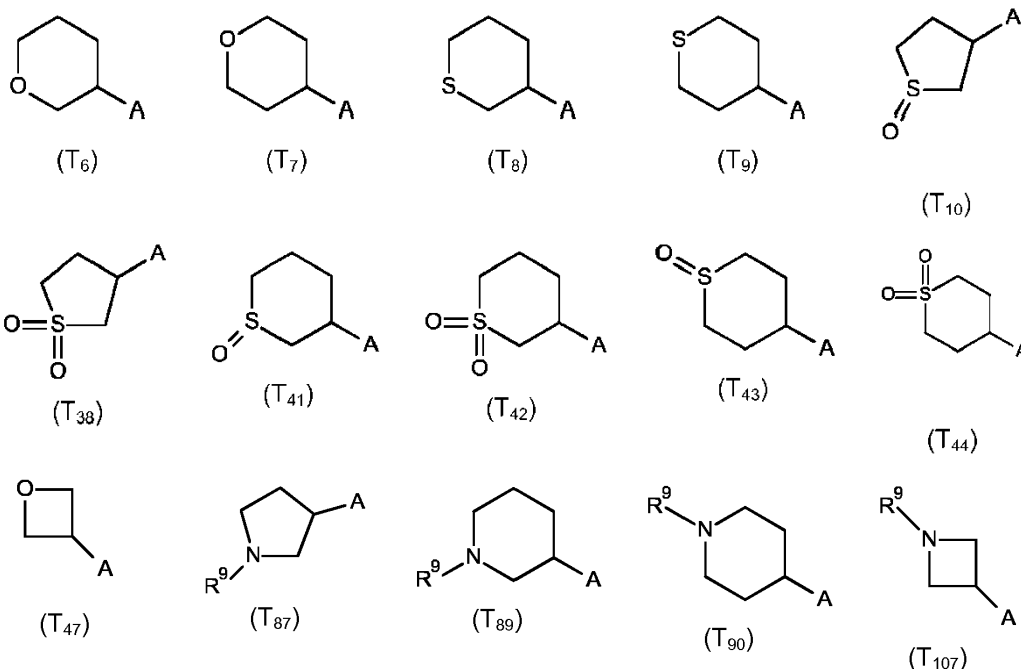
35 Preferentemente, R^9 es alquilo C_1-C_4 (en particular metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo, preferentemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo), fluoroalquilo C_1-C_2 (por ejemplo, CF_3 o CHF_2CF_2 -), alcoxi C_1-C_2 -metil- (por ejemplo, metoximetil-), o ciclopropilo.

Más preferentemente, R^9 es alquilo C_1-C_3 (preferentemente metilo o etilo), fluoroalquilo C_1-C_2 (por ejemplo, CF_3 o CHF_2CF_2 -), metoximetil- o ciclopropilo.

40 Lo más preferentemente, R^9 es metilo, etilo, fluoroalquilo C_1-C_2 (por ejemplo, CF_3 o CHF_2CF_2 -) o metoximetil-; en particular metilo.

Preferentemente, T es una de las siguientes subfórmulas T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 , T_6 , T_7 , T_8 , T_9 , T_{10} , T_{38} , T_{41} , T_{42} , T_{43} , T_{44} , T_{47} , T_{87} , T_{89} , T_{90} o T_{107} :

(T₁)(T₂)(T₃)(T₄)(T₅)



en las que: A es la posición de unión al resto $-(\text{CH}_2)_m\text{-CH}(\text{R}^7)-$ o $-\text{CH}(\text{R}^7)-$; y R^9 es como se define en el presente documento.

5

Más preferentemente, T es una de las subfórmulas T₁, T₂, T₄, T₆, T₇, T₄₁, T₄₂, T₄₃, T₄₄, T₈₇, T₈₉ o T₉₀. Incluso más preferentemente, T es una de las subfórmulas T₂, T₆, T₇, T₄₁, T₄₂, T₄₃, T₄₄, T₈₇, T₈₉ o T₉₀. Aún más preferentemente, T es una de las subfórmulas T₂, T₇ o T₉₀. Lo más preferentemente, T es la subfórmula T₇.

10

Preferentemente, R^8 es hidrógeno.

Preferentemente, Het es un heteroarilo, unido en un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2, más preferentemente 1) sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C₁-C₃ (preferentemente alquilo C₁-C₂), fluoroalquilo C₁-C₂ (preferentemente fluoroalquilo C₁), alquil C₁-C₃-C(O)- (preferentemente alquil C₁-C(O)-) que es metil-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)- (preferentemente fluoroalquil C₁-C(O)-), hidroxil (incluyendo cualquier tautómero de oxo), alqueno C₂-C₃ (preferentemente etenilo o prop-1-enilo), alquino C₂-C₃ (preferentemente etinilo o prop-1-inilo), alcoxi C₁-C₃ (preferentemente alcoxi C₁-C₂-, tal como alcoxi C₁-C₂- que es metoxi), trifluoroalcoxi C₁-C₂ (preferentemente fluoroalcoxi C₁), halógeno (preferentemente flúor o cloro), ciano o nitro; y/o, en el caso de un anillo de heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo con un sustituyente alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)- o alquilo C₁-C₂-S(O)₂-.

15

20

Más preferentemente, Het es un heteroarilo (en particular heteroarilo monocíclico), unido en un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2, por ejemplo, 1) sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C₁-C₂, fluoroalquilo C₁, alquilo C₁-C₂-C(O)-, fluoroalquilo C₁-C(O)-, -S-alquilo C₁-C₂, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero de oxo), etinilo, prop-1-inilo, alcoxi C₁-C₂-, fluoroalcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro; y/o, en el caso de un anillo de heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo con un sustituyente alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)- o alquilo C₁-C₂-S(O)₂-.

25

30

Incluso más preferentemente, Het es un heteroarilo (en particular heteroarilo monocíclico), unido en un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido con 1 o 2 (en particular 1) sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C₁-C₂ (en particular metilo), alcoxi C₁-C₂- (en particular metoxi), fluoroalquilo C₁ (en particular CF₃), fluoroalcoxi C₁-C₂, alquilo C₁-C₂-C(O)- (en particular Me-C(O)-), fluoroalquilo C₁-C(O)-, etinilo, prop-1-inilo, fluoroalcoxi C₁-C₂, flúor, cloro o ciano; y/o, en el caso de un anillo de heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo con un sustituyente alquilo C₁-C₂ (por ejemplo, metilo), fluoroalquilo C₁, metil-C(O)- o fluoroalquilo C₁-C(O)-.

35

Todavía más preferentemente, Het es un heteroarilo (en particular heteroarilo monocíclico), unido en un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido con 1 o 2 (en particular 1) sustituyentes de carbono del anillo que son

independientemente alquilo C₁-C₂ (en particular metilo), fluoroalquilo C₁ (en particular CF₃), flúor o ciano; y/o, en el caso de un anillo de heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo con un sustituyente metilo.

5 Preferentemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo. Tal heteroarilo monocíclico puede ser heteroarilo monocíclico de 5 miembros o de 6 miembros.

Más preferentemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo, que es: piridinilo (preferentemente piridin-3-ilo o lo más preferentemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferentemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o lo más preferentemente pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferentemente imidazol-2-ilo),
10 pirazinilo, pirimidinilo (preferentemente pirimidin-4-ilo), piridazinilo (preferentemente piridazin-3-ilo), triazolilo (por ejemplo, 1,2,3-triazolilo), tetrazol-5-ilo, oxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo o oxadiazolilo; opcionalmente presente (por ejemplo, donde sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).

Incluso más preferentemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo, que es: piridinilo (preferentemente piridin-3-ilo o lo más preferentemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferentemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o lo más preferentemente pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferentemente imidazol-2-ilo), pirazinilo, pirimidinilo (preferentemente pirimidin-4-ilo), piridazinilo (preferentemente piridazin-3-ilo), triazolilo (por ejemplo, 1,2,3-triazolilo), o tetrazol-5-ilo; opcionalmente presente (por ejemplo, donde sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).
15
20

Todavía más preferentemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo, que es: piridinilo (preferentemente piridin-3-ilo o lo más preferentemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferentemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o lo más preferentemente pirazol-3-ilo), imidazolilo (preferentemente imidazol-2-ilo), pirazinilo, pirimidinilo (preferentemente pirimidin-4-ilo), o piridazinilo (preferentemente piridazin-3-ilo);
25 opcionalmente presente (por ejemplo, donde sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).

Aún más preferentemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo, que es: piridin-3-ilo, piridin-2-ilo, o pirazolilo (preferentemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo, o lo más preferentemente pirazol-3-ilo); opcionalmente presente (por ejemplo, donde sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).
30

Lo más preferentemente, Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo, que es: piridin-2-ilo o pirazol-3-ilo; opcionalmente presente (por ejemplo, donde sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).
35

Se prefiere particularmente que, en Het, cualquier átomo de carbono del anillo, que esté directamente unido al átomo del anillo (átomo de carbono del anillo) que es el punto de unión al resto -CH(R⁸)-, esté sin sustituir. Por tanto, por ejemplo, preferentemente, cuando Het es un piridin-2-ilo opcionalmente sustituido (opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo), entonces el átomo de carbono del anillo en la posición 3 del anillo (calculado con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está sin sustituir.
40

Se prefiere particularmente que Het sea un heteroarilo monocíclico de 6 miembros opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo, y que, si está sustituido, esté sustituido con un sustituyente (por ejemplo, como se define en el presente documento) en un carbono del anillo que está en la posición 4 con respecto (es decir, está diametralmente opuesto a) al carbono del anillo de heteroarilo que es el punto de unión al resto -CH(R⁸)-. Por tanto, por ejemplo, más preferentemente, cuando Het es un piridin-2-ilo opcionalmente sustituido (opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo), entonces el átomo de carbono del anillo en la posición 5 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) esté sustituido con un sustituyente (por ejemplo, como se define en el presente documento); incluso más preferentemente en esta realización, el átomo de carbono del anillo en la posición 3 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está sin sustituir.
45
50

Alternativamente o adicionalmente, en una realización particular, Het es un heteroarilo monocíclico de 6 miembros opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo, y que, si está sustituido, está sustituido con un sustituyente (por ejemplo, como se define en el presente documento) en un carbono del anillo que está en una o la posición 3 con respecto al carbono del anillo de heteroarilo que es el punto de unión al resto -CH(R⁸)-. Por ejemplo, más particularmente, cuando Het es un piridin-2-ilo opcionalmente sustituido (opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo), entonces el átomo de carbono del anillo en la posición 6 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está sustituido con un sustituyente (por ejemplo,
55

como se define en el presente documento); incluso más particularmente en esta realización, el átomo de carbono del anillo en la posición 3 del anillo (calculada con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) está sin sustituir.

Preferentemente, R^{10} es hidrógeno, alquilo C_1-C_2 (por ejemplo, metilo) o fluoroalquilo C_1 .

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

Preferentemente, n_1 es 3, 4 o 5, más preferentemente 4 o 5.

Preferentemente, n_2 y n_3 son independientemente 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2) a condición de que $n_2 + n_3$ sea 3 o 4. Más preferentemente, n_2 y n_3 son ambos 2.

10 Preferentemente, R^{11} y R^{18} son ambos hidrógeno, o R^{11} y R^{18} se toman conjuntamente y forman un -O- o puente de -alquilen C_1-C_2 - (más preferentemente, R^{11} y R^{18} se toman conjuntamente y forman un -O- o puente de -alquilen C_1-C_2 -); y R^{12} y R^{17} son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_3 (en particular metilo) o alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 (en particular metoximetilo); R^{13} , R^{14} y R^{15} son independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_3 (en particular metilo), a condición de que dos o todos (preferentemente todos) de R^{13} , R^{14} y R^{15} sean hidrógeno; y R^{16} es hidrógeno; alquilo C_1-C_3 (en particular metilo); o alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 (en particular metoximetilo).

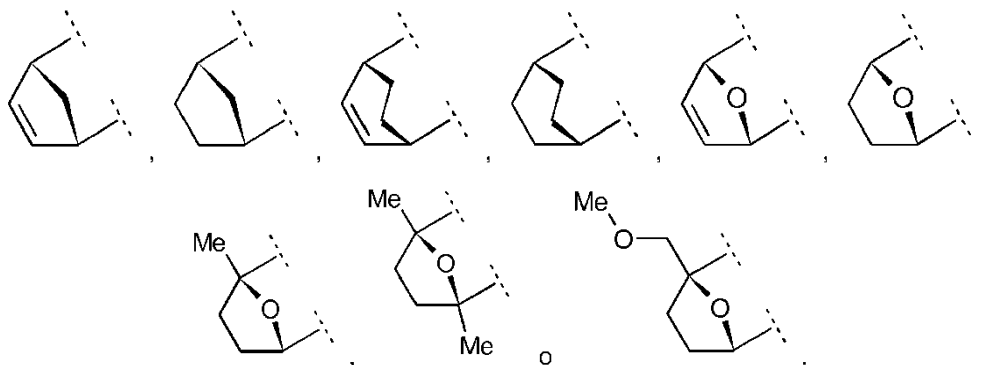
Preferentemente, R^{12} y R^{17} son independientemente hidrógeno, metilo o metoximetilo.

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

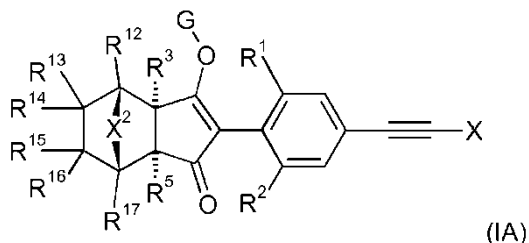
Preferentemente, R^{16} es hidrógeno.

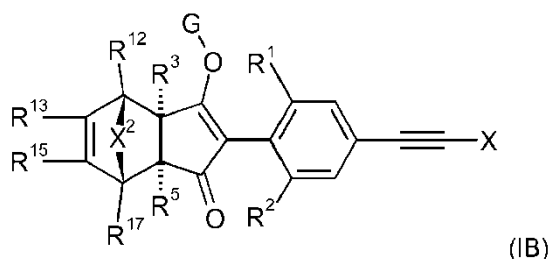
20 Más preferentemente, R^{11} y R^{18} son ambos hidrógeno, o R^{11} y R^{18} se toman conjuntamente y forman un -O- o puente -alquilen C_1-C_2 - (incluso más preferentemente, R^{11} y R^{18} se toman conjuntamente y forman un -O- o puente -alquilen C_1-C_2 -); y R^{12} y R^{17} son independientemente hidrógeno, metilo o metoximetilo; y R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son hidrógeno.

25 Todavía más preferentemente, cuando R^4 y R^6 tomados conjuntamente son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$ o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$, entonces R^4 y R^6 tomados conjuntamente son:



30 Preferentemente, cuando R^4 y R^6 tomados conjuntamente son $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$ o $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$, entonces el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (IA) o (IB):





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

Preferentemente, X² es -O-.

5 Preferentemente, R¹⁹ y/o R²² son hidrógeno.

Preferentemente, R²⁰ y R²¹ tomados conjuntamente son oxo (=O), =N-O-R¹⁰, o =CH₂; o R²⁰ y R²¹, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un heterociclilo saturado de 5, 6 o 7 (en particular 5 o 6) miembros, en el que el heterociclilo tiene dos heteroátomos de anillo que son independientemente oxígeno o azufre y que no están directamente unidos entre sí, y en el que el heterociclilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2) sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C₁-C₂ (por ejemplo, metilo).

10

En una realización preferible de la invención (en donde Q es Q1), el compuesto de fórmula (I) es un compuesto descrito en cualquiera de las Tablas 1 a 46, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

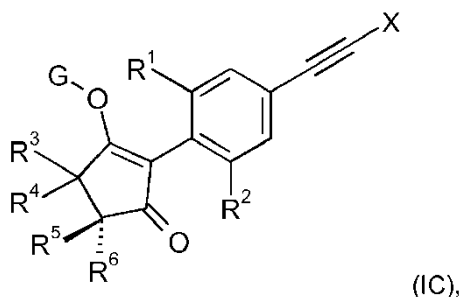
En una realización más preferible de la invención, el compuesto de fórmula (I) es cualquiera de los compuestos A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A16 o P₁, como se describe y/o ilustra en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (por ejemplo sal de amonio, sulfonio o metal agroquímicamente aceptable) del mismo.

15

En una realización incluso más preferible de la invención, el compuesto de fórmula (I) es uno cualquiera de los compuestos A8, A9, A10, A14 o A16, como se describen y/o ilustran en el presente documento, opcionalmente presente (por ejemplo, donde sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (por ejemplo, sal de metal, sulfonio o de amonio agroquímicamente aceptable) del mismo.

20

En todas las realizaciones o aspectos de la invención, en las que Q es de fórmula Q1, se prefiere fuertemente que el compuesto de fórmula (I) sea un compuesto de fórmula (IC):



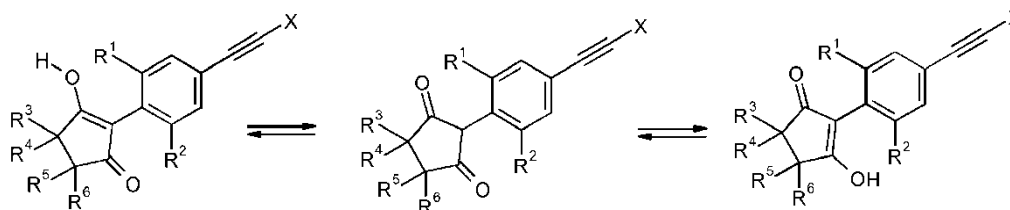
25 en la que X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y G son como se definen en el presente documento, y en la que el 40 % o más (en particular e, 45 % o más) en molaridad del compuesto de fórmula (IC) tenga la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R⁵ y R⁶. Por ejemplo, esta definición más amplia de la fórmula (IC) incluye compuestos que son sustancialmente racémicos en el átomo de carbono del anillo unido a R⁵ y R⁶, y también incluye compuestos enriquecidos con isómero(s) que tienen la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R⁵ y R⁶.

30

Más preferentemente, más del 50 % (todavía más preferentemente más del 70 % o más del 80 %, lo más preferentemente más del 90 % o más del 95 %) en molaridad del compuesto de fórmula (IC) tiene la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R⁵ y R⁶. Esta definición más preferida de la fórmula (IC) incluye compuestos enriquecidos con isómero(s) que tienen la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R⁵ y R⁶.

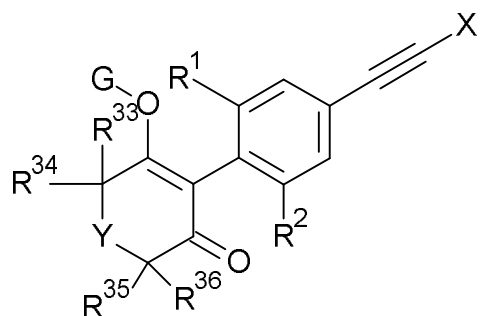
35

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes G, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶, los compuestos de fórmula (I-1) pueden existir en diferentes formas isoméricas. Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas tautómeras, todas las cuales están englobadas por la presente invención:



Por tanto, cuando los sustituyentes contienen dobles enlaces, pueden existir isómeros cis y trans. La presente invención cubre todos aquellos isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas las proporciones. Estos isómeros, también, están dentro del alcance de los compuestos reivindicados de fórmula I.

- 5 Donde Q es un grupo de fórmula Q2 como se ha definido anteriormente, un compuesto de fórmula (I) tiene la estructura general (I-2):



(I-2).

- 10 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, R^{33} , R^{34} , R^{35} y/o R^{36} , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C_{1-4} (por ejemplo alquil C_{1-2}), alquinilo C_{2-4} (en particular alquinil $C_{2-3}-CH_2-$, por ejemplo etinil- CH_2-), alcoxi C_{1-3} alquilo C_{1-3} , alquil C_{1-3} tioalquilo C_{1-3} , alquil C_{1-3} sulfonilalquilo C_{1-3} , alquil C_{1-3} sulfonilalquilo C_{1-3} ; cicloalquilo C_{3-4} (en particular ciclopropilo); o un heterociclilo monocíclico de 4, 5 o 6 (por ejemplo 4 o 5) miembros insustituido que tiene un heteroátomo del anillo que se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno, estando dicho heterociclilo unido a un átomo de carbono del 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 R^{33} , R^{34} , R^{35} y R^{36} sea alqueno, alquinilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfonilalquilo, cicloalquilo o heterociclilo;

- 15 o R^{33} y R^{34} tomados conjuntamente son $-(CH_2)_{n31}-$ o $-(CH_2)_{n32}-X^1-(CH_2)_{n33}-$ y R^{35} y R^{36} son como se definen en el presente documento (por ejemplo, anteriormente en este documento), o R^{35} y R^{36} tomados conjuntamente son $-(CH_2)_{n31}-$ o $-(CH_2)_{n32}-X^1-(CH_2)_{n33}-$ y R^{33} y R^{34} son como se definen en el presente documento (por ejemplo, anteriormente en este documento); en las que X^1 es O, S, S(O), S(O) $_2$, NH, N(alquilo C_{1-2}), N(alcoxi C_{1-2}), C(H)(alquilo C_{1-2}), C(alquilo C_{1-2}) $_2$ o C(H)(alcoxi C_{1-2}); n_{31} es 4 o 5; y n_{32} y n_{33} son independientemente 1, 2 o 3 a condición de que $n_{32} + n_{33}$ sea 3 o 4.

- 20 Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, R^{33} , R^{34} , R^{35} , y/o R^{36} , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C_{1-4} (en particular alquil C_{1-2}), alquinilo C_{2-4} (en particular alquinil $C_{2-3}-CH_2-$, por ejemplo etinil- CH_2-), alcoxi C_{1-3} alquilo C_{1-3} (en particular alcoxi C_{1-2} alquil C_{1-2}), alquil C_{1-3} tioalquilo C_{1-3} (en particular alquil C_{1-2} tioalquil C_{1-2}), alquil C_{1-3} sulfonilalquilo C_{1-3} (en particular alquil C_{1-2} sulfonilalquil C_{1-2}), alquil C_{1-3} sulfonilalquilo C_{1-3} (en particular alquil C_{1-2} sulfonilalquil C_{1-2}); cicloalquilo C_{3-4} (en particular ciclopropilo); o un heterociclilo monocíclico de 4, 5 o 6 (por ejemplo 4 o 5) miembros insustituido que tiene un heteroátomo del anillo que se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno, estando dicho heterociclilo unido a un átomo de carbono del 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 R^{33} , R^{34} , R^{35} y R^{36} sea alqueno, alquinilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfonilalquilo, cicloalquilo o heterociclilo;

- 25 Aun más preferiblemente, R^{33} , R^{34} , R^{35} y/o R^{36} , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C_{1-3} (en particular alquilo C_{1-2} tal como metilo) o alcoxi C_{1-3} alquilo C_{1-3} (en particular alcoxi C_{1-2} alquil C_{1-2}); siempre que no más de uno (en particular ninguno) de R^{33} , R^{34} , R^{35} y R^{36} sea alcoxialquilo.

Aun más preferiblemente, R^{33} , R^{34} , R^{35} y/o R^{36} , independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C_{1-2} (preferiblemente hidrógeno o metilo).

- 30 Más preferiblemente (especialmente cuando Y es $CR^{38}R^{39}$ o $-CR^{310}R^{311}CR^{312}R^{313}-$), R^{33} , R^{34} , R^{35} y R^{36} son hidrógeno.

Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, al menos uno (más preferiblemente 2, 3 o 4, aun más preferiblemente 3 o 4, más preferiblemente los cuatro) de R^{33} , R^{34} , R^{35} y R^{36} independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C_{1-C_4} (por ejemplo H o alquilo C_{1-C_3} o H o alquil C_{1-C_2}); y/o R^{34} y R^{35} se toman juntos como se describe en la presente.

- 5 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, Y es O, S, $S(O)_1$, $S(O)_2$, C(O), $CR^{38}R^{39}$ o $-CR^{310}R^{311}CR^{312}R^{313}$ -. Más preferiblemente, Y es O, C(O), $CR^{38}R^{39}$ o $-CR^{310}R^{311}CR^{312}R^{313}$ -.

Aun más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, Y es O o $CR^{38}R^{39}$, en particular Y es O o CH_2 .

- 10 En una realización preferible, Y es $CR^{38}R^{39}$, en particular Y es CH_2 .

Sin embargo, más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, Y es O.

Incluso más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención cuando Q es Q2, Y es O o $CR^{38}R^{39}$, en particular Y es O o CH_2 .

- 15 En una realización preferible, Y es $CR^{38}R^{39}$, en particular Y es CH_2 .

Sin embargo, lo más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención cuando Q es Q2, Y es O.

- 20 Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, en R^{38} y R^{39} , uno o ambos de R^{38} y R^{39} es o son hidrógeno; o R^{38} y R^{39} tomados juntos son $-(CH_2)_{n37}$ - o preferiblemente $-(CH_2)_{n38}-X^{32}-(CH_2)_{n39}$ -. En esta realización, preferiblemente Y es $CR^{38}R^{39}$ y/o preferiblemente X^{32} es O.

En una realización particular cuando Q es Q2, R^{38} y R^{39} se toman juntos y son $-(CH_2)_{n37}$ - o $-(CH_2)_{n38}-X^{32}-(CH_2)_{n39}$ -. En esta realización, preferiblemente Y es $CR^{38}R^{39}$ y/o preferiblemente X^{32} es O.

Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, X^{32} es O, S, S(O), $S(O)_2$, C(H)(alquilo C_{1-C_3}), C(alquilo C_{1-C_2})₂ o C(H)(alcoxi C_{1-C_3}). Más preferiblemente, X^{32} es O.

- 25 Preferiblemente, n37 es 2, 3, 4 o 5, más preferiblemente 4 o 5.

Preferiblemente, n38 y n39 son independientemente 1, 2 o 3 siempre que $n38 + n39$ sea 2, 3 o 4. Preferiblemente, $n38 + n39$ es 3 o 4. Más preferiblemente, n38 es 2 y n39 es 2 (en donde case, preferiblemente, X^{32} es O).

Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, R^{38} y R^{39} son, independientemente entre sí:

- 30 hidrógeno, alquilo C_{1-C_4} (en particular alquil C_{1-C_2}), alquencil $C_{2-C_3}-CH_2$ - (en particular etenil- CH_2 -), alquilil $C_{2-C_3}-CH_2$ - (en particular etinil- CH_2 -), fluoroalquilo C_{1-C_2} (en particular fluoroalquilo C_1), alcoxi C_{1-C_3} alquilo C_{1-C_3} , alquil C_{1-C_3} alquilo C_{1-C_3} , alquil C_{1-C_3} sulfinilalquilo C_{1-C_3} o alquil C_{1-C_3} sulfonilalquilo C_{1-C_3} ;

- 35 cicloalquilo C_3-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 sustituido por uno o dos sustituyentes que independientemente son alquilo C_{1-C_3} (en particular metilo o etilo) o fluoroalquilo C_{1-C_2} ; y en donde un resto CH_2 del anillo de un cicloalquilo C_4-C_6 se reemplaza opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) 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);

- 40 cicloalquil C_3-C_6 alquilo C_{1-C_2} - (en particular cicloalquil C_3-C_6 metilo-) 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 del anillo que independientemente son alquilo C_{1-C_3} o fluoroalquilo C_{1-C_2} ; y en donde 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-) se reemplaza opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), $S(O)_2$, NH, N(alquil 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});

- 45 cicloalquil C_3-C_6 alquilo C_{1-C_2} - (en particular cicloalquil C_3-C_6 metil-) sustituido por un sustituyente del anillo que es alcoxi C_{1-C_3} (en particular alcoxi C_{1-C_2}) y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente del anillo que es alquilo C_{1-C_2} (en particular metilo); o

- 50 HetA o HetA- CH_2 -, en donde HetA es un heteroarilo, unido a un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes del carbono del anillo que son independientemente alquilo C_{1-C_3} (por ejemplo alquil C_{1-C_2}), fluoroalquilo C_{1-C_2} , alquil $C_{1-C_3}-C(O)$ -, fluoroalquilo C_{1-C_2} -

5 C(O)-, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenoC₂-C₃ (por ejemplo etenilo o prop-1-enilo), alquinoC₂-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; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂-;

10 siempre que no más de uno de R³⁸ y R³⁹ es un cicloalquilo opcionalmente sustituido; un cicloalquilo opcionalmente sustituido en donde un resto CH₂ del anillo ha sido 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 cicloalqueno opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo- opcionalmente sustituido; un cicloalquil-alquilo- opcionalmente sustituido en donde un resto CH₂ del anillo ha sido 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 HetA o HetA-CH₂-;

15 o R³⁸ es hidrógeno o alquiloC₁-C₂ (en particular H o Me) y R³⁹ es alcoxiC₁-C₂ (en particular metoxi);

o R³⁸ y R³⁹ tomados juntos son -(CH₂)_{n37}- o -(CH₂)_{n38}-X³²-(CH₂)_{n39}-.

En la realización preferida precedente, preferiblemente Y es CR³⁸R³⁹ y/o preferiblemente X³² es O.

Aun más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2:

R³⁸ es hidrógeno o alquiloC₁-C₂ (preferiblemente H o Me, más preferiblemente hidrógeno); y

R³⁹ es:

20 alcoxiC₁-C₂ (en particular metoxi);

alquinoC₂-C₃-CH₂- (en particular etinil-CH₂-);

alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃;

alquilC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃ (preferiblemente alquilC₁-C₂tio-CH₂CH₂- o más preferiblemente alquilC₁-C₂tio-CH(Me)CH₂-);

25 alquilC₁-C₃sulfinalquiloC₁-C₃;

alquilC₁-C₃sulfonilalquiloC₁-C₃;

30 cicloalquiloC₃-C₆ o cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por uno o dos sustituyentes que independientemente son alquiloC₁-C₃ (en particular metilo o etilo) o fluoroalquiloC₁-C₂; y en donde un resto CH₂ del anillo de un cicloalquiloC₄-C₆ se reemplaza opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) 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 más preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilC₁-C₃) o N(alcoxiC₁-C₂); o aun más preferiblemente se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre);

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);

35 cicloalquilC₃-C₆metil- o cicloalquilC₃-C₆metil- sustituido por uno o dos sustituyentes del anillo que independientemente son alquiloC₁-C₃ (en particular alquilC₁-C₂) o fluoroalquiloC₁-C₂; y en donde un resto CH₂ del anillo de un cicloalquilC₄-C₆metil- opcionalmente (por ejemplo preferiblemente) se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilC₁-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)alquilC₁-C₃] o N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂]);

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

45 HetA o HetA-CH₂-, en donde Het A es un heteroarilo, unido a un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes del carbono del anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ (en particular alquilC₁-C₂), fluoroalquiloC₁-C₂ (en particular fluoroalquiloC₁), alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)-, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenoC₂-C₃ (en particular etenilo o prop-1-enilo), 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; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que

50

no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂-;

o R³⁸ y R³⁹ tomados juntos son -(CH₂)_{n37}- o -(CH₂)_{n38}-X³²-(CH₂)_{n39}-.

En la realización preferida precedente, preferiblemente Y es CR³⁸R³⁹ y/o preferiblemente X³² es O.

5 Aun más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2:

R³⁸ es hidrógeno o alquiloC₁-C₂ (preferiblemente H o Me, más preferiblemente hidrógeno); y

R³⁹ es:

alquilC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃ (preferiblemente alquilC₁-C₂tio-CH₂CH₂- o más preferiblemente alquilC₁-C₂tio-CH(Me)CH₂-);

10 cicloalquiloC₃-C₆ o cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por uno o dos sustituyentes que independientemente son alquiloC₁-C₃ (en particular metilo o etilo) o fluoroalquiloC₁-C₂; y en donde 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);

15 cicloalquilC₃-C₆metil- o cicloalquilC₃-C₆metil- sustituido por uno o dos sustituyentes del anillo que independientemente son alquiloC₁-C₃ (en particular alquilC₁-C₂) o fluoroalquiloC₁-C₂; y en donde un resto CH₂ del anillo de un cicloalquilC₄-C₆metil- 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)alquilC₁-C₃] o N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂);

25 HetA o HetA-CH₂-, en donde Het A es un heteroarilo, unido a un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes del carbono del anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃ (en particular alquilC₁-C₂), fluoroalquiloC₁-C₂ (en particular fluoroalquiloC₁), alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)-, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero oxo), alquenoC₂-C₃ (en particular etenilo o prop-1-enilo), 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; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂-;

o R³⁸ y R³⁹ tomados juntos son -(CH₂)_{n37}- o -(CH₂)_{n38}-X³²-(CH₂)_{n39}-.

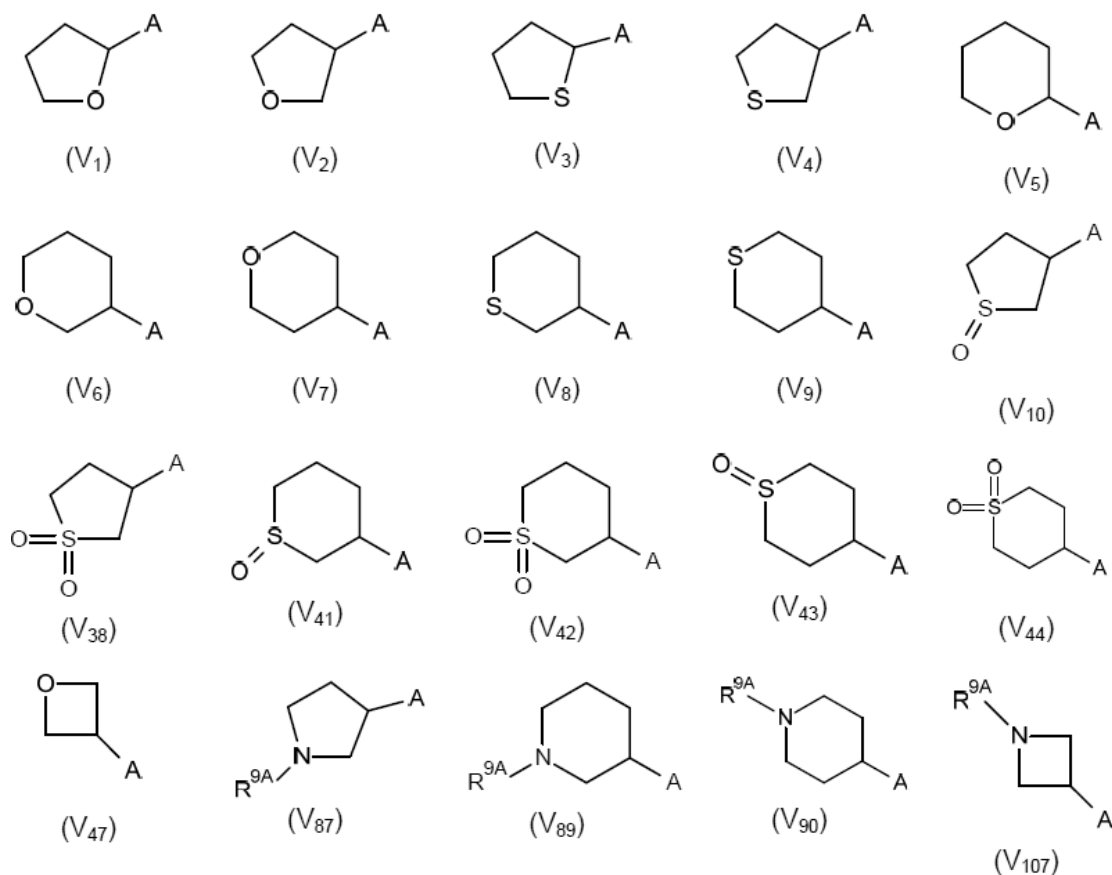
En la precedente realización aun más preferida, preferiblemente Y es CR³⁸R³⁹ y/o preferiblemente X³² es O.

35 En una realización más particularmente preferible (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención cuando Q es Q2), R³⁸ y R³⁹, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquiloC₁-C₃ (preferiblemente hidrógeno o alquiloC₁-C₂, más preferiblemente hidrógeno o metilo, más preferiblemente hidrógeno). En esta realización, preferiblemente, Y es CR³⁸R³⁹.

40 En otra realización preferida (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), R³⁸ es hidrógeno y R³⁹ es alquilC₁-C₃tioalquiloC₁-C₃. En esta realización, R³⁹ preferiblemente es alquilC₁-C₂tio-CH₂CH₂- o más preferiblemente es alquilC₁-C₂tio-CH(Me)CH₂-. En esta realización, preferiblemente, Y es CR³⁸R³⁹.

45 En otra realización preferida (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención cuando Q es Q2), R³⁸ es hidrógeno y R³⁹ es cicloalquilC₄-C₆metil- o cicloalquilC₄-C₆metil- sustituido por uno o dos sustituyentes del anillo que independientemente son alquiloC₁-C₃ (en particular alquilC₁-C₂) o fluoroalquiloC₁-C₂ y en donde 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)alquilC₁-C₃] o N[C(O)fluoroalquiloC₁-C₂]). En esta realización, preferiblemente, Y es CR³⁸R³⁹.

50 En la realización preferida precedente, preferiblemente R³⁸ es hidrógeno y R³⁹ es heterociclil-metilo-, en donde el heterociclilo es V, en donde V es una de las siguientes sub- fórmulas V₁, V₂, V₃, V₄, V₅, V₆, V₇, V₃₃, V₃₄, V₃₇, V₃₈, V₄₁, V₄₂, V₄₃, V₄₄, V₄₇, V₈₇, V₈₉, V₉₀ o V₁₀₇:



en donde: A está en la posición de unión al resto -metil-; y R^{9A} es hidrógeno, alquilo_{C1-C2} (por ejemplo metilo), fluoroalquilo_{C1-C2} (por ejemplo fluoroalquilo_{C1}), -C(O)alquilo_{C1-C3} (por ejemplo -C(O)-metilo), -C(O)fluoroalquilo_{C1-C2} (por ejemplo -C(O)fluoroalquilo_{C1}) o alcoxi_{C1-C2}.

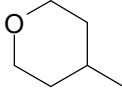
5 Más preferiblemente, V es una de las sub-fórmulas V₁, V₂, V₄, V₆, V₇, V₃₃, V₃₄, V₄₁, V₄₂, V₄₃, V₄₄, V₈₇, V₈₉ o V₉₀. Aun más preferiblemente, V es una de las sub-fórmulas V₂, V₆, V₇, V₃₃, V₃₄, V₄₁, V₄₂, V₄₃, V₄₄, V₈₇, V₈₉ o V₉₀.

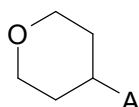
Aun más preferiblemente, V es una de las sub-fórmulas V₂, V₇, V₈₇ o V₉₀. Aun más preferiblemente, V es una de las sub-fórmulas V₂, V₇ o V₉₀.

Más preferiblemente, V es la sub-fórmula V₇.

10 Preferiblemente, R^{9A} es -C(O)alquilo_{C1-C3} (por ejemplo -C(O)metilo) o -C(O)fluoroalquilo_{C1-C2} (por ejemplo -C(O)fluoroalquilo_{C1}).

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

realizaciones de la invención), R³⁸ es hidrógeno y R³⁹ es tetrahidro-2H-piran-4-ilo () o (tetrahidro-2H-piran-4-il)-metilo-. En esta realización, preferiblemente, Y es CR³⁸R³⁹. Cuando R³⁹ es (tetrahidro-2H-piran-4-il)-



15 metilo-, entonces R³⁹ es V₇-metilo- en donde V₇ es metilo-.

En otra realización preferida (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención cuando Q es Q2), R³⁸ es hidrógeno y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂- tal como se define en la presente. En esta realización, más preferiblemente, R³⁸ es hidrógeno y R³⁹ es HetA tal como se define en la presente. En esta

20 realización, preferiblemente, Y es CR³⁸R³⁹.

Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo (en particular monocíclico heteroarilo), unido a un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (en particular 1 o 2, por ejemplo 1) sustituyentes del carbono del anillo que son independientemente alquiloC₁-C₂, fluoroalquiloC₁, alquilC₁-C₂-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C(O)-, hidroxí (incluyendo cualquier tautómero oxo), etinilo, prop-1-inilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro, siempre que ningún cloro, bromo, alcoxi o fluoroalcoxi esté sustituido en cualquier carbono del anillo unido directamente a un nitrógeno del anillo del heteroarilo; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂-.

Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo (en particular monocíclico heteroarilo), unido a un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido por 1 o 2 (en particular 1) sustituyentes del carbono del anillo que son independientemente alquiloC₁-C₂ (en particular metilo), fluoroalquiloC₁ (en particular CF₃), alquilC₁-C₂-C(O)- (en particular Me-C(O)-), fluoroalquiloC₁-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 del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del 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, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo (en particular monocíclico heteroarilo), unido a un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido por 1 o 2 (en particular 1) sustituyentes del carbono del 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 del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del 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, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo. Dicho heteroarilo monocíclico puede ser heteroarilo monocíclico de 5 miembros o 6 miembros.

Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono del anillo, que es:

piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o más preferiblemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo o 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 sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).

Aun más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono del anillo, que es: piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o más preferiblemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo o 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 sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).

Aun más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono del anillo, que es: piridinilo (preferiblemente piridin-3-ilo o más preferiblemente piridin-2-ilo), pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo o 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 sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).

Aun más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono del anillo, que es: piridin-3-ilo, piridin-2-ilo o pirazolilo (preferiblemente pirazol-5-ilo o pirazol-4-ilo o más preferiblemente pirazol-3-ilo); opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).

Más preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂, HetA es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido a un carbono del anillo, que es: piridin-2-ilo o pirazol-3-ilo; opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo (tal como una sal de adición de ácido agroquímicamente aceptable del mismo).

Particularmente se prefiere (por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención cuando Q es Q2 y R³⁹ es HetA o HetA-CH₂,) que, en HetA, cualquier átomo de carbono del anillo, que está directamente enlazado al átomo de carbono del anillo que es el punto de unión (por ejemplo, o es decir, que es el punto de unión al átomo de carbono central en el resto Y = CR³⁸R³⁹ (para HetA), o que es el punto de unión al resto -CH₂- (para Het-CH₂-), sea 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), entonces el átomo de carbono del anillo en la posición 3 del anillo (calculado con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridina) es insustituido.

Preferiblemente, por ejemplo en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando Q es Q2, R³¹⁰, R³¹¹, R³¹² y/o R³¹³ son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquiloC₁₋₂ (en particular hidrógeno o metilo). Más preferiblemente, dos, tres o todos los R³¹⁰, R³¹¹, R³¹² y R³¹³ son hidrógeno. Más preferiblemente, R³¹⁰, R³¹¹, R³¹² y R³¹³ son hidrógeno.

En una realización particular de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención): Y es O o CR³⁸R³⁹ (preferiblemente CR³⁸R³⁹); y R³⁴ y R³⁵ tomados juntos son -C(R^{37c})=C(R^{37d})-. En esta realización particular, más preferiblemente, Y es O o CR³⁸R³⁹ (preferiblemente CR³⁸R³⁹) en donde R³⁸ y R³⁹ son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquiloC₁₋₃ (en particular, este alquiloC₁₋₃ puede ser alquiloC₁₋₂ tal como metilo). En esta realización particular, aun más preferiblemente Y es O o CH₂; o, más preferiblemente, Y es CH₂. En esta realización, preferiblemente, R³³ y R³⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquiloC₁₋₃ (en particular alquiloC₁₋₂ tal como metilo) o alcoxiC₁₋₃alquiloC₁₋₃ (en particular alcoxiC₁₋₂alquiloC₁₋₂); siempre que no más de uno (en particular ninguno) de R³³ y R³⁶ sea alcoxi-alquilo. En esta realización particular, más preferiblemente, R³³ y R³⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquiloC₁₋₂ (preferiblemente hidrógeno o metilo).

En una realización particularmente preferida adicional, R¹ es flúor, X es metilo, R² es OR^{2A}, en donde R^{2A} se selecciona de metilo, etilo, CH₂CH₂OCH₃, 2,2,2-trifluoroetilo y difluorometilo (más preferiblemente R^{2A} se selecciona de metilo, etilo y difluorometilo), y o bien Q es Q1, en la que R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno, y R⁶ es hidrógeno o propargilo (que es etinil-CH₂-), y G es hidrógeno,

o bien Q es Q2, en la que Y es CR³⁸R³⁹ y R³⁸ y R³⁹ son cada uno independientemente hidrógeno o metilo (preferentemente ambos hidrógeno o ambos metilo, más preferentemente ambos hidrógeno), R³⁴ y R³⁵ tomados conjuntamente son -C(R^{37c})=C(R^{37d})- en la que R^{37c} y R^{37d} son como se describen en el presente documento, por ejemplo, anteriormente en este documento.

Preferentemente, en esta realización particularmente preferida, cuando Q es Q2, G es hidrógeno.

Preferentemente, en esta realización particularmente preferida, cuando Q es Q2, R³³ y R³⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁₋₃ (en particular alquilo C₁₋₂ tal como metilo), o alcoxi C₁₋₃-alquilo C₁₋₃ (en particular alcoxi C₁₋₂-alquilo C₁₋₂); a condición de que no más de uno (en particular ninguno) de R³³ y R³⁶ sea alcoxi-alquilo. En esta realización particularmente preferida, más preferentemente, R³³ y R³⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁₋₂ (preferentemente hidrógeno o metilo).

En una realización preferida específica, el compuesto de la invención (compuesto de fórmula (I)) es como se describe en la presente en las siguientes tablas (por ejemplo es un compuesto como se describe en la presente en uno de Tablas 1 a 46), opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (por ejemplo sal de amonio, sulfonio o metal agroquímicamente aceptable) del mismo.

Preferiblemente, el compuesto de la invención (compuesto de fórmula (I)) es el compuesto A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A16 o P1, opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (por ejemplo sal de amonio, sulfonio o metal agroquímicamente aceptable) del mismo.

Preferiblemente, el compuesto de la invención (compuesto de fórmula (I)) es el compuesto A8, A9 o A10, opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (por ejemplo sal de amonio, sulfonio o metal agroquímicamente aceptable) del mismo.

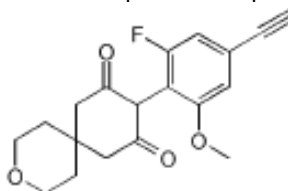
De forma alternativa, preferiblemente, el compuesto de la invención (compuesto de fórmula (I)) es el compuesto A14 o A16, opcionalmente presente del mismo.

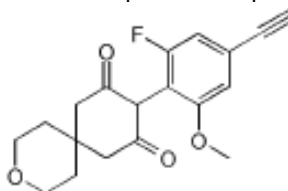
De forma alternativa, en una realización particular, el compuesto de la invención (compuesto de fórmula (I)) es el compuesto P1, opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (por ejemplo sal de amonio, sulfonio o metal agroquímicamente aceptable) del mismo.

Especialmente, particularmente preferiblemente, el compuesto de la invención (compuesto de fórmula (I)) es el compuesto A8, A9, A10, A14 o A16 (preferiblemente el compuesto A8, A9, A10 o A16, más preferiblemente A8, A9 o A16, más preferiblemente A8 o A16) opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (por ejemplo sal de amonio, sulfonio o metal agroquímicamente aceptable) del mismo.

5

En un aspecto alternativo de la presente divulgación, que no forma parte de la presente invención reivindicada, se



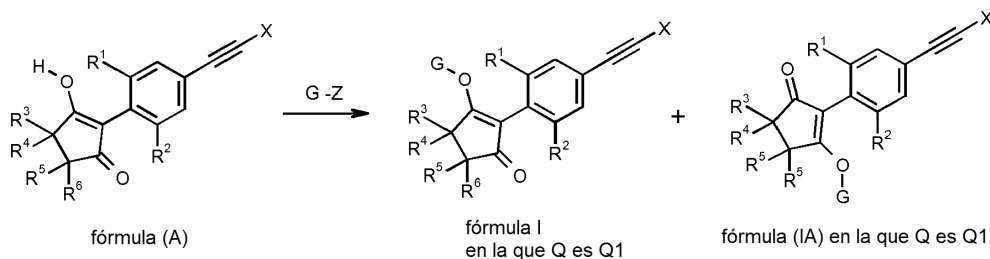
proporciona un compuesto B2, de la siguiente estructura: , opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

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

10 Compuestos de fórmula I, en los que Q es Q1, pueden prepararse en general por los métodos generales descritos a continuación.

Puede prepararse un compuesto de fórmula I, en la que Q es Q1, G es alquilo C₁-C₈, fluoroalquilo C₂-C₈, fenilalquilo C₁-C₈ (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, fluoroalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquil C₁-C₃-sulfonilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, nitro, S-alquilo C₁-C₃, S(O)alquilo C₁-C₃ o S(O)₂alquilo C₁-C₃), heteroarilalquilo C₁-C₈ (en el que el heteroarilo está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, fluoroalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquil C₁-C₃-sulfonilo, alquil C₁-C₃-sulfonilo, halógeno, ciano, nitro, S, S(O), o S(O)₂), alqueniil C₂-C₇-CH₂-, alqueniil C₂-C₇-CH(Me)-, alqueniil C₂-C₇-CMe₂-, fluoroalqueniil C₂-C₄-CH₂-, alquiniil C₂-C₇-CH₂-, -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g o -CH₂-X^f-R^h, tratando un compuesto de fórmula (A), que es un compuesto de fórmula I, en la que Q es Q1 y G es H, con un reactivo G-Z, en la que G-Z es un agente alquilante tal como un haluro de alquilo (la definición de haluros de alquilo incluye haluros de alquilo C₁-C₈ simples tales como yoduro de metilo y yoduro de etilo, haluros de alquilo sustituidos tales como alquil éteres de clorometilo, Cl-CH₂-X^f-R^h, en la que X^f es oxígeno, y sulfuros de clorometilalquilo Cl-CH₂-X^f-R^h, en la que X^f es azufre), un alquil C₁-C₈-sulfonato, o un di(alquil C₁-C₈)-sulfato, o con un haluro de alqueniilo C₃-C₈, o con un haluro de alquiniilo C₃-C₈, o con un agente acilante tal como un ácido carboxílico, HO-C(X^a)R^a, en la que X^a es oxígeno, un cloruro de ácido, Cl-C(X^a)R^a, en la que X^a es oxígeno, o ácido anhídrido, [R^aC(X^a)₂O], en la que X^a es oxígeno, o un isocianato, R^cN=C=O, o un cloruro de carbamoilo, Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d (en la que X^d es oxígeno y con la condición de que ninguno de R^c o R^d sea hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoilo Cl-(X^d)-N(R^c)-R^d (en la que X^d es azufre y con la condición de que ninguno de R^c o R^d sea hidrógeno) o un cloroformiato, Cl-C(X^b)-X^c-R^b (en la que X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformiato Cl-C(X^b)-X^c-R^b (en la que X^b y X^c son azufre), o un isotiocianato, R^cN=C=S, o por tratamiento secuencial con disulfuro de carbono y un agente alquilante, o con un agente de fosforilación tal como un cloruro de fosforilo, Cl-P(X^e)(R^f)-R^g o con un agente de sulfonilación tal como un cloruro de sulfonilo Cl-SO₂-R^e, preferentemente en presencia de al menos un equivalente de base. Donde los sustituyentes R³ y R⁴ no son iguales a los sustituyentes R⁵ y R⁶, estas reacciones pueden producir, además de un compuesto de fórmula I, en la que Q es Q1, un segundo compuesto de fórmula (IA), en la que Q es Q1. La presente invención cubre tanto un compuesto de fórmula I como un compuesto de fórmula (IA), en la que Q es Q1, junto con mezclas de estos compuestos en cualquier relación.

35



40 Se conoce la O-alkilación de 1,3-dionas cíclicas; métodos adecuados se describen, por ejemplo, por T. Wheeler, documento US4436666. Se ha informado de procedimientos alternativos por M. Pizzorno y S. Albonico, Chem. Ind. (Londres), (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.

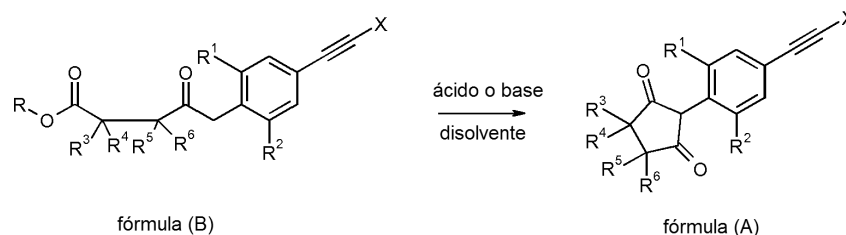
45 La O-acilación de 1,3-dionas cíclicas pueden efectuarse mediante procedimientos similares a aquellos descritos, por ejemplo, por R. Haines, documento US4175135, y por T. Wheeler, documentos US4422870, US4659372 y US4436666. Normalmente, las dionas de fórmula (A) pueden tratarse con un agente acilante preferentemente en

presencia de al menos un equivalente de una base adecuada, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado. La base puede ser inorgánica, tal como un carbonato o hidróxido de 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 sódico, hidróxido sódico o potásico; un hidruro de metal adecuado es hidruro de sodio; y bases orgánicas adecuadas incluyen trialquilaminas, tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas u otras bases de amina tales como 1,4-diazobicyclo[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 están seleccionados 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 emplearse satisfactoriamente tanto como base como disolvente. Para casos en los que el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación se efectúa preferentemente 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. Vassilikogiannakis, C. Mathison, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127(24), 8872-8888.

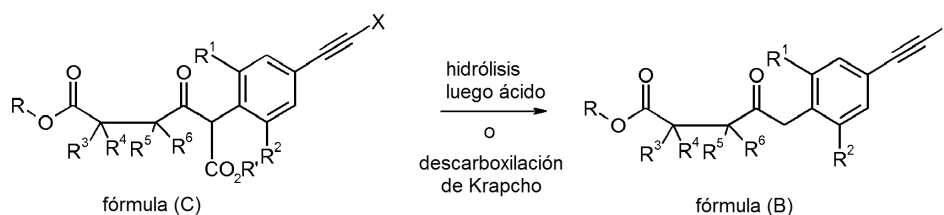
La fosforilación de 1,3-dionas cíclicas puede efectuarse usando un haluro de fosforilo o haluro de tiofosforilo y una base mediante procedimientos análogos a aquellos descritos por L. Hodakowski, documento US4409153.

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

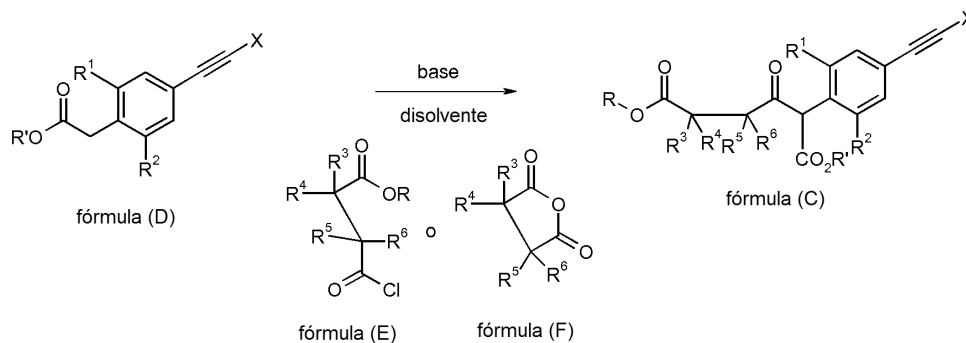
Puede prepararse un compuesto de fórmula (A) mediante la ciclación de un compuesto de fórmula (B), preferentemente en presencia de un ácido o base, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, por métodos análogos a aquellos descritos por T. Wheeler, documento US4209532. Los compuestos de fórmula (B) han sido particularmente diseñados como productos intermedios en la síntesis de los compuestos de fórmula I, en la que Q es Q1. Los compuestos de fórmula (B), en la que R es hidrógeno o alquilo C₁-C₄ (especialmente metilo, etilo y *tert*-butilo), pueden ser ciclados en condiciones ácidas, preferentemente en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano. Un compuesto de fórmula (B), en la que R es alquilo (preferentemente metilo o etilo), también puede ser ciclado en condiciones básicas en presencia de al menos un equivalente de una base fuerte en un disolvente tal como tetrahidrofurano, tolueno, sulfóxido de dimetilo o *N,N*-dimetilformamida. Bases adecuadas incluyen *tert*-butóxido de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida de sodio o hidruro de sodio. Puede producirse un compuesto de fórmula (B), en la que R es alquilo, a partir de un compuesto de fórmula (B), en la que R es H, por esterificación en condiciones conocidas, por ejemplo, mediante tratamiento con un alcohol, R-OH, en presencia de un catalizador de ácido.



Puede prepararse un compuesto de fórmula (B), en la que R es H, mediante hidrólisis de un compuesto de fórmula (C) en la que R es H o alquilo y R' es alquilo (preferentemente metilo o etilo), seguido de acidificación de la mezcla de reacción para efectuar la descarboxilación, por procesos similares a aquellos descritos por, por ejemplo, T. Wheeler, documento US4209532. Alternativamente, puede prepararse un compuesto de fórmula (B), en la que R es alquilo o H, a partir de un compuesto de fórmula (C), en la que R' es alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₃, mediante un procedimiento de descarboxilación de Krapcho en condiciones conocidas usando reactivos conocidos (véase, por ejemplo, G. Quallich, P. Morrissey, *Synthesis*, (1993), (1), 51-53).

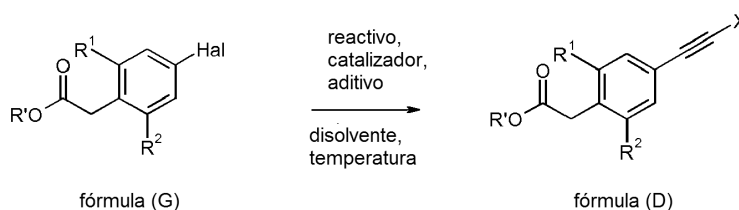


- 5 Puede prepararse un compuesto de fórmula (C), en la que R es alquilo y R' es como se describe previamente, tratando un compuesto de fórmula (D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de fórmula (E), en la que R es alquilo en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen *tert*-butóxido de potasio, bis(trimetil-silil)amida de sodio y diisopropilamida de litio, y la reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o tolueno, a una temperatura entre -78 °C y 30 °C. En condiciones similares, puede prepararse un compuesto de fórmula (C), en la que R es H, a partir de un anhídrido adecuado de fórmula (F).



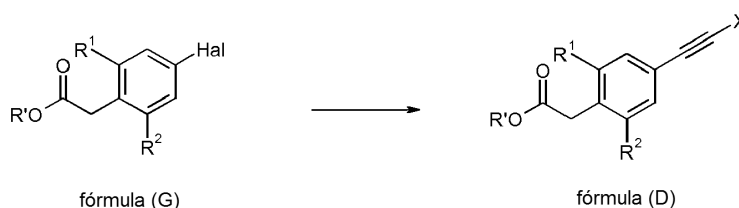
Se conocen los compuestos de fórmula (E) y fórmula (F) o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

- 10 Pueden prepararse compuestos de fórmula (D), en la que X es metilo y R' es como se describe previamente, haciendo reaccionar compuestos de fórmula (G) con propino en presencia de un catalizador adecuado, opcionalmente un aditivo adecuado, opcionalmente en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. Catalizadores adecuados incluyen sales de metales de transición o complejos de sales de metales de transición (por ejemplo, acetato de paladio, dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II), tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0), dicloruro de bis(trifenilfosfina)níquel (II) y tris(acetilacetato)hierro (III)), en una cantidad normalmente del 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 normalmente del 0,001-50 % con respecto a un compuesto de fórmula (G), y sales de tetraalquilamonio. Bases adecuadas incluyen dietilamina, trietilamina, piperidina y pirrolidina, y disolventes adecuados incluyen 1,4-dioxano, *N,N*-dimetilacetamida o *N,N*-dimetilformamida. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo usando 0,05-10 % de dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 0,05-10 % de trifenilfosfina (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 0,05-25 % de yoduro de cobre (I) (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), 5-200 % de yoduro de tetrabutilamonio (con respecto a un compuesto de fórmula (G)), trietilamina y *N,N*-dimetilformamida a una temperatura entre 25 °C y 150 °C. Una reacción tal es un ejemplo de un acoplamiento de Sonogashira y reacciones similares son conocidas en la bibliografía (véanse, por ejemplo, F. Labrie, S. Gauthier, J. Cloutier, J. Mailhot, S. Potvin, S. Dion, J.-Y. Sanceau, documento WO 2008/124922; M. S. Viciu, S. P. Nolan, *Modern Arylation Methods* (2009), 183-220; R. Chinchilla, C. Najera, *Chemical Reviews* (2007), 107(3), 874-922; I. P. Beletskaya, G. V. Latyshev, A. V. Tsvetkov, N. V. Lukashev, *Tetrahedron Letters* (2003), 44(27), 5011-5013 y J. Mao, G. Xie, M. Wu, J. Guo, S. Ji, *Advanced Synthesis & Catalysis* (2008), 350(16), 2477-2482).



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

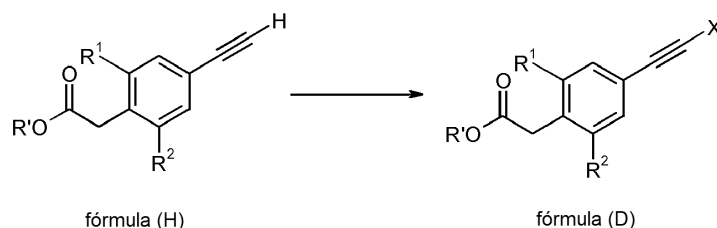
temperatura entre 25 °C y 100 °C, como se describe por J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, documento WO 07/087684.



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

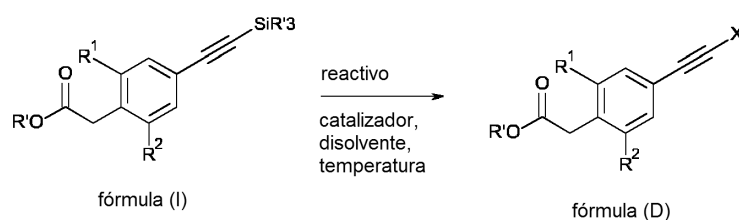
10 Se conocen los compuestos de fórmula (G), o pueden prepararse por métodos conocidos usando reactivos conocidos.

Pueden prepararse compuestos de fórmula (D), en la que X es cloro y R' es alquilo C₁-C₄, a partir de compuestos de fórmula (H) o compuestos de fórmula (I). En un enfoque, un compuesto de fórmula (H) se desprotona primero con una base tal como butil-litio, hidruro de sodio, diisopropilamida de litio o bromuro de etilmagnesio, luego se hace reaccionar con una fuente de cloro tal como N-clorosuccinimida, cloro o tetracloruro de carbono. La fuente de cloro específica se selecciona para proporcionar el cloro-acetileno requerido. Reacciones y condiciones similares se informan en la bibliografía (véanse, por ejemplo, M. Tajbakhsh, S. Habibzadeh, *Letters in Organic Chemistry* (2007), 4(7), 512-514; D. Sud, T. J. Wigglesworth, N. R. Branda, *Angewandte Chemie, International Edition* (2007), 46(42), 8017-8019; M. A. P. Martins, D. J. Emmerich, C. M. P. Pereira, W. Cunico, M. Rossato, N. Zanatta, H. G. 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).



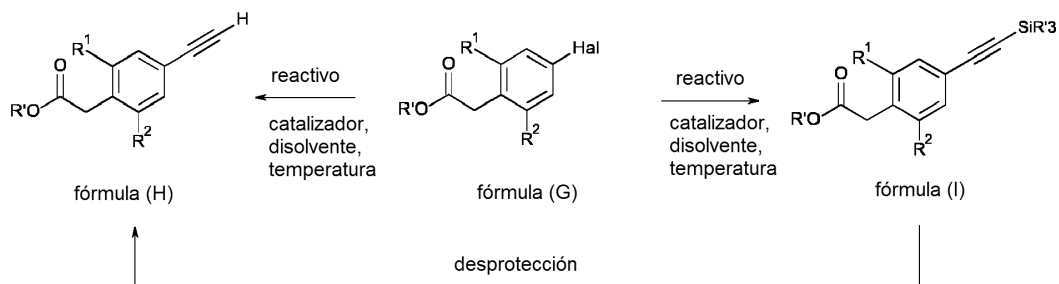
25 En otro enfoque, puede prepararse un compuesto de fórmula (D), en la que X es cloro y R' es alquilo C₁-C₄, a partir de un compuesto de fórmula (H) mediante tratamiento con una mezcla de reactivos que son conocidos por promover la cloración, tal como carbonato de potasio, bromuro de tetrabutilamonio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

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

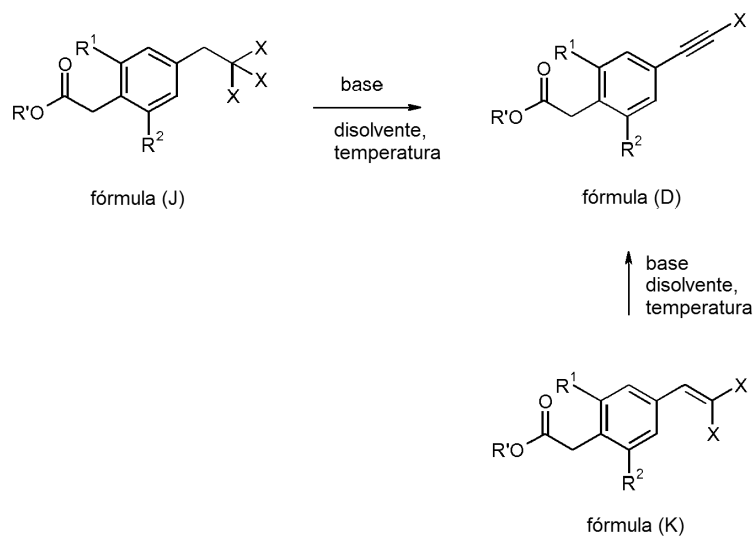


Puede prepararse un compuesto de fórmula (I), en la que R' es alquilo C₁-C₄, haciendo reaccionar un compuesto de fórmula G con un trialquilsilacetileno, en condiciones similares descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (G) en un compuesto de fórmula (D) (en la que X es metilo).

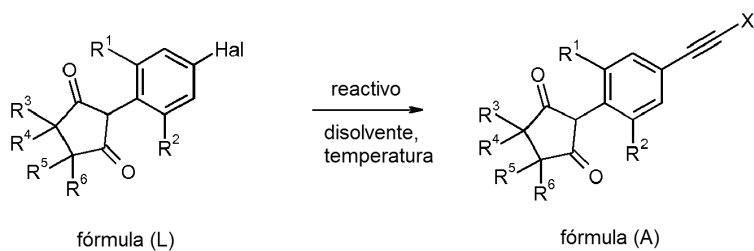
- 5 Un compuesto de fórmula (H) pueden o bien prepararse por desprotección de un compuesto de fórmula (I) en condiciones conocidas, o bien haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (G) con un reactivo de transferencia de etinilo tal como tributilestannilacetileno, complejo de acetiluro de litio-etilendiamina, bromuro de etinilcinc o cloruro de etinilmagnesio en presencia de un sistema de catalizador adecuado, en condiciones similares a aquellas descritas previamente (véanse por ejemplo, C. Fischer, J. Methot, H. Zhou, A. J. Schell, B. Munoz, A. A. Rivkin, S. P. Ahearn, S. Chichetti, R. N. Maccoss, S. D. Kattar, M. Christopher, C. Li, A. Rosenau, W. C. Brown, documento WO 2010/071741; M. Behler, A. Eluntlaut, C. Ferman, A. Chapuf, documento 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).
- 10



- 15 En un enfoque adicional, un compuesto de fórmula (D) (en la que X es cloro) pueden o bien 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 aquellas descritas en la bibliografía, por ejemplo, tratamiento usando *tert*-butóxido de potasio en *tert*-butanol a una temperatura entre 25 °C y 150 °C, o 2,2,6,6-tetrametilpiperidina de litio en tetrahidrofurano a una temperatura entre -25 °C y 50 °C (véanse, por ejemplo, E. Bartmann, R. Hittich, H. Plach, U. Finkenzeller, documento US5188759 e *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 1978, vol. 16, 1051-1054). Un compuesto de fórmula (K) también puede convertirse en un compuesto de fórmula (D) en condiciones similares a aquellas descritas en la bibliografía, por ejemplo, mediante tratamiento con carbonato de cesio en *N,N*-dimetilformamida a una temperatura entre 25 °C y 150 °C, *tert*-butóxido de sodio en tolueno a una temperatura entre 25 °C y 150 °C, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno en sulfóxido de dimetilo a una temperatura entre 0 °C y 50 °C y *tert*-butóxido de potasio en tetrahidrofurano a una temperatura entre -78 °C y 25 °C (véanse, por ejemplo, B. C. G. Soederberg, S. P. Gorugantula, C. R. Howerton, J. L. Petersen, S. W. Dantale, *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. Buló, 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). Pueden prepararse compuestos de fórmula (J) y (K) (en la que X es cloro) a partir de compuestos conocidos usando métodos y reactivos conocidos.
- 20
- 25
- 30

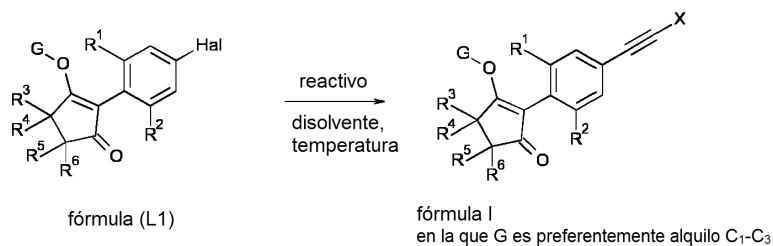


En un enfoque adicional, puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, directamente a partir de un compuesto de fórmula (L), en condiciones similares descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (G) en un compuesto de fórmula (D).



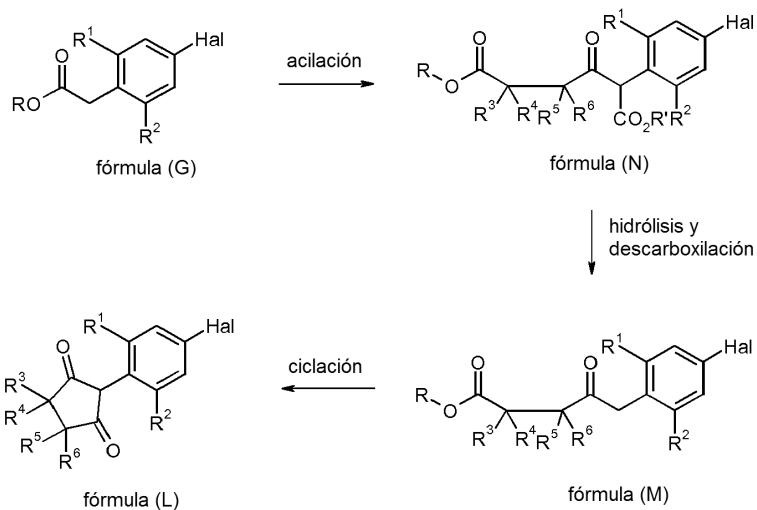
5

En un enfoque todavía adicional, puede prepararse un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y G es preferentemente alquilo C₁-C₃, directamente a partir de un compuesto de fórmula (L1), en condiciones similares descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (G) en un compuesto de fórmula (D).

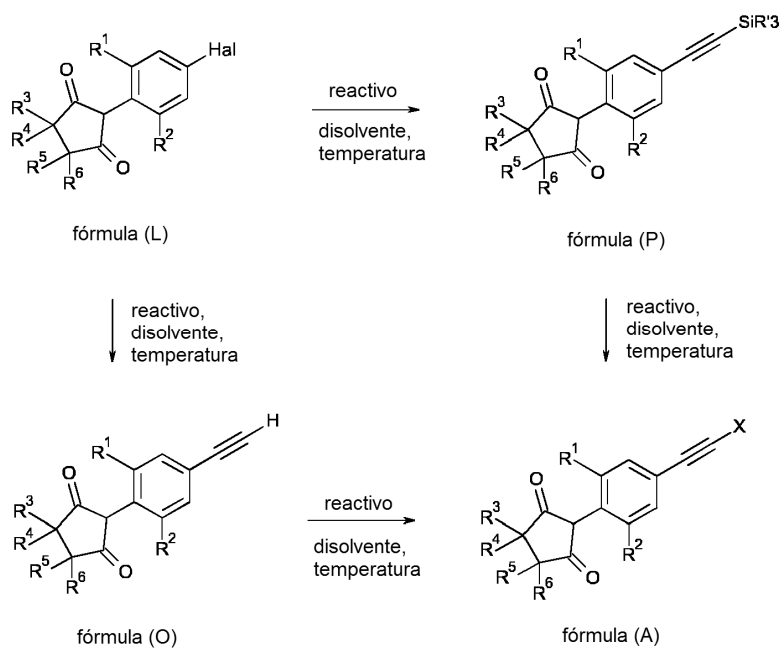


10

Puede prepararse un compuesto de fórmula (L) a partir de un compuesto de fórmula (G) usando procedimientos similares a aquellos previamente explicados brevemente.

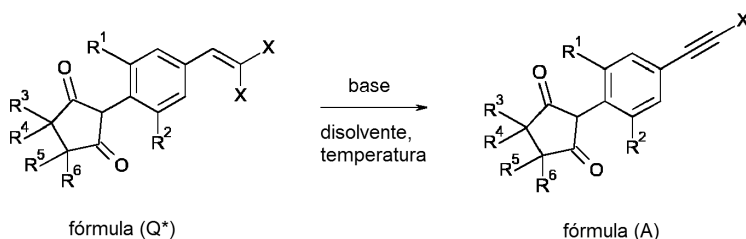


Puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es cloro, a partir de un compuesto de fórmula (L), mediante o bien un compuesto de fórmula (O) o bien un compuesto de fórmula (P), en la que R' es alquilo C₁-C₄, en condiciones similares a aquellas descritas previamente.



5

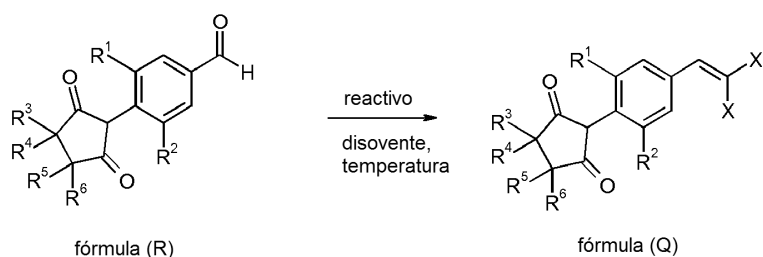
También puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es cloro, a partir de un compuesto de fórmula (Q*) en condiciones similares a aquellas descritas para convertir un compuesto de fórmula (K) en un compuesto de fórmula (D).



10

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

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



5 Puede prepararse un compuesto de fórmula (R) por la formilación de un compuesto de fórmula (L) (en la que Hal es cloro, bromo o yodo, preferentemente bromo o yodo). Condiciones adecuadas para efectuar la formilación de haluros de arilo son conocidas, e incluyen, por ejemplo, el tratamiento de un haluro de arilo con un reactivo organometálico adecuado, tal como cloruro de isopropil magnesio, *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio o *terc*-butil-litio, o mediante tratamiento con un metal alcalino o metal alcalinotérreo adecuado, tal como litio o magnesio, en un disolvente adecuado tal como dietil éter, dimetoxietano o tetrahidrofurano. El reactivo de arilmetal resultante se hace entonces reaccionar con un agente de formilación adecuado tal como *N,N*-dimetilformamida o *N*-formilmorfolina. Alternativamente, puede prepararse un compuesto de fórmula (R) a partir de un compuesto de fórmula (L) (en la que Hal también puede ser un pseudohalógeno tal como triflato) mediante tratamiento con un agente de carbonilación, tal como monóxido de carbono, en presencia de un sistema de catalizador adecuado, base y agente reductor (véase, por ejemplo, L. Ashfield y C. Barnard, Org. Process Res. Dev., 11 (1), 39-43, 2007).

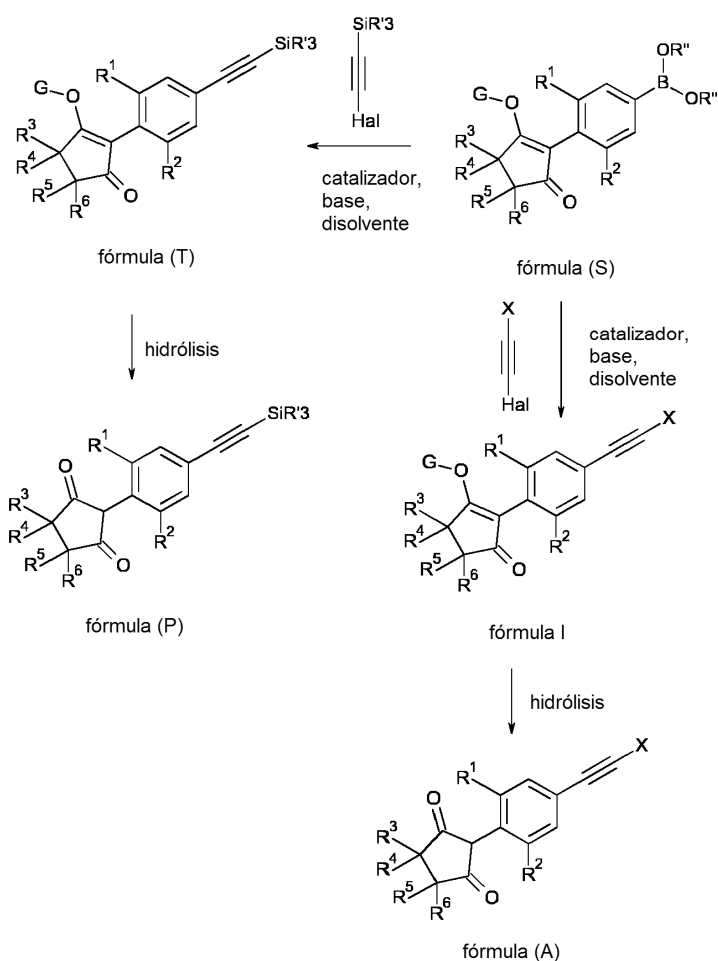
10



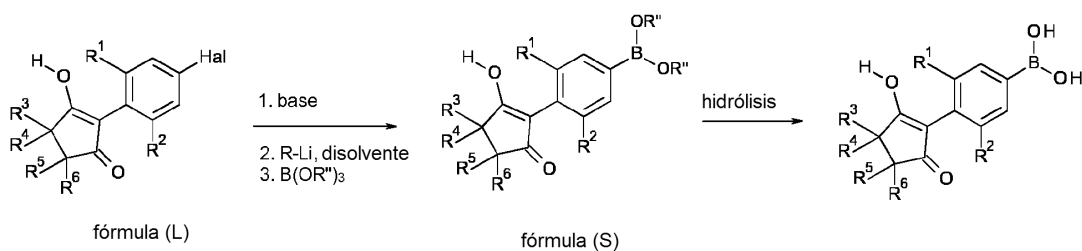
15 En un enfoque alternativo, puede prepararse un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y G es preferentemente metilo o etilo, a partir de un ácido borónico o éster borónico de fórmula (S) mediante tratamiento con o bien 1-bromo-1-propino o bien 1-yodo-1-propino en presencia de un sistema de catalizador adecuado, base adecuada, disolvente adecuado, a una temperatura adecuada. Reacciones similares son conocidas en la bibliografía, y condiciones preferidas implican hacer reaccionar un compuesto de fórmula (S) con 1-yodo-propino en presencia de 0,005-25 % de cloruro de paladio (II) con respecto a un compuesto de fórmula (S), y 1-10 equivalentes de carbonato de potasio en una mezcla de tolueno, agua y metanol a una temperatura entre 50 °C-150 °C, como se describe por Y. Shi, X. Li, J. Liu, W. Jiang, L. Sun, Tetrahedron Letters (2010), 51(28), 3626-3628. Puede prepararse un compuesto de fórmula (T), en la que G es preferentemente metilo o etilo y R' es alquilo C₁-C₄, en condiciones similares usando o bien 1-bromo-2-(trimetilsilil)acetileno o bien 1-yodo-2-(trimetilsilil)acetileno como componente de acoplamiento. Pueden prepararse compuestos de fórmula (A) y (P) a partir de compuestos de fórmula I y (T) respectivamente, mediante hidrólisis del enol éter.

20

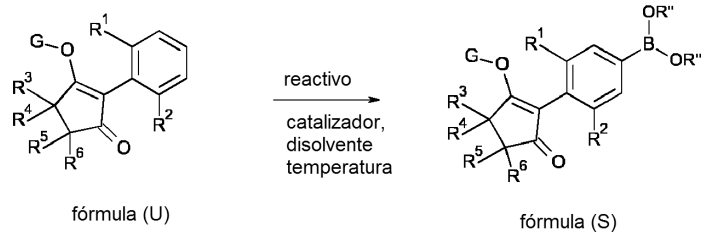
25



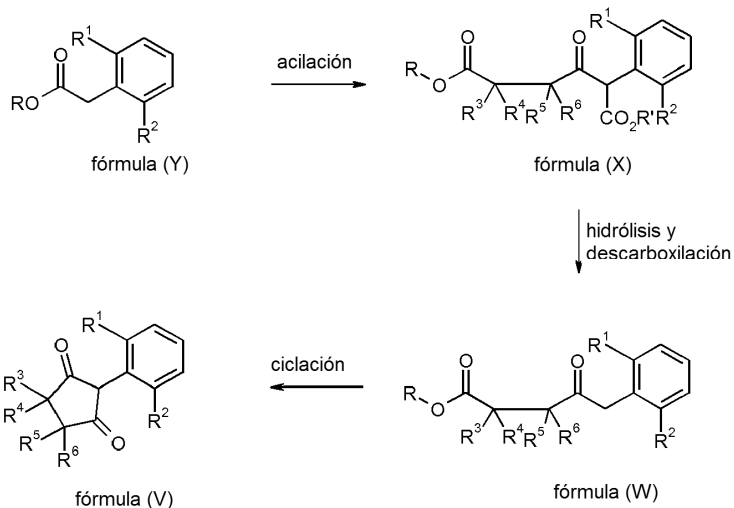
En un enfoque, puede prepararse un compuesto de fórmula (S) a partir de un compuesto de fórmula (L), en la que Hal es preferentemente yodo o bromo, mediante tratamiento con una base adecuada tal como hidruro de sodio, hidruro de potasio o cloruro de isopropilmagnesio, en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano o dietil éter, seguido de una reacción de intercambio metal-halógeno, preferentemente mediante tratamiento con un reactivo de alquil-litio tal como *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio o *terc*-butil-litio, o un reactivo de organomagnesio tal como cloruro de isopropilmagnesio, y posterior tratamiento con un trialquilborato, B(OR'')₃, preferentemente trimetilborato, dando el éster de boronato correspondiente de fórmula (S).



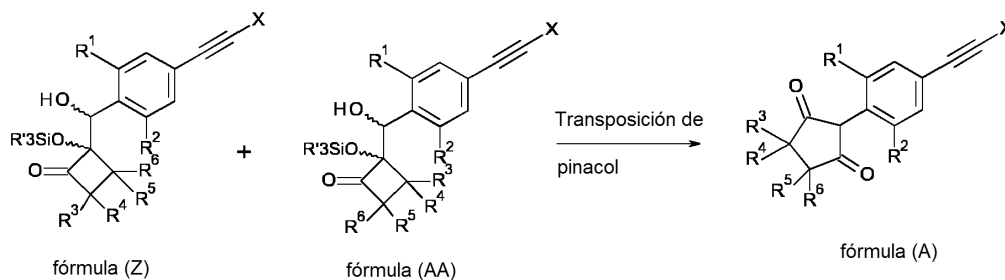
En un enfoque alternativo, puede prepararse un compuesto de fórmula (S) a partir de un compuesto de fórmula (U), en la que G es preferentemente metilo o etilo, por borilación de C-H con un agente de borilación adecuado, un sistema de catalizador adecuado, en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. Catalizadores adecuados incluyen dímero de 1,5-ciclooctadieno(metoxi)iridio (I) en combinación con 4,4'-di-*terc*-butil-2,2'-dipiridilo, agentes de borilación adecuados incluyen bis(pinacolato)diboro o pinacol-borano, y disolventes adecuados incluyen hexano, octano, tetrahidrofurano y metil *terc*-butil éter. Ejemplos similares son conocidos en la bibliografía (véanse, por ejemplo, J. F. Hartwig, *Chemical Society Reviews* (2011), 40(4), 1992-2002 y T. Ishiyama, N. Miyaoura, *Pure and Applied Chemistry* (2006), 78(7), 1369-1375). Condiciones preferidas incluyen tratar un compuesto de fórmula (U) con 0,05-10 % de dímero de 1,5-ciclooctadieno(metoxi)iridio (I) (con respecto a un compuesto de fórmula (U)), 0,05-10 % de 4,4'-di-*terc*-butil-2,2'-dipiridilo (con respecto a un compuesto de fórmula (U)), y 1-2 equivalentes de bis(pinacolato)diboro (con respecto a un compuesto de fórmula (U)) en metilo *terc*-butil éter a una temperatura entre 50 °C - 150 °C, opcionalmente bajo microondas irradiación, como se describe por P. Harrison, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, *Organic Letters* (2009), 11(16), 3586-3589.



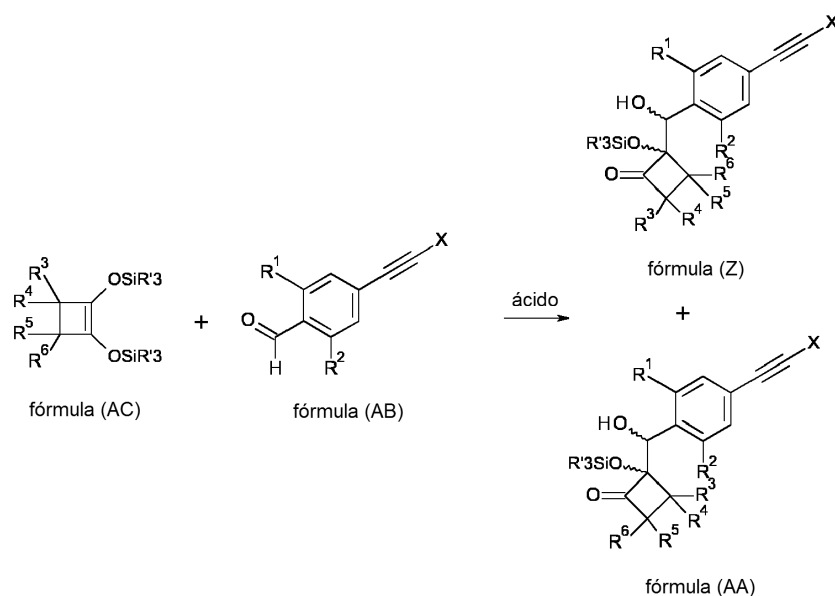
Pueden prepararse compuestos de fórmula (U) a partir de compuestos de fórmula (W) usando los procedimientos similares descritos anteriormente, a partir de compuestos de fórmula (Y) que son compuestos conocidos.



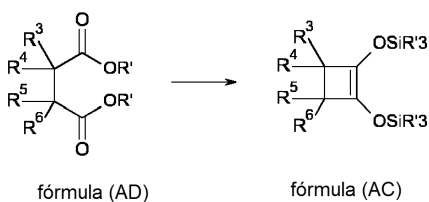
- 5 Adicionalmente, puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, por la transposición de pinacol de un compuesto de fórmula (Z) o un compuesto de fórmula (AA), en la que X es metilo y R' es alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo, en condiciones próticas o ácidas de Lewis (véanse, por ejemplo, Eberhardt, U. et. al., Chem. Ber. (1983), 116(1), 119-35, y Wheeler, T. N., documento US4283348). Condiciones preferidas incluyen hacer reaccionar un compuesto de fórmula (Z) o (AA) con ácido trifluoroacético a temperatura ambiente.



- 10 Puede prepararse un compuesto de fórmula (Z) y un compuesto de fórmula (AA), en la que X es metilo y R' es alquilo C₁-C₄ (preferentemente metilo), tratando un compuesto de fórmula (AC) con un compuesto de fórmula (AB) en presencia de un ácido tal como trifluoruro de boro, cloruro de titanio o yoduro de magnesio, opcionalmente en un disolvente adecuado tal como diclorometano, a una temperatura entre -80 °C y 30 °C (véanse, por ejemplo, Li, W.-D. Z. y Zhang, X.-X., Org. Lett. (2002), 4(20), 3485-3488; Shimada, J. et al., J. Am. Chem. Soc. (1984), 106(6), 1759-73; Eberhardt, U. et. al., Chem. Ber. (1983), 116(1), 119-35 y Wheeler, T. N. US4283348). Se conoce un compuesto de fórmula (AB), en la que X es metilo, o puede prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.
- 15

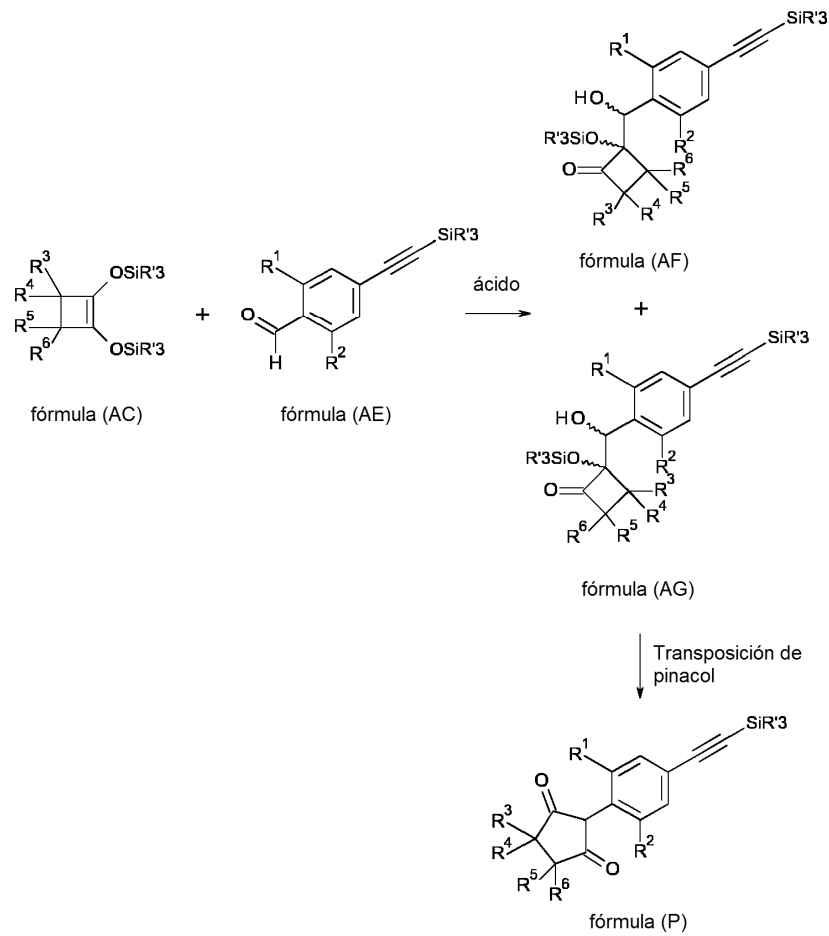


5 Pueden prepararse compuestos de fórmula (AC), en la que R' es alquilo C₁-C₄ (preferentemente metilo), a partir de compuestos de fórmula (AD), donde en R' es un grupo alquilo (preferentemente metilo), en presencia de clortrialquil C₁-C₄-sililo y un metal (preferentemente sodio) en un disolvente adecuado, tal como tolueno o dietil éter, a una temperatura entre 20 °C y 150 °C (véanse, por ejemplo, Blanchard, A. N. y Burnell, D. J., *Tetrahedron Lett.* (2001), 42(29), 4779-4781 y Salaun, J. et al., *Tetrahedron* (1989), 45(10), 3151-62).

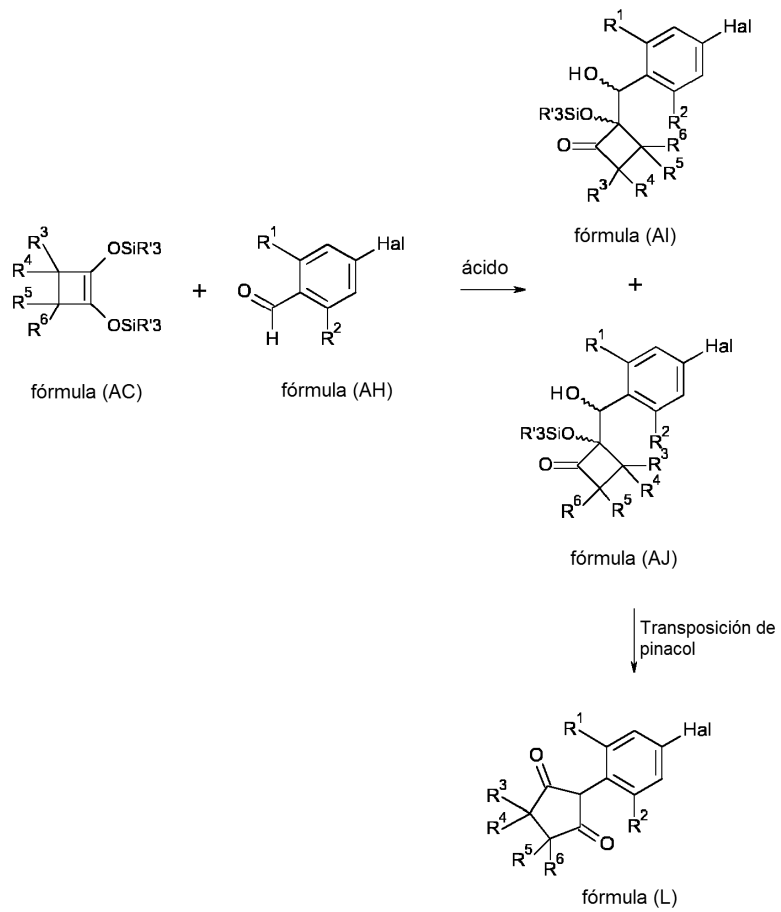


Los compuestos de fórmula (AD) son o bien compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

10 Similarmente, también pueden prepararse compuestos de fórmula (P) a partir de compuestos de fórmula (AC), en la que R' es alquilo C₁-C₄ (preferentemente metilo), y compuestos de fórmula (AE), en la que R' es alquilo C₁-C₄ (preferentemente metilo), usando procedimientos y condiciones similares descritos previamente. Los compuestos de fórmula (AE) son conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

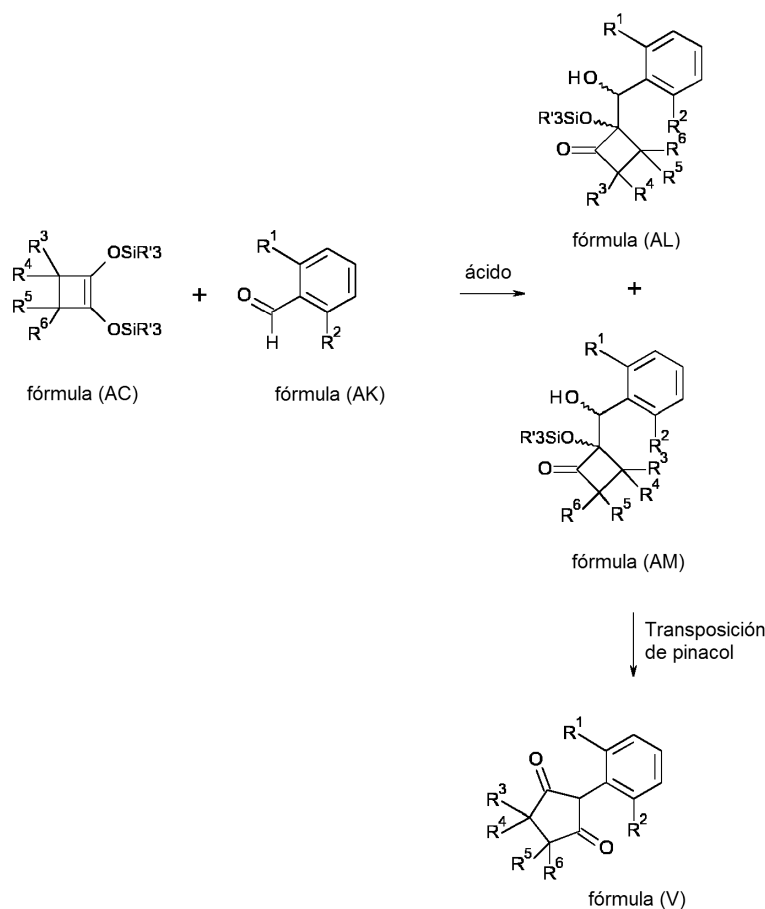


Similarmente, también pueden prepararse compuestos de fórmula (L) a partir de compuestos de fórmula (AC), en la que R' es alquilo C₁-C₄ (preferentemente metilo), y compuestos halogenados de fórmula (AH), usando procedimientos y condiciones similares descritos previamente. Los compuestos de fórmula (AH) son conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

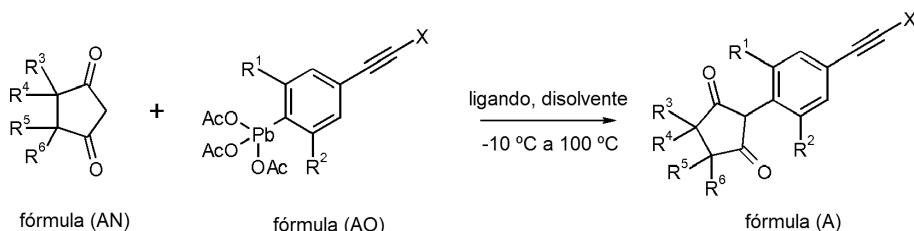


Adicionalmente, también pueden prepararse compuestos de fórmula (V) a partir de compuestos de fórmula (AC), en la que R' es alquilo C₁-C₄ (preferentemente metilo), y compuestos de fórmula (AK), usando procedimientos y condiciones similares descritos previamente. Los compuestos de fórmula (AH) son conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

5



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

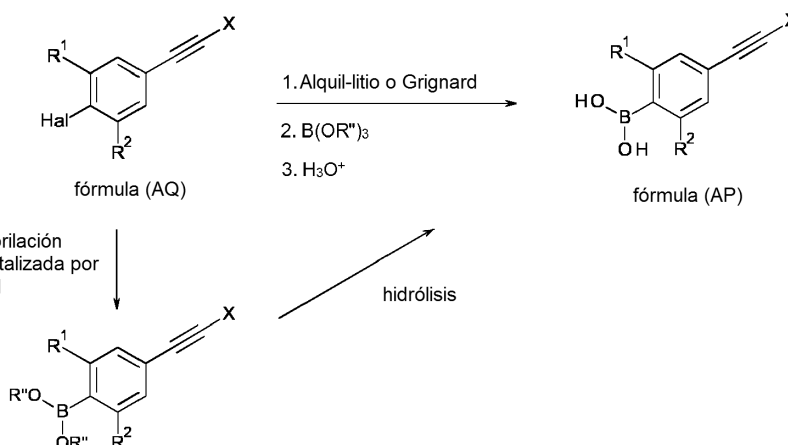


Los compuestos de fórmula (AN) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

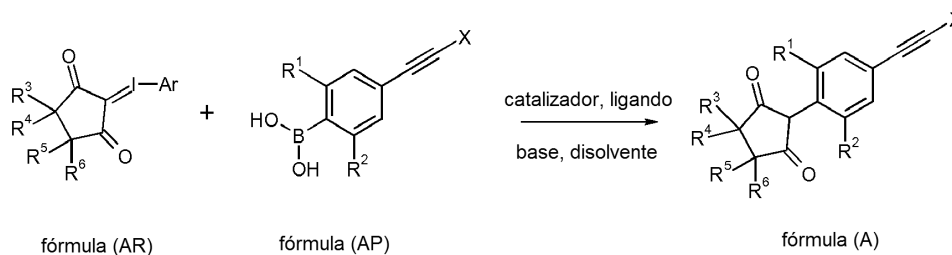
Puede prepararse un compuesto de fórmula (AO), en la que X es metilo, a partir de un compuesto de fórmula (AP) mediante tratamiento con tetraacetato de plomo en un disolvente adecuado, por ejemplo, cloroformo, a 25 °C a 100 °C (preferentemente 25-50 °C), y opcionalmente en presencia de un catalizador tal como diacetato de mercurio, según procedimientos descritos en la bibliografía (por ejemplo, véanse, 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).



Puede prepararse un ácido arilborónico de fórmula (AP), en la que X es metilo, a partir de un haluro de arilo de fórmula (AQ), en el que en la que X es metilo y Hal es bromo o yodo, por métodos conocidos (véanse, 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). Así, puede tratarse un haluro de arilo de fórmula (AQ) con un haluro de alquil-litio o alquil-magnesio a baja temperatura, y el reactivo de aril-magnesio o aril-litio obtenido se deja reaccionar con un borato de trialquilo, B(OR'')₃, preferentemente borato de trimetilo, dando un dialquilboronato de arilo que puede hidrolizarse al ácido borónico deseado de fórmula (AP) en condiciones ácidas. Alternativamente, puede lograrse la misma transformación global del compuesto (AQ) al compuesto (AP) mediante una reacción de borilación catalizada por paladio en condiciones conocidas usando reactivos conocidos (véanse, por ejemplo, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* (1995), 60, 7508-7501; y K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 5359-5363), seguido de hidrólisis del éster de boronato intermedio.

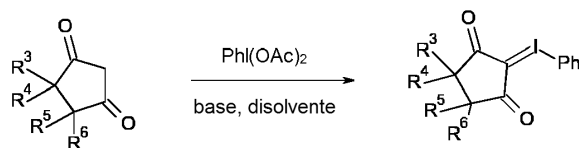


En un enfoque alternativo, puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, mediante la reacción de un compuesto de fórmula (AR), en el que Ar es un resto arilo (preferentemente fenilo), con un ácido arilborónico de fórmula (AP) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base adecuada, 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 preferentemente acetato de paladio (II). Ligandos adecuados incluyen trifenilfosfina, triciclohexilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclohexilfosfina-2',6'-dimetoxibifenilo, 2-diciclohexilfosfina-2',4',6'-triisopropilbifenilo, 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno y 1,2-bis(difenilfosfina)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 metales alcalinos, especialmente hidróxido de litio. Un disolvente adecuado es 1,2-dimetoxietano acuoso.

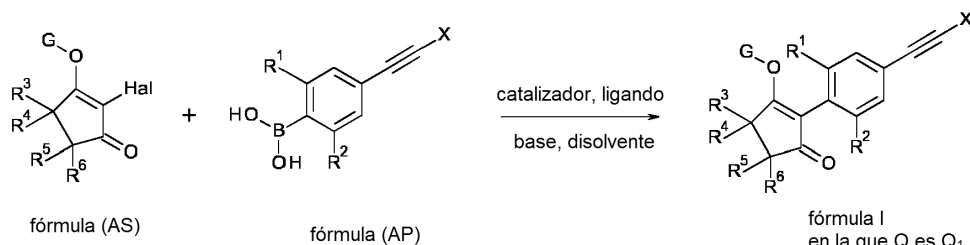
Puede prepararse un compuesto de fórmula (AR) a partir de un compuesto de fórmula (AN) mediante tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como un (diacetoxi)yodobenceno o yodosilbenceno y una base tal como carbonato sódico acuoso, hidróxido de litio o hidróxido sódico en un disolvente tal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



fórmula (AN)

fórmula (AR)

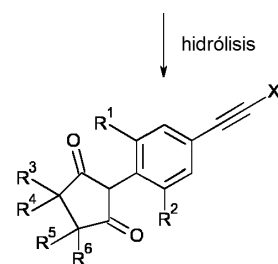
5 En un enfoque adicional, puede prepararse un compuesto de fórmula I (en la que Q es Q1, X es metilo y G es preferentemente metilo o etilo) haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AS) (en la que G es preferentemente alquilo C₁₋₄, y Hal es un halógeno, preferentemente bromo o yodo), con un ácido arilborónico de fórmula (AP) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, por ejemplo, 0,001-50 % de acetato de paladio (II) con respecto al compuesto (AS), y una base, por ejemplo, 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (AS), y preferentemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo, 0,001-50 % de (2-diciclohexilfosfino)-2',6'-dimetoxibifenilo con respecto al compuesto (AS), y en un disolvente adecuado, por ejemplo, tolueno, preferentemente entre 25 °C y 200 °C. Acoplamiento similares son conocidos en la bibliografía (véase, por ejemplo, 10 Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990). Puede convertirse un compuesto de fórmula I en la que Q es Q1 en un compuesto de fórmula (A) mediante hidrólisis en condiciones conocidas.



fórmula (AS)

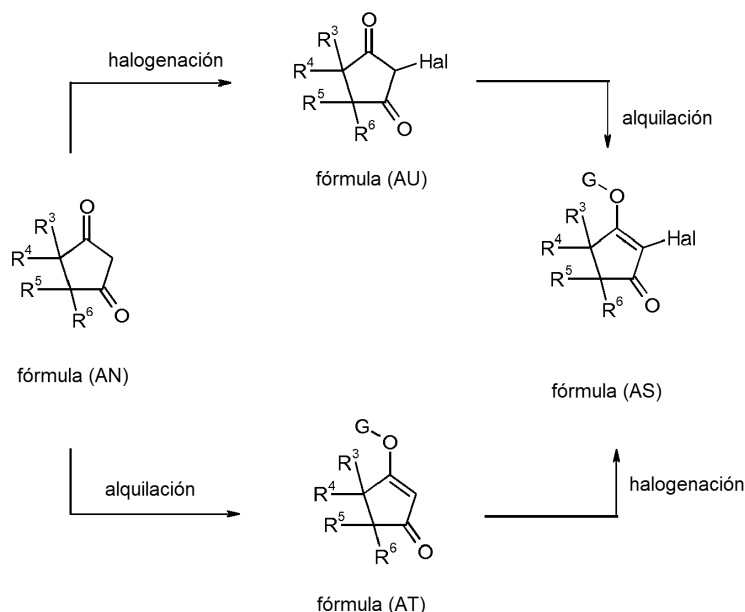
fórmula (AP)

fórmula I
en la que Q es Q₁



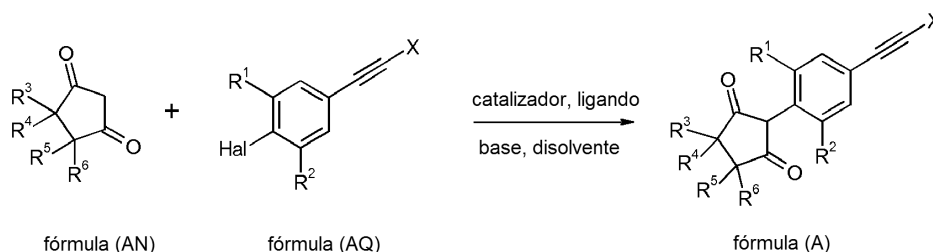
fórmula (A)

15 Puede prepararse un compuesto de fórmula (AS) halogenando un compuesto de fórmula (AN), seguido de reacción del haluro resultante de fórmula (AU) con un haluro de alquilo C₁-C₄ o tri-alquil C₁-C₄-ortoformiato en condiciones conocidas, por ejemplo, mediante los procedimientos de R. Shepherd y A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153-2155) y Y.-L. Lin et al. (Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690). Alternativamente, puede prepararse un compuesto de fórmula (AS) haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AN) con un haluro de alquilo C₁-C₄ o un tri-alquil C₁-C₄-ortoformiato, y halogenando el enol éter resultante de fórmula (AT) en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).

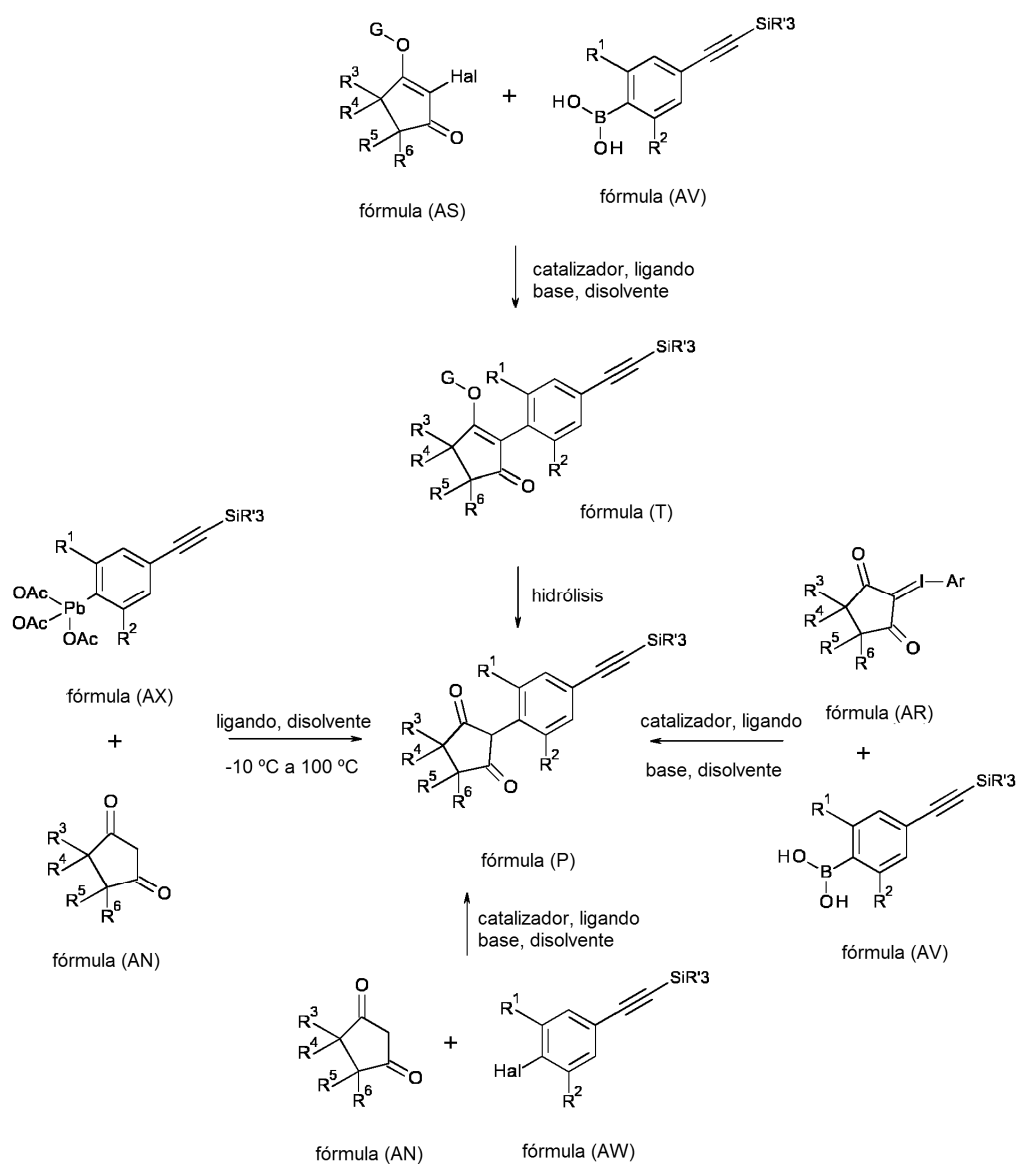


En un enfoque adicional, puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AN) con un compuesto de fórmula (AQ) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, por ejemplo, 0,001-50 % de acetato de paladio (II) con respecto al compuesto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

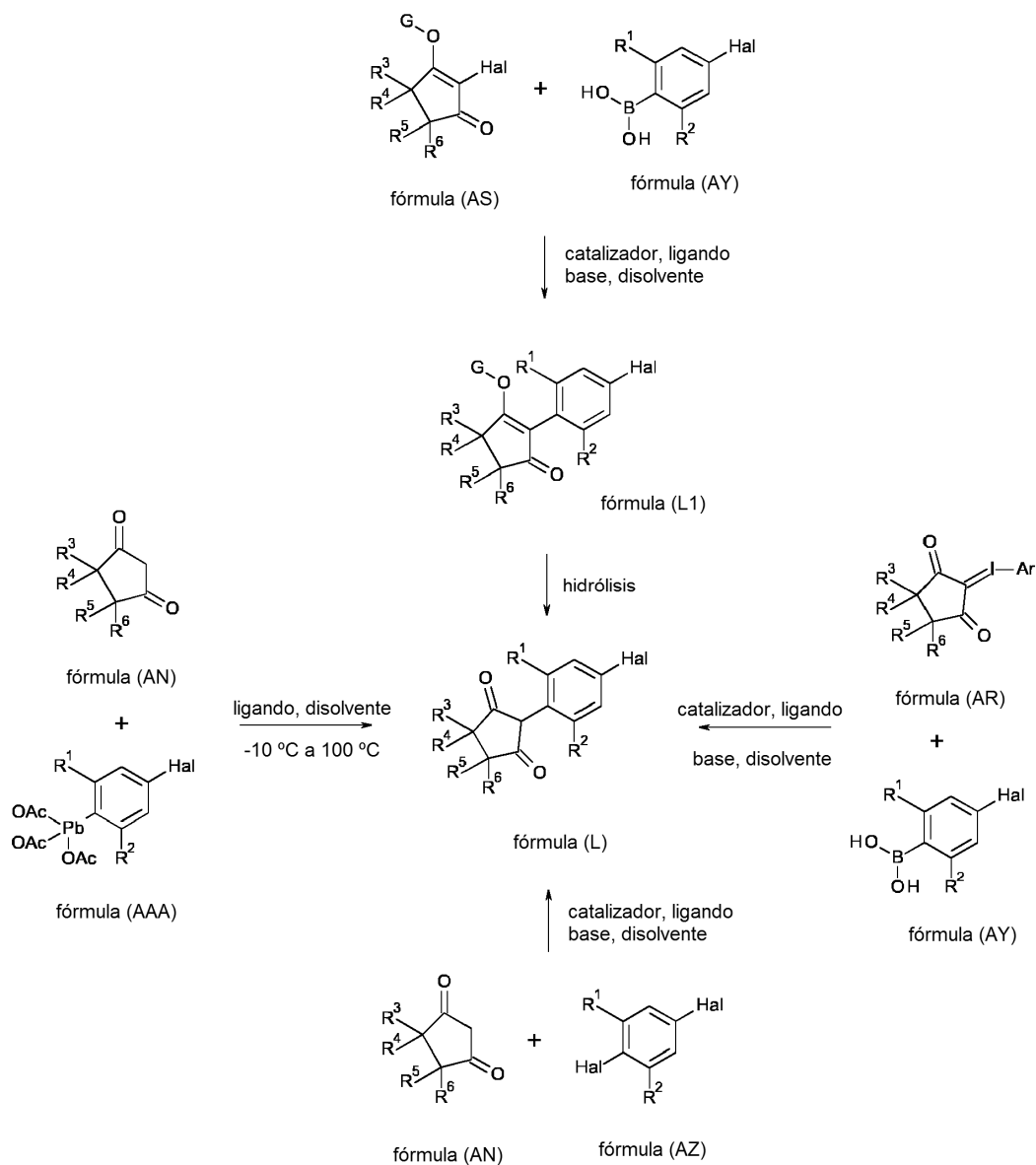
5



- 10 Acoplamiento similares son conocidos en la bibliografía (véanse, por ejemplo, S. Buchwald et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122, 1360-1370; B. Hong et al., documento WO 2005/000233). Alternativamente, puede prepararse un compuesto de fórmula (A) haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AN) con un compuesto de fórmula (AQ) en presencia de un catalizador de cobre adecuado, por ejemplo, 0,001-50 % de yoduro de cobre (I) con respecto al compuesto (AN), y una base, por ejemplo, 1 a 10 equivalentes de carbonato de cesio con respecto al compuesto (AN), y preferentemente en presencia de un ligando adecuado, por ejemplo, 0,001-50 % de L-prolina con respecto al compuesto (AN), y en un disolvente adecuado, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo, preferentemente entre 25 °C y 200 °C.
- 15 Acoplamiento similares son conocidos en la bibliografía (véanse, por ejemplo, Y. Jiang et al., *Synlett*, (2005), 18, 2731-2734, y X. Xie et al., *Organic Letters* (2005), 7(21), 4693-4695).

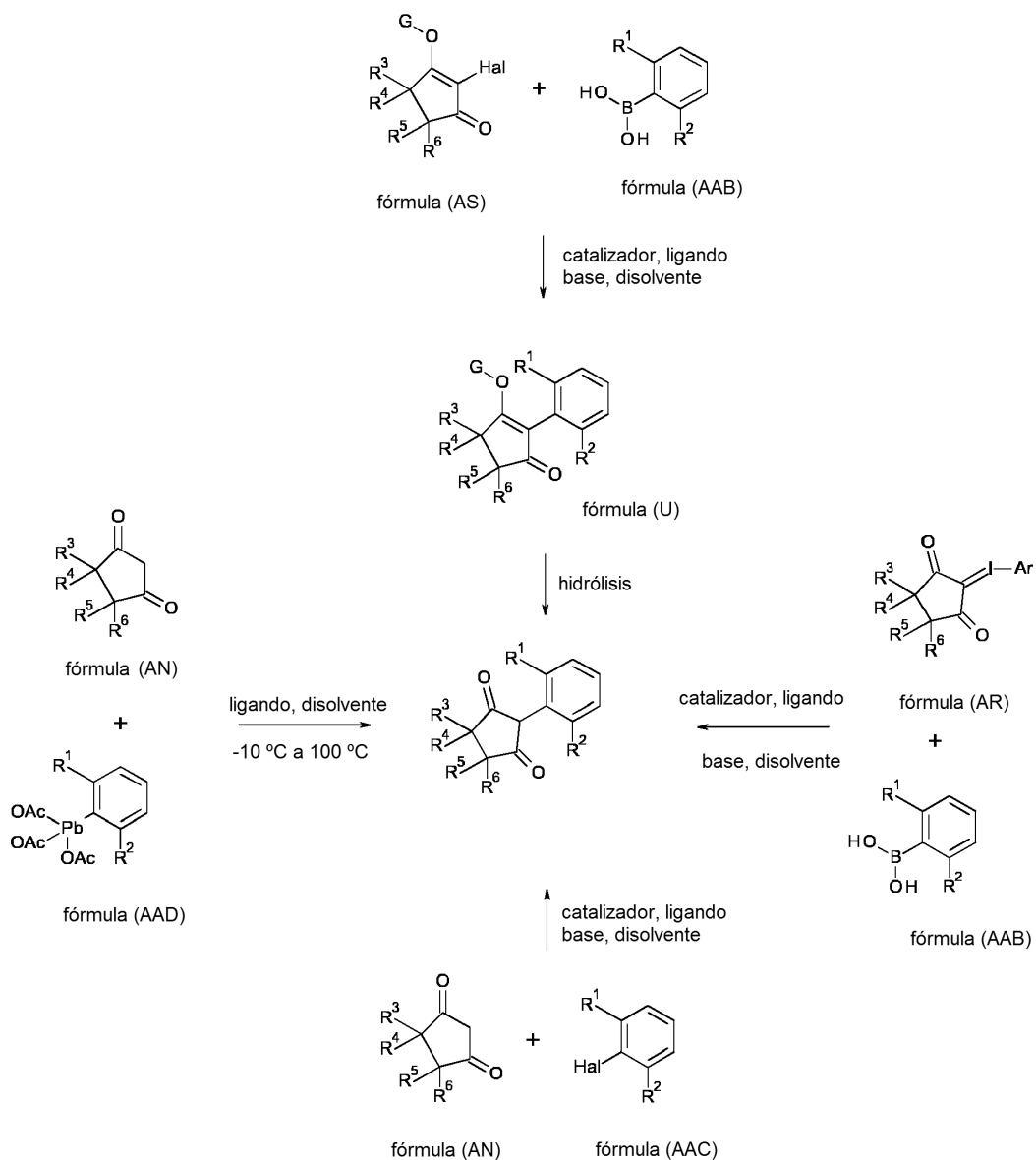


Similarmente, también puede prepararse un compuesto de fórmula (P) usando métodos similares descritos previamente, a partir de los compuestos (AV), (AW) y (AX) que son conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

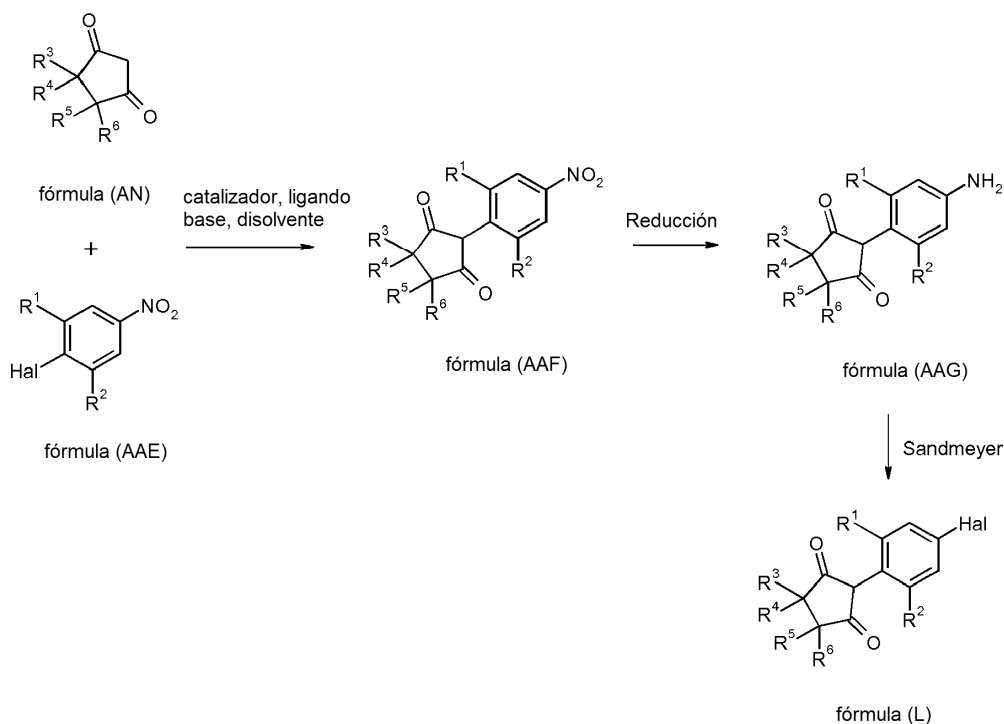


Similarmente, también puede prepararse un compuesto de fórmula (L) usando métodos similares descritos previamente, a partir de los compuestos (AY), (AZ) y (AAA) que son conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.

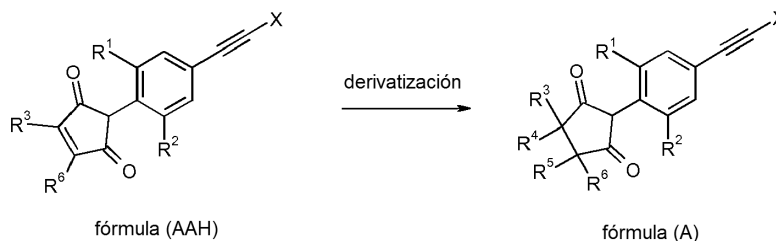
- 5 Adicionalmente, también puede prepararse un compuesto de fórmula (V) usando métodos similares descritos previamente, a partir de los compuestos (AAB), (AAC) y (AAD) que son conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos usando métodos conocidos.



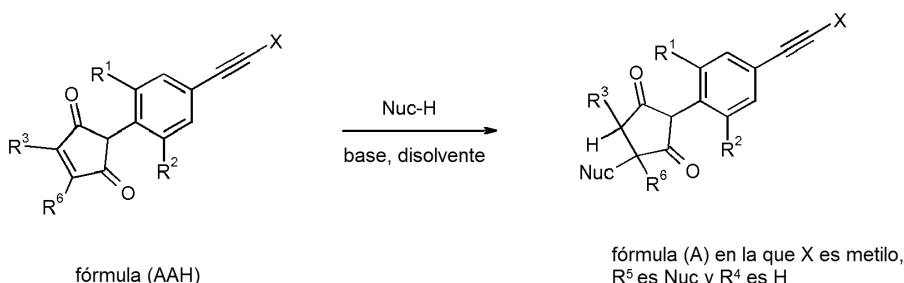
Además, puede prepararse un compuesto de fórmula (L) haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (AN) con un halonitrobenzenceno de fórmula (AAE) (en condiciones similares a aquellas descritas para el acoplamiento de un compuesto de fórmula (AN) y un compuesto de fórmula (AQ)), para producir un compuesto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



5 En un enfoque adicional, puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo, por derivatización de un compuesto de fórmula (AAH), que es un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo, G es hidrógeno y R⁴ y R⁵ juntos forman un enlace. Los compuestos de fórmula (AAH) son dionas cíclicas α,β-insaturadas y experimentan reacciones en presencia de reactivos conocidos por efectuar transformaciones de cetonas α, β-insaturadas para dar compuestos adicionales de fórmula (A).



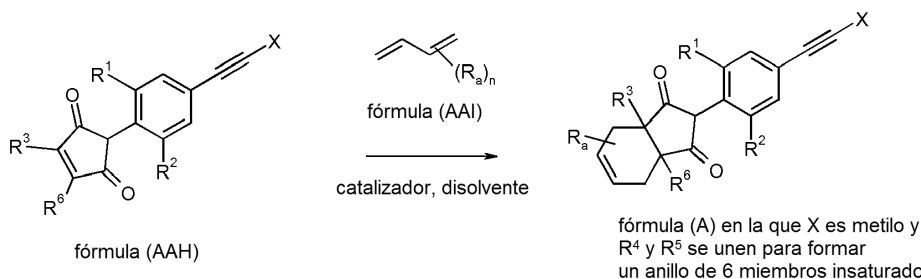
10 Por ejemplo, puede hacerse reaccionar un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, con un nucleófilo adecuado, Nuc-H, opcionalmente en presencia de una base adecuada y un disolvente adecuado para dar compuestos de fórmula (A), en la que en la que X es metilo y R⁵ es el grupo Nuc resultante del ataque nucleófilo y R⁴ es hidrógeno.



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

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

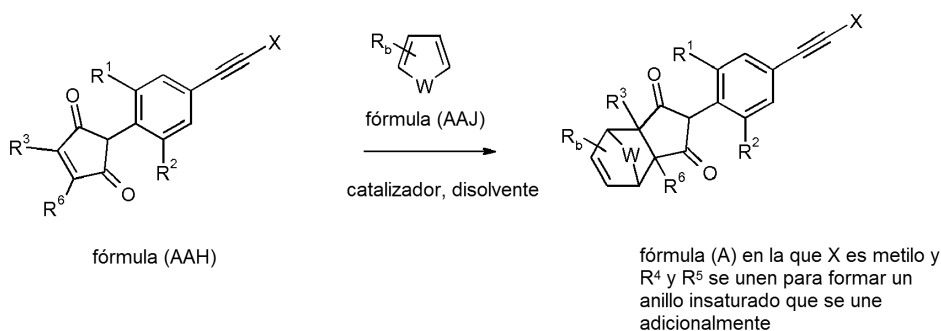
Por ejemplo, puede hacerse reaccionar un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, con un 1,3-dieno adecuado de fórmula (AAI), en la que R_a representa un sustituyente adecuado (tal como alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o tri-alquil C₁-C₄-sililoxi), y n es 0, 1 o 2, en condiciones adecuadas para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



5

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

10



Aquellos expertos en la materia apreciarán que los dienos cíclicos de fórmula (AAJ) que llevan una amplia variedad de sustituyentes R_b experimentarán reacciones de cicloadiación con un compuesto de fórmula (AAH) dando nuevos compuestos de fórmula (A), en condiciones apropiadas, por ejemplo, en presencia o ausencia de catalizadores de ácido de Lewis, tales como cloruro de aluminio, cloruro de bismuto (III), trifluorometanosulfonato de bismuto (III), trifluoruro de boro, cloruro de cerio (III), trifluorometanosulfonato de cobre (I), cloruro de dietilaluminio, cloruro de hafnio (IV), cloruro de hierro (III), perclorato de litio, trifluorometanosulfonato de litio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio, trifluorometanosulfonato de escandio (III), cloruro de estaño (IV), cloruro de titanio (IV), isopropóxido de titanio (IV), trimetilaluminio, *N*-trimetilsilil-bis(trifluorometansulfonil)imida, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de iterbio (III), yoduro de cinc y cloruro de circonio (IV), y en presencia o ausencia de disolventes tales como cloroformo, diclorometano, dietil éter, etanol, metanol, alcanos perfluorados tales como perfluorohexano, tolueno, agua, y líquidos iónicos tales como tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, y a presión atmosférica normal o en condiciones de alta presión, como se describen, por ejemplo, por G. Silvero et al., *Tetrahedron* (2005), 61, 7105-7111; I. Hemeon et al., *Synlett*, (2002), 11, 1815-1818; S. Otto y J. Engberts, *Pure Appl. Chem.* (2000), 72 (7), 1365-1372; R. Breslow, *Acc. Chem. Res.*, (1991), 24 (6), 159-164; K. Hara et al., *Org. Lett.*, (2005), 7 (25), 5621-5623; J. Augé et al., *Synlett*, (2000), 6, 877-879; B. Garrigues y A. Oussaid, *J. Organometallic Chem.*, (1989), 585, 253-255; B. Mathieu y L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.*, (1997), 38 (31), 5497-5500; M. Ordoñez et al., *Tetrahedron Asymmetry*, (1996), 7 (9), 2675-2686; S. Kobayashi et al., *Tetrahedron Lett.*, (1993), 34 (23), 3755-3758; C. Cativiela et al., U. Pindur et al., *Chem. Rev.*, (1993), 93, 741-761; *Tetrahedron*, (1992), 48 (31), 6467-6476; J. Aube et al., *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), 114, 5466-5467; S. Danishefsky y M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.*, (1985), 26 (21), 2507-2508 y referencias en su interior); Q. Chu, W. Zhang y D. Curran, *Tetrahedron Lett.*, (2006), 47, 9287-9290; K. Ishihara y K. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127 (30), 10504-10505; y A. Northrup y D. MacMillan, (2002), *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (11), 2458-2460.

15

20

25

30

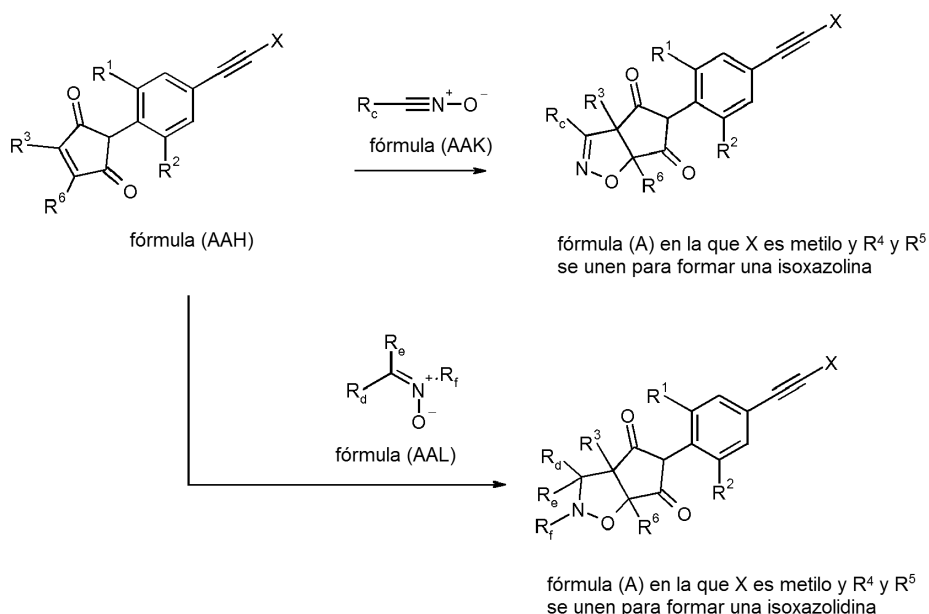
La reacción de compuestos de fórmula (AAH) con compuestos de fórmula (AAI) o con compuestos de fórmula (AAJ) proporciona compuestos de fórmula (A) en la que R⁴ y R⁵ se unen para formar un anillo insaturado. Tales compuestos son alquenos, que pueden experimentar reacciones típicas de alquenos (por ejemplo, reducción, halogenación o acoplamiento cruzado) para producir adicionalmente compuestos de fórmula (A).

35

Un compuesto de fórmula (AAH), en la que X es metilo, también puede actuar de dipolarófilo y, por tanto, experimentará un intervalo de 3+2 reacciones de cicloadiación con reactivos dipolares adecuados en condiciones adecuadas. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (AAH) puede reaccionar con un óxido de nitrilo de fórmula (AAK), en la que R_c es un sustituyente adecuado (por ejemplo, alquilo C₁-C₄ o arilo), o con una nitrona de fórmula (AAL), en

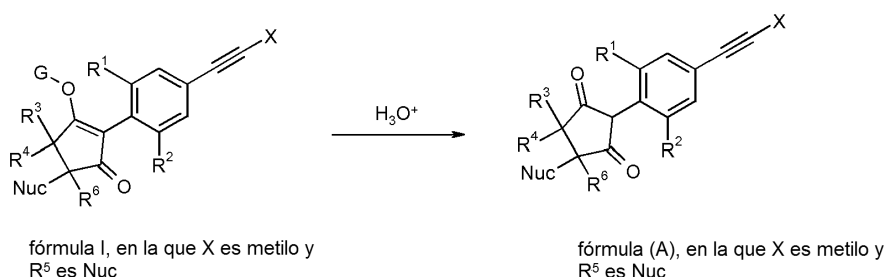
40

la que R_e , R_f y R_d son sustituyentes adecuados, por ejemplo, hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 , en condiciones apropiadas para dar compuestos adicionales de fórmula (A), en la que R^4 y R^5 , junto con los átomos a los que están unidos, forman un anillo de isoxazolina o isoxazolidina, respectivamente.

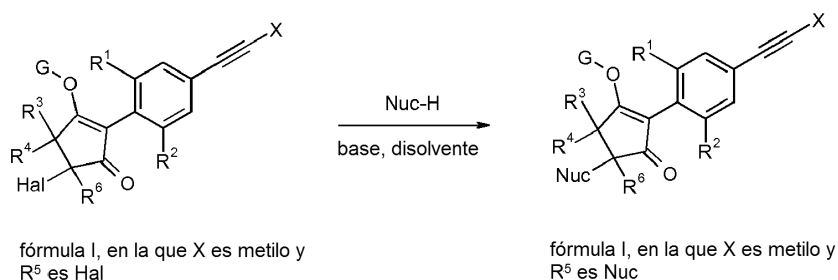


- 5 Condiciones adecuadas para efectuar 3+2 cicloadiciones se describen, por ejemplo, por L. Deng y Y. Hu, Synth. Commun. (2007), 37, 157-163; E. Kantorowski et al., J. Org. Chem., (1998), 63, 5272-5274; y por V. Jager y I. Muller, Tetrahedron (1985), 41 (17), 3519-3528.

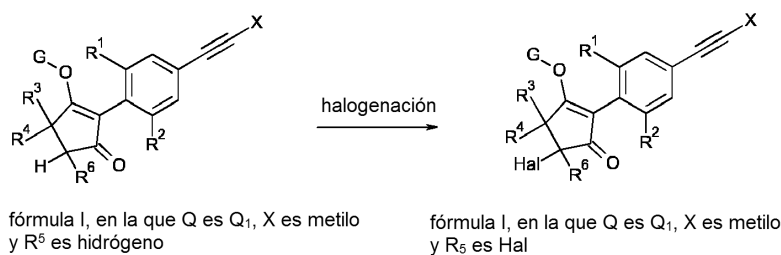
- 10 En un enfoque adicional, puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo y R^5 es Nuc (y Nuc es como se definió previamente) por la hidrólisis de un compuesto de fórmula I, en la que G es alquilo C_1 - C_4 , en condiciones ácidas.



- 15 Puede prepararse un compuesto de fórmula I (en la que X es metilo, G es alquilo C_1 - C_4 y R^5 es Nuc) a partir de un compuesto de fórmula I (en la que X es metilo, G es alquilo C_1 - C_4 , R^5 es Hal y Hal es cloro, bromo o yodo), mediante tratamiento con un nucleófilo, Nuc-H, opcionalmente en presencia de una base adecuada y en un disolvente adecuado. Condiciones adecuadas para efectuar las reacciones de sustitución nucleófila se describen, por ejemplo, por J. March, Advanced Organic Chemistry Tercera Edición, ed J. Wiley and Sons, 1985.

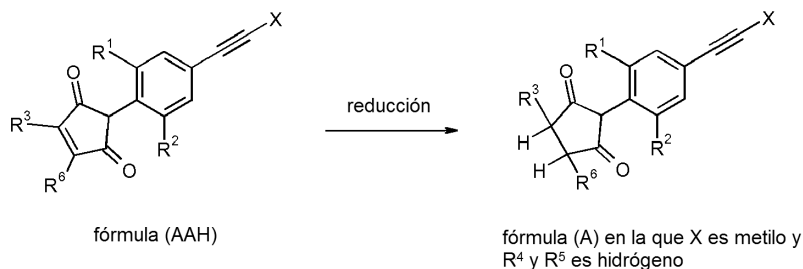


Puede prepararse un compuesto de fórmula I, en la que Q es Q_1 , X es metilo y R^5 es Hal, a partir de un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y R^5 es hidrógeno, por halogenación.

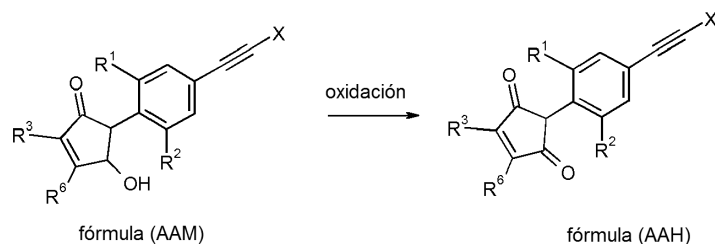


Por ejemplo, puede prepararse un compuesto de fórmula I, en la que Q es Q₁, X es metilo, Hal es cloro y G es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, haciendo reaccionar un compuesto de fórmula I, en la que X es metilo y R⁵ es hidrógeno, con cloruro de cobre (II) y cloruro de litio según el procedimiento de E. Kosower et al., J. Org. Chem., (1963), 28, 630. Alternativamente, puede prepararse un compuesto de fórmula (AM), en la que X es metilo, Hal es bromo y G es alquilo C₁-C₄, tratando un compuesto de fórmula I, en la que R⁵ es hidrógeno, con trifluorometanosulfonato de dibutilborilo y N-bromosuccinimida, por métodos similares a los descritos por P. Page et al., Tetrahedron (1995), 51 (4), 1285-1294).

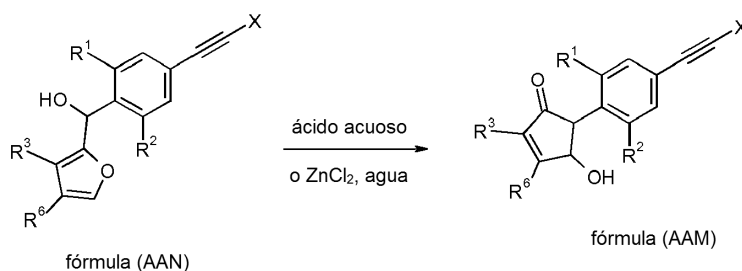
Alternativamente, puede prepararse un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo y R⁴ y R⁵ son hidrógeno, mediante reducción de un compuesto de fórmula (AAH) en condiciones que son compatibles con el sustrato, por ejemplo, en presencia de borohidruro de sodio y cloruro cuproso, como se describe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



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



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

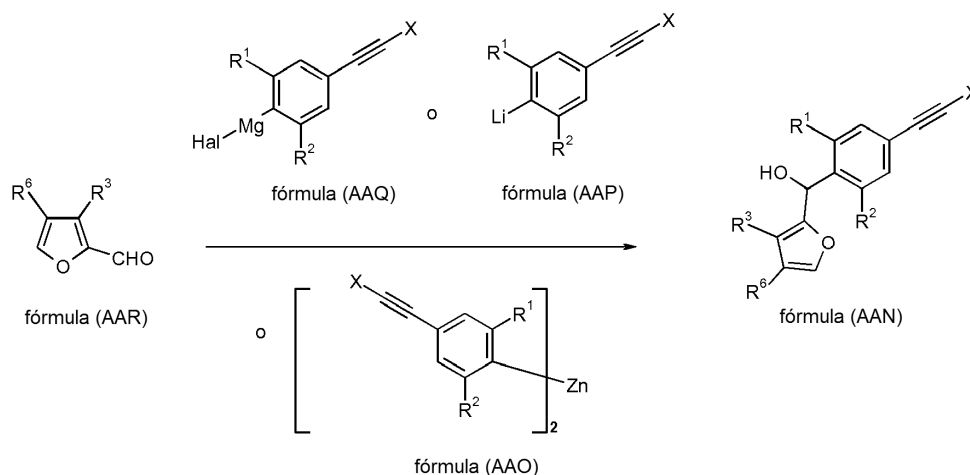


Por ejemplo, puede convertirse un compuesto de fórmula (AAN), en la que X es metilo, en un compuesto de fórmula (AAM) en presencia de una disolución acuosa de un ácido tal como ácido fosfórico o ácido polifosfórico en las condiciones descritas, por ejemplo, por K. Saito y H. Yamachika, documento US4371711.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

5

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

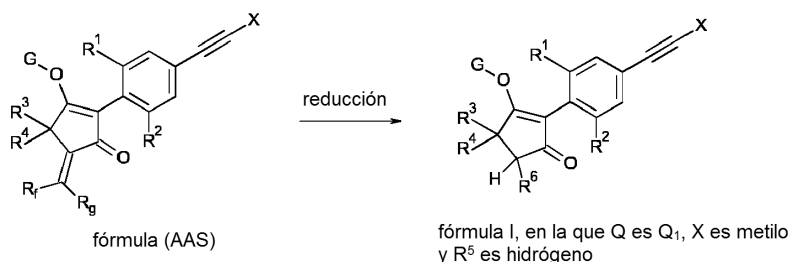
10



Pueden prepararse los reactivos organometálicos de fórmula (AAQ), fórmula (AAP) y fórmula (AAO), en la que X es metilo, por métodos conocidos a partir de un compuesto de fórmula (AQ).

15

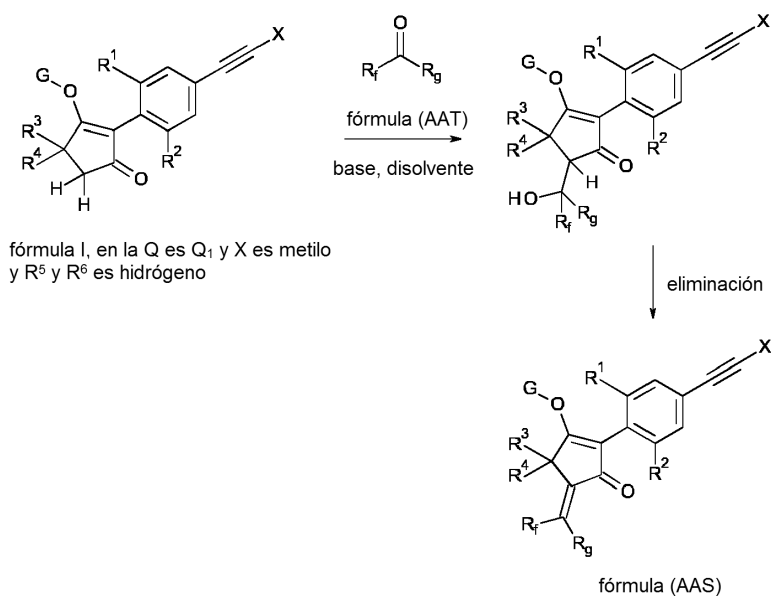
Adicionalmente, puede prepararse un compuesto de fórmula I, en la que Q es Q1, X es metilo y R⁵ es hidrógeno, por la reducción de un compuesto de fórmula (AAS), en la que R_f y R_g son sustituyentes adecuados, en condiciones similares a aquellas descritas para convertir un compuesto de fórmula (AAH) en un compuesto de fórmula (A), en la que X es metilo y R⁴ y R⁵ son hidrógeno.



20

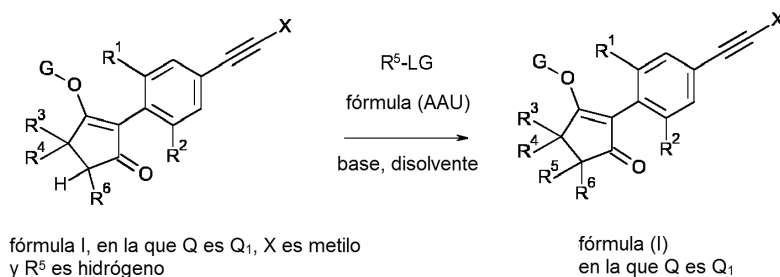
Puede prepararse un compuesto de fórmula (AAS), en el que Q es Q1, X es metilo, por ejemplo, a partir de un compuesto de fórmula I (en la que Q es Q1, X es metilo, R⁵ y R⁶ son hidrógeno y G es preferentemente metilo) y compuesto de fórmula (AAT), en condiciones básicas, seguido de eliminación. Bases adecuadas incluyen diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de sodio, *terc*-butóxido de potasio y la reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, a una temperatura entre -80 °C y 30 °C (véase, por ejemplo, Drege, E. et al. *Tetrahedron Letters* (2005), 46(42), 7263-7266 y Drege, E. et al., *Eur. J. Org. Chem.* (2006), (21), 4825-4840). Los compuestos de fórmula (AAT) son compuestos conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos usando métodos conocidos.

25



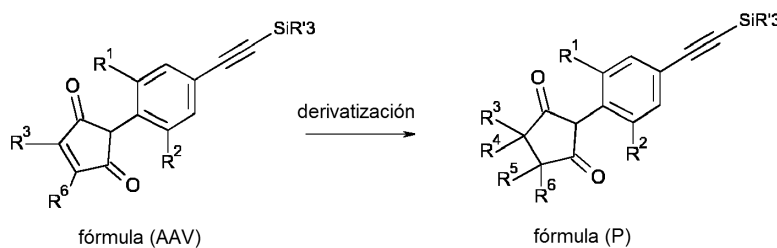
5
10

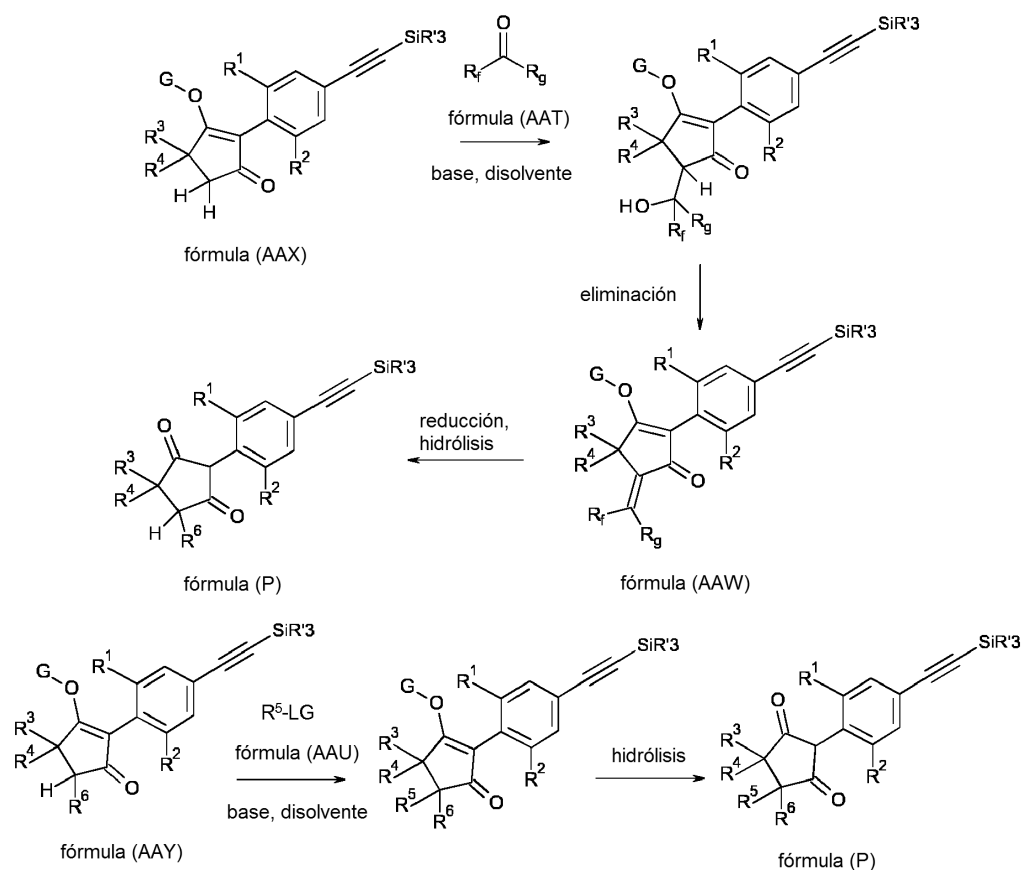
Además, puede obtenerse un compuesto de fórmula I, en la que Q es Q₁, X es metilo, haciendo reaccionar compuestos de fórmula I (en la que Q es Q₁, X es metilo, R⁵ es hidrógeno y G es preferentemente metilo), con compuestos de fórmula (AAU) en la que LG es un grupo saliente tal como halógeno (preferentemente yoduro o bromuro) o un alcohol activado (preferentemente mesilato, tosilato o triflato) en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de sodio, *tert*-butóxido de potasio y la reacción se realiza preferentemente en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano a una temperatura entre -80 °C y 30 °C. Reacciones similares se describen por Gulias, M. et al. *Org. Lett.* (2003), 5(11), 1975-1977. Los compuestos de fórmula (AAU) son compuestos conocidos, o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos usando reactivos conocidos.



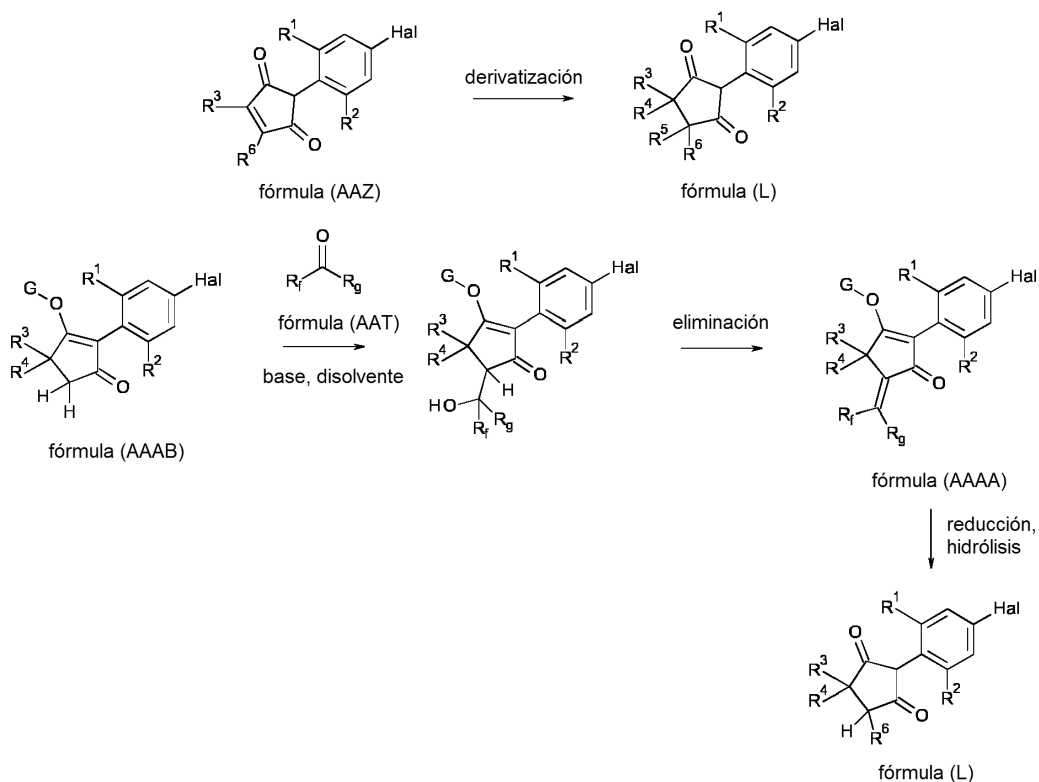
15

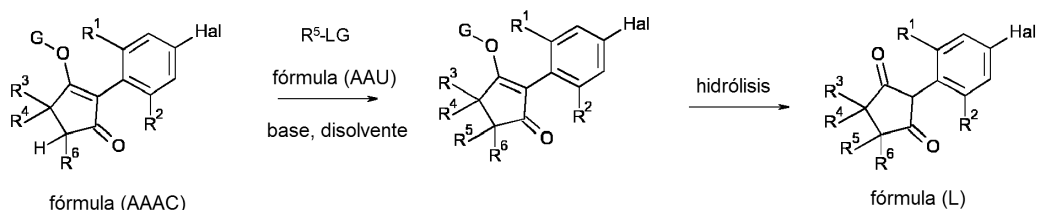
Usando química similar, puede prepararse un compuesto de fórmula (P) por la derivatización de un compuesto de fórmula (AAV), un compuesto de fórmula (AAX) o un compuesto de fórmula (AAY). Pueden prepararse compuestos de fórmula (AAV), (AAX) y (AAY) por vías análogas a aquellas descritas previamente.





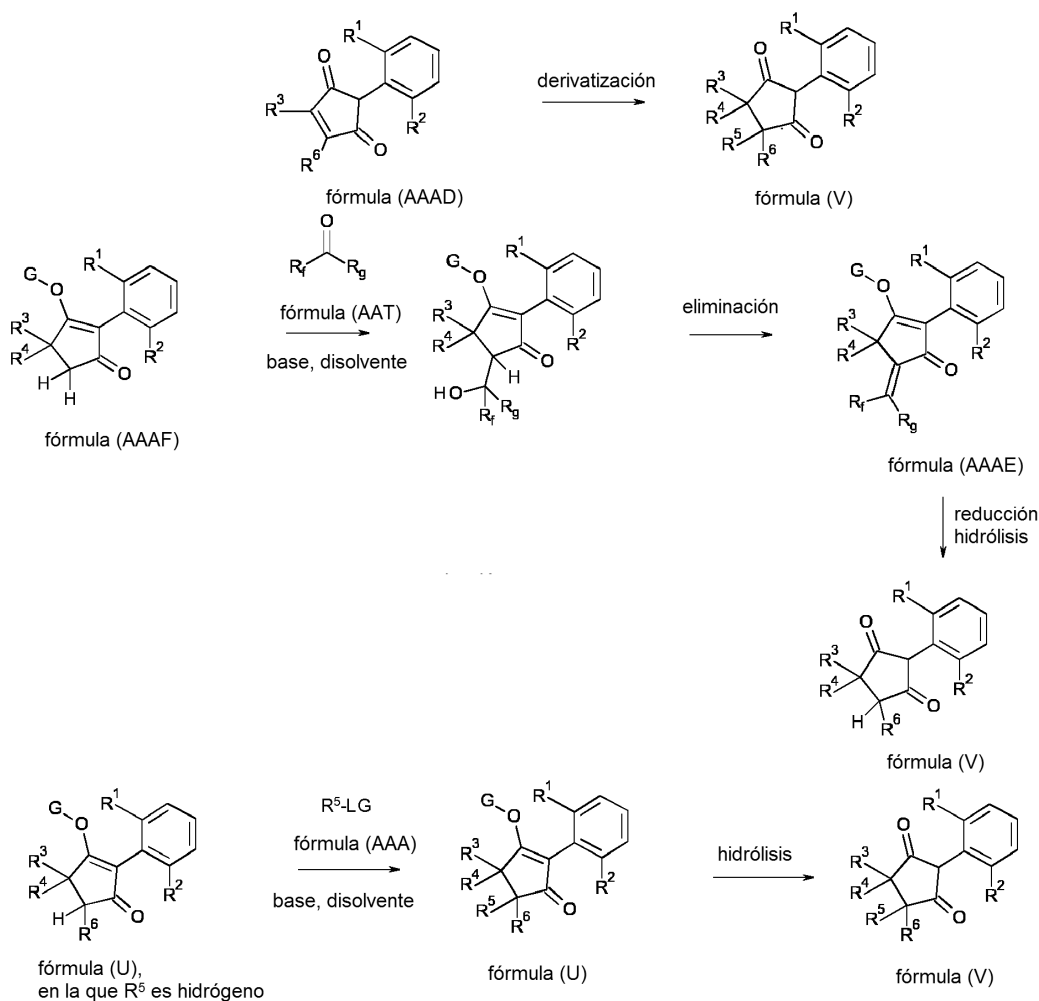
5 Similarmente, usando química similar, puede prepararse un compuesto de fórmula (L) por la derivatización de un compuesto de fórmula (AAZ), un compuesto de fórmula (AAAB) o un compuesto de fórmula (AAAC), usando química similar a la descrita anteriormente. Pueden prepararse compuestos de fórmula (AAZ), (AAAB) y (AAAC) por vías análogas a aquellas descritas previamente.





Finalmente, usando química similar, puede prepararse un compuesto de fórmula (V) por la derivatización de un compuesto de fórmula (AAAD), un compuesto de fórmula (AAAF) o un compuesto de fórmula (U) en las que R⁵ es hidrógeno. Los compuestos de fórmula (AAAD), (AAAF) y (U) pueden prepararse por vías análogas a aquellas descritas previamente.

5



10

Los compuestos de fórmula I, en donde Q es Q2 en general pueden prepararse mediante los métodos generales descritos a continuación.

15

Un compuesto de fórmula I, en donde Q es Q2 y 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, fluoroalcoxiC₁, fluoroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, SalquiloC₁-C₃, S(O)alquiloC₁-C₃, o S(O)₂alquiloC₁-C₃), o heteroarilo-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, nitro, S, S(O), o S(O)₂), 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, nitro, SalquiloC₁-C₃, S(O)alquiloC₁-C₃, o S(O)₂alquiloC₁-C₃); o alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH₂-, alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH=CH-, alquen-1-ilo-C₂-C₇CH₂-, alquen-1-il-C₂-C₇CH(alquiloC₁-C₂)-, fluoroalquen-1-iloC₂-C₄-CH₂-, alquin-1-iloC₂-C₇-CH₂-, o alquin-1-ilC₂-C₇-CH(alquiloC₁-C₂)-; pueden prepararse mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (2A), que es un compuesto de fórmula I en donde Q es Q2 y G es H,

20

(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), cuando Q es Q2 y que está unido mediante un átomo de carbono que no es carbonilo ni tiocarbonilo) tal como un haluro orgánico (en donde 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 alquilo $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{X}^f-\text{R}^h$ en donde X^f es oxígeno, un sulfuro de clorometil alquilo $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{X}^f-\text{R}^h$ en donde X^f es azufre, un haluro (por ejemplo, cloruro) de bencilo opcionalmente sustituido adecuado tal como $\text{Cl}-\text{CH}_2$ -[fenilo opcionalmente sustituido]- $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$ -[halógeno por ejemplo Cl], alcoxi $\text{C}_1-\text{C}_6-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$ -[halógeno por ejemplo Cl], alcoxi $\text{C}_1-\text{C}_6-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}$ -[halógeno por ejemplo Cl], un haluro de alqueno o alquino adecuado (por ejemplo cloruro) tal como alquen-1-ilo- $\text{C}_2-\text{C}_7-\text{CH}_2$ -[halógeno por ejemplo Cl] o alquin-1-ilo- $\text{C}_2-\text{C}_7-\text{CH}_2$ -[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 que es carbonilo o unidos a carbono que es tiocarbonilo] con un agente de acilación tal como un ácido carboxílico, $\text{HO}-\text{C}(\text{X}^a)\text{R}^a$, en donde X^a es oxígeno, un cloruro ácido, $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^a)\text{R}^a$, en donde X^a es oxígeno, o un anhídrido ácido, $[\text{R}^a\text{C}(\text{X}^a)]_2\text{O}$, en donde X^a es oxígeno, o un isocianato, $\text{R}^c\text{N}=\text{C}=\text{O}$, o un cloruro de carbamoilo, $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^d)-\text{N}(\text{R}^c)-\text{R}^d$ (en donde X^d es oxígeno y con la condición de que R^c o R^d sea hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoilo $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^d)-\text{N}(\text{R}^c)-\text{R}^d$ (en donde X^d es azufre y con la condición de que R^c o R^d sea hidrógeno), o un cloroformiato, $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^b)-\text{X}^c-\text{R}^b$ (en donde X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformiato $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^b)-\text{X}^c-\text{R}^b$ (en donde X^b es oxígeno y X^c es azufre), o un cloroditioformiato $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^b)-\text{X}^c-\text{R}^b$ (en donde X^b y X^c son azufre), o un isotiocianato, $\text{R}^c\text{N}=\text{C}=\text{S}$; o

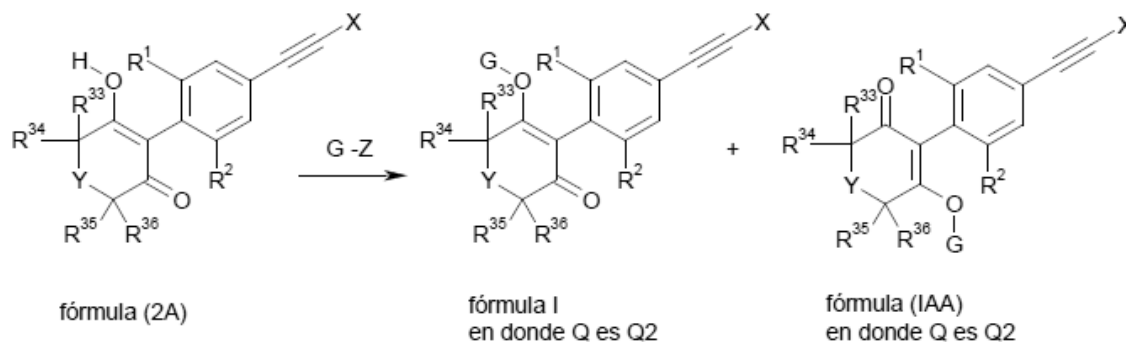
(c) mediante tratamiento secuencial con disulfuro de carbono y un agente alquilante; o

(d) con un agente de fosforilación tal como un cloruro de fosforilo, $\text{Cl}-\text{P}(\text{X}^e)(\text{R}^f)-\text{R}^g$; o

(e) con un agente sulfonilante tal como un cloruro de sulfonilo $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{R}^e$, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente (es decir equivalente molar) de base.

Cuando los sustituyentes R^{33} y R^{34} no son iguales a los sustituyentes R^{35} y R^{36} , y/o cuando R^{34} y R^{35} tomados juntos es una cadena asimétrica $-\text{C}(\text{R}^{37c})=\text{C}(\text{R}^{37d})$, estas reacciones pueden producir, además de un compuesto de fórmula I, un segundo compuesto de fórmula (IAA).

Esta invención abarca un compuesto de fórmula (I), en donde Q es Q2 y un compuesto de fórmula (IAA), junto con mezclas de estos compuestos en cualquier relación.



La O-alkilación de 1,3-dionas cíclicas es conocida; métodos adecuados son descritos, 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 realizarse mediante procedimientos similares a los descritos por R. Haines, US4175135, y por T. Wheeler, US4422870, US4659372 y US4436666. Típicamente, las dionas de fórmula (2A) pueden tratarse con un agente acilante, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente (es decir, un equivalente molar) de una base adecuada y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado. La 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, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio, y bases orgánicas adecuadas incluyen trialkilaminas, tal como trimetilamina y trietilamina, piridinas o otras bases de amina tal como 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno. Bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan para ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahydrofurano y 1,2-dimetoxietano y disolventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo. Ciertas bases, tales como

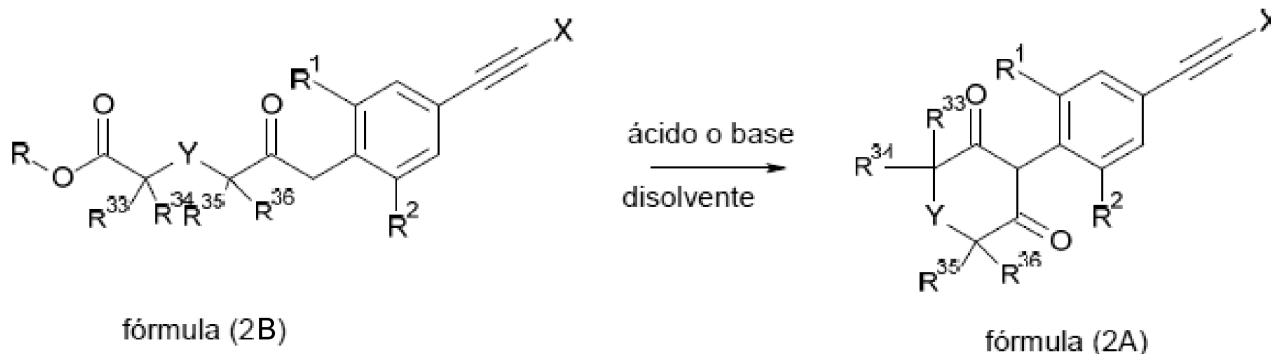
piridina y trietilamina, pueden utilizarse de forma exitosa como base y disolvente. Para casos en donde el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación preferiblemente se realiza en presencia de un agente de acoplamiento conocido tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, 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 son descritos, 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 las 1,3-dionas cíclicas puede realizarse, por ejemplo, utilizando un haluro de fosforilo o un haluro de tiofosforilo y una base, por ejemplo, mediante procedimientos análogos a los descritos por L. Hodakowski, US4409153.

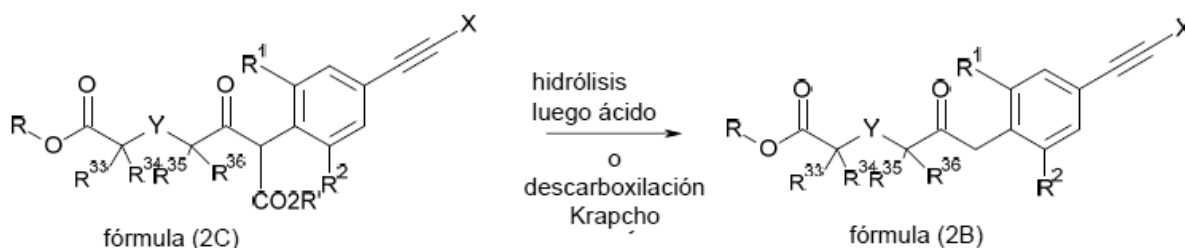
La sulfonilación de un compuesto de fórmula (2A) puede alcanzarse, por ejemplo, utilizando un haluro de sulfonyl arilo o alquilo, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente (es decir, equivalente molar) de base, por ejemplo mediante el procedimiento de C. Kowalski y K. Fields, *J. Org. Chem.* (1981), 46, 197-201.

Compuestos de fórmula (2A), en donde Y es S(O) o S(O)₂ pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (2A) 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.

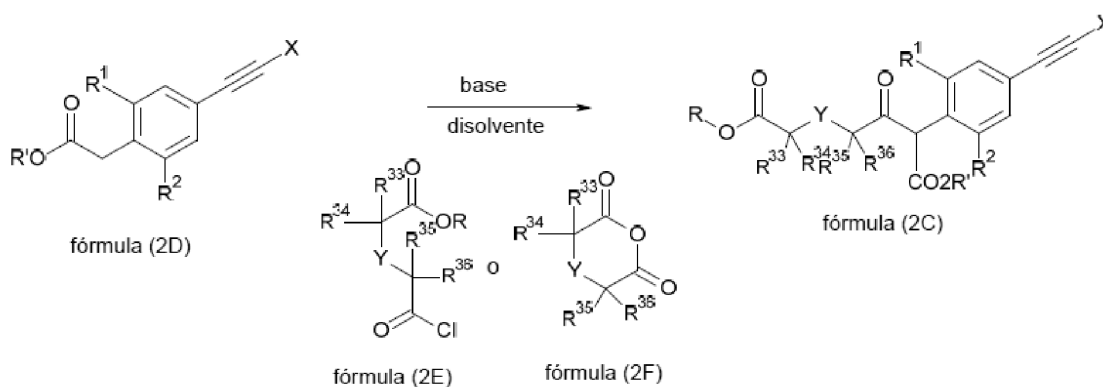
Un compuesto de fórmula (2A), en donde Y es O, S, C(O) o CR³⁸R³⁹ puede prepararse mediante la ciclización de un compuesto de fórmula (2B), preferiblemente en presencia de un ácido o base y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, por ejemplo mediante métodos análogos a los descritos por T. Wheeler, US4209532. Los compuestos de la fórmula (2B) han sido particularmente designados como intermediarios en la síntesis de los compuestos de la fórmula I en donde Q es Q2). Los compuestos de fórmula (2B) en donde R es hidrógeno o alquilo C₁-C₄ (especialmente metilo, etilo y *tert*-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 (2B) en donde R es alquilo (preferiblemente metilo o etilo) también puede ciclizarse en condiciones básicas en presencia de al menos un equivalente (es decir equivalente molar) de una base fuerte en un disolvente tal como tetrahidrofurano, tolueno, dimetilsulfóxido o *N,N*-dimetilformamida. Bases adecuadas incluyen *tert*-butóxido de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida de sodio o hidruro de sodio. Un compuesto de fórmula (2B), en donde R es alquilo, puede producirse a partir de un compuesto de fórmula (2B), en donde R es H, mediante esterificación en condiciones conocidas (por ejemplo mediante tratamiento con un alcohol, R-OH, en presencia de un catalizador ácido).



Un compuesto de fórmula (2B), en donde R es H, puede prepararse mediante hidrólisis de un compuesto de fórmula (2C) en donde R es H o alquilo y R' es alquilo (preferiblemente metilo o etilo), con posterior acidificación de la mezcla de reacción para efectuar la descarboxilación, por ejemplo mediante procesos similares a los descritos por, por ejemplo, T. Wheeler, US4209532. De forma alternativa, un compuesto de fórmula (2B), en donde R es alquilo o H puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2C), en donde R' es alquilo (preferiblemente metilo), a través de 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).



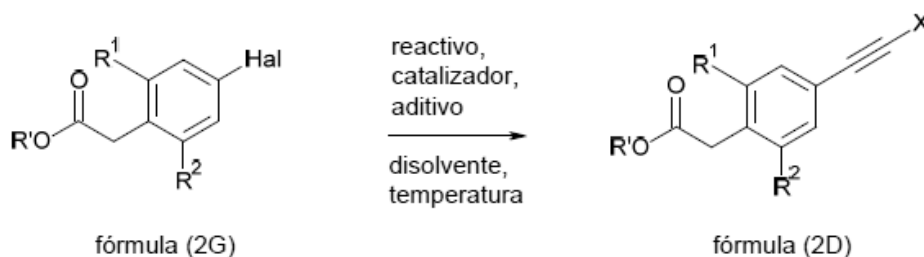
5 Un compuesto de fórmula (2C) en donde R es alquilo puede prepararse mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (2D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de fórmula (2E) en donde R es alquilo en condiciones básicas. Bases adecuadas incluyen *tert*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio y la reacción preferiblemente se lleva a cabo 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 (2C), en donde R es H, puede prepararse a partir de un anhídrido adecuado de fórmula (2F).



10 Los compuestos de fórmula (2E) y fórmula (2F) 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, documento WO 2008011130; O. Jentzer, M. Guglieri, documento WO 2009092795), o pueden prepararse mediante métodos similares a partir de materiales de partida comercialmente disponibles.

20 Compuestos de fórmula (2D), en donde X es metilo y R' es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (2G) con propina en presencia de un catalizador adecuado, opcionalmente un aditivo adecuado, opcionalmente en un disolvente adecuado a 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 de típicamente 0.001-25% mol con respecto a un compuesto de fórmula (2G). Aditivos adecuados incluyen sales de cobre, por ejemplo yoduro de cobre(I), en una cantidad de típicamente 0.001-50% mol con respecto a un compuesto de fórmula (2G) y sales de tetraalquilamonio. 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% mol de dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio(II) (con respecto a un compuesto de fórmula (2G)), 0.05-10% mol de trifenilfosfina (con respecto a un compuesto de fórmula (2G)), 0.05-25% mol de yoduro de cobre(I) (con respecto a un compuesto de fórmula (2G)), 5-200% mol de yoduro de tetrabutilamonio (con respecto a un compuesto de fórmula (2G)), trietilamina y *N,N*-dimetilformamida a una temperatura entre 25°C y 150°C . Dicha reacción es un ejemplo de un acoplamiento Sonogashira y reacciones similares son conocidas en la bibliografía (ver, por ejemplo, F. Labrie, S. Gauthier, J. Cloutier, J. Mailhot, S. Potvin, S. Dion, J.-Y. Sanceau, documento WO 2008124922; M. S. Viciu, S. P. Nolan, *Modern Arilation 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 (2D) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2G) mediante reacción con un reactivo de transferencia de propinilo tal como 1-propinilitio, 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. Wesig, G. Mueller, C. Pick, A. Matthes, *Synthesis* (2007), (3), 464-477; J. H. Chaplin, G. S. Gill,

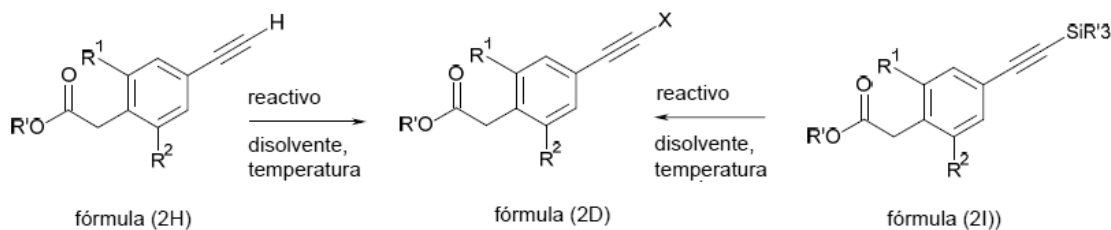
D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, documento WO07087684; A. Akao, T. Tsuritani, S. Quii, K. Sato, N. Nonoyama, T. Mase, N. Yasuda, Synlett (2007), (1), 31-36. A. Coelho Coton, E. Sotelo Perez, F. Guitian Rivera, A. Gil Gonzalez, documento WO 2011048247; C. H. Oh, S. H. Jung, Tetrahedron Letters (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 (2G) se hace reaccionar con bromuro de 1-propinilmagnesio en presencia de 0.05-10% mol de dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio(II) (con respecto a un compuesto de fórmula (2G)), 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, en el documento WO 07087684. Los compuestos de fórmula (2G) son conocidos, o pueden prepararse mediante métodos conocidos utilizando reactivos conocidos.



Los compuestos de fórmula (2D), en donde X es cloro y R' es alquiloC₁-C₄, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (2H) o compuestos de fórmula (2I). En un abordaje, un compuesto de fórmula (2H) se desprotona primero con una base tal como butilitio, hidruro de sodio, litiodiisopropilamida o bromuro de etilmagnesio, luego se hace reaccionar con una fuente de cloro tal como N-clorosuccinimida, cloro o tetracloruro de carbono. La fuente de cloro específica se selecciona para proporcionar el cloro-acetileno requerido. En la bibliografía se describen reacciones y condiciones similares (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. Rosato, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, Tetrahedron Letters (2004), 45(25), 4935-4938; A. Poloukhine, V. Rasadin, 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).

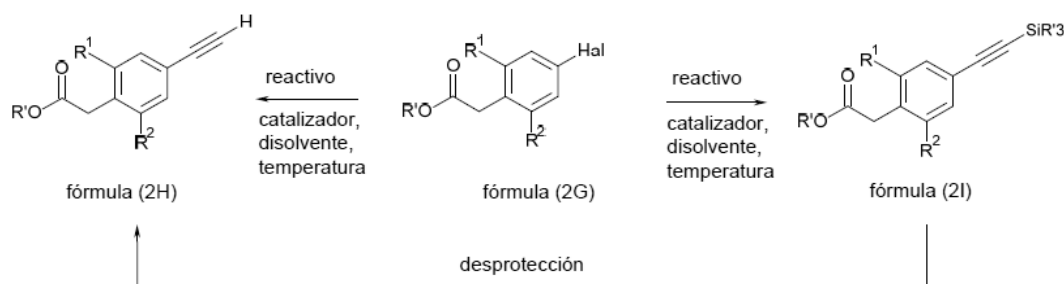
En otro abordaje, un compuesto de fórmula (2D), en donde X es cloro y R' es alquiloC₁-C₄, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2H) mediante tratamiento con una mezcla de reactivos que son conocidos por promover la cloración, tal como carbonato de potasio, bromuro de tetrabutilamonio 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. Kostrikin, 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). Las condiciones se seleccionan para proporcionar el cloro-acetileno necesario. Cuando X es cloro, condiciones preferidas incluyen hacer reaccionar un compuesto de fórmula (2H) con 1-5 equivalentes molares de N-cloro succinimida y 0.05-50% mol de acetato de plata (con respecto a un compuesto de fórmula (2H)) en acetona a una temperatura entre 25°C y 100°C.

Compuestos de fórmula (2I), en donde R' es alquiloC₁-C₄ y R' es alquiloC₁-C₄, también pueden convertirse directamente en compuestos de fórmula (2D), por ejemplo mediante tratamiento con cloruro isocianúrico o N-cloro succinimida y nitrato de plata (ver, por ejemplo, M. H. Vilhelmsen, A. S. Anderson, M. B. Nielsen, Synthesis (2009), (9), 1469-1472).

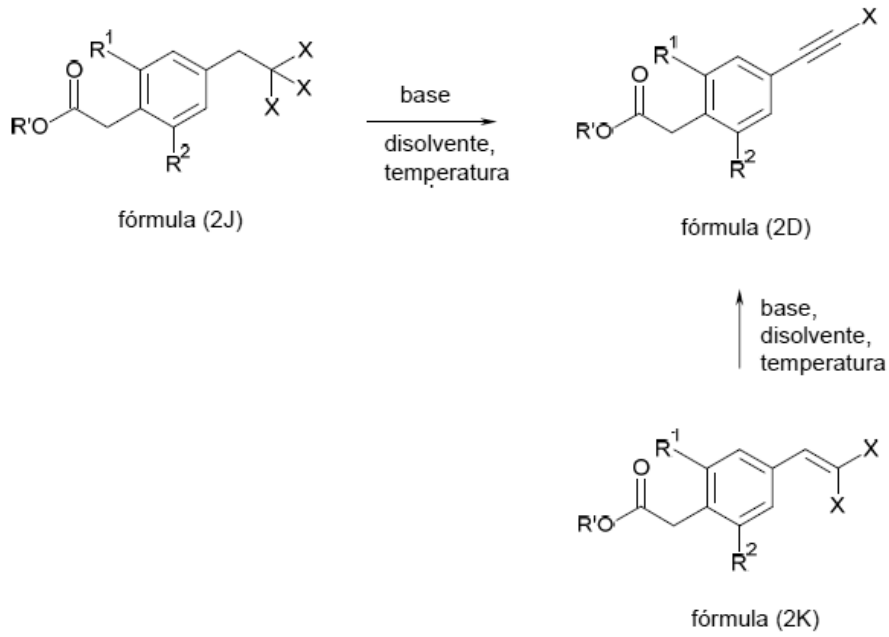


Un compuesto de fórmula (2I), en donde R' es alquiloC₁-C₄ y R'' es alquiloC₁-C₄, pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2G) con un trialquilsililacetileno, en condiciones similares a las descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (2G) en un compuesto de fórmula (2I) (en donde X es metilo).

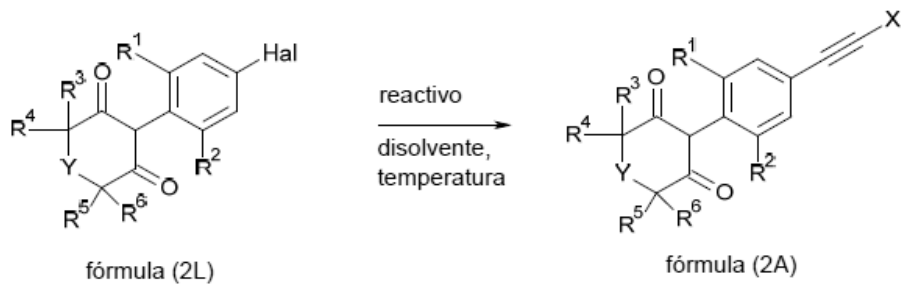
5 Un compuesto de fórmula (2H) puede prepararse mediante desprotección de un compuesto de fórmula (2I) en condiciones conocidas, o haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2G) con un reactivo de transferencia de etinilo tal como tributilestanilacetileno, complejo de acetiluro de litio-etilendiamina, 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. Metot, H. Zhou, A. J. Schell, B. Munoz, A. A. Rivkin, S. P. Ahearn, S. Chichetti, R. N. Maccos, S. D. Kattar, M. Christopher, C. Li, A. Rosenau, W. C. Brown, documento 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).



15 En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (2D) (en donde X es cloro) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2J) o un compuesto de fórmula (2K), mediante tratamiento con una base adecuada, en un disolvente adecuado, a temperatura adecuada. Un compuesto de fórmula (2J) puede convertirse en un compuesto de fórmula (2D) en condiciones similares a las descritas en la bibliografía, por ejemplo tratamiento utilizando terc-butóxido de potasio en terc-butanol a una temperatura entre 25°C y 150°C, o 2,2,6,6-tetrametilpiperidina de litio 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 (2K) también puede convertirse en un compuesto de fórmula (2D) en condiciones similares a las descritas en la bibliografía, por ejemplo mediante tratamiento con carbonato de cesio en *N,N*-dimetilformamida a una temperatura entre 25°C y 150°C, terc-butóxido de sodio en tolueno a una temperatura entre 25°C y 150°C, 1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno en dimetilsulfóxido a una temperatura entre 0°C y 50°C, o terc-butóxido 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 (2J) y (2K) (en donde X es cloro) pueden prepararse a partir de compuestos conocidos utilizando métodos y reactivos conocidos.

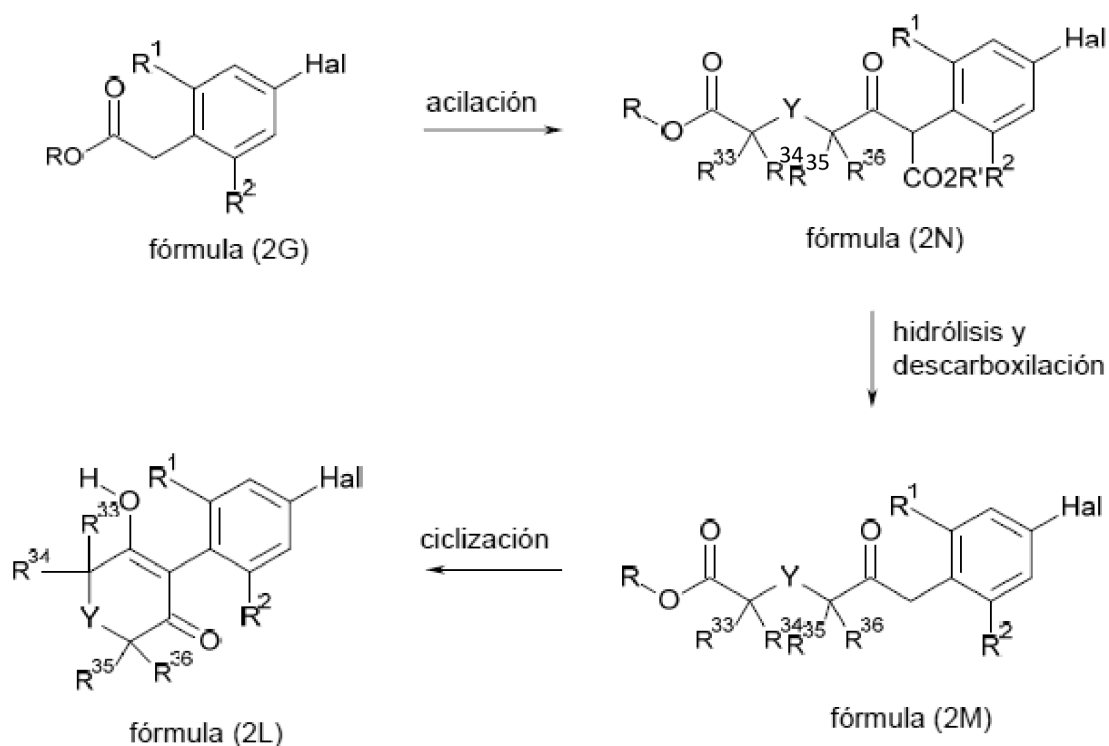


En un abordaje adicional un compuesto de fórmula (2A), en donde X es metilo, puede prepararse directamente a partir de un compuesto de fórmula (2L), en condiciones similares a las descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (2G) en un compuesto de fórmula (2D).

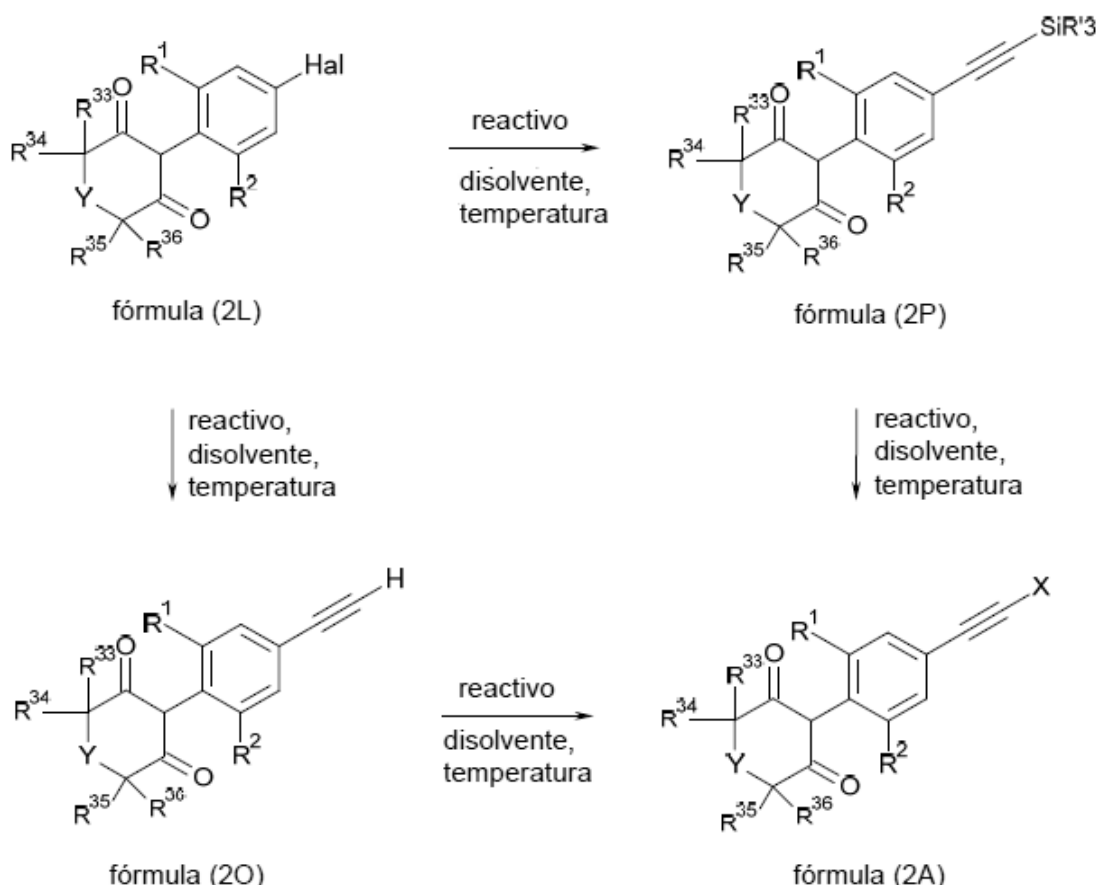


5

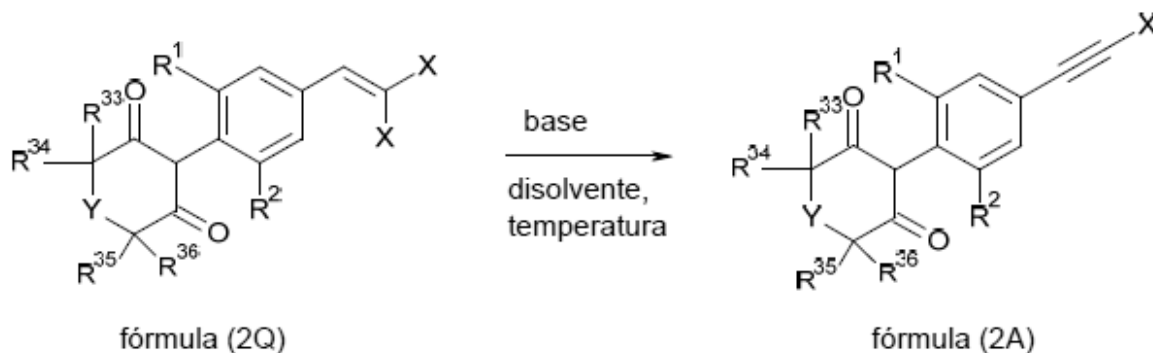
Un compuesto de fórmula (2L) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2G) utilizando procedimientos similares a los señalados previamente.



Un compuesto de fórmula (2A), en donde X es cloro, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2L), mediante un compuesto de fórmula (2O) o un compuesto de fórmula (2P) (en donde R' es alquiloC₁-C₄), por ejemplo en condiciones similares a las descritas previamente.



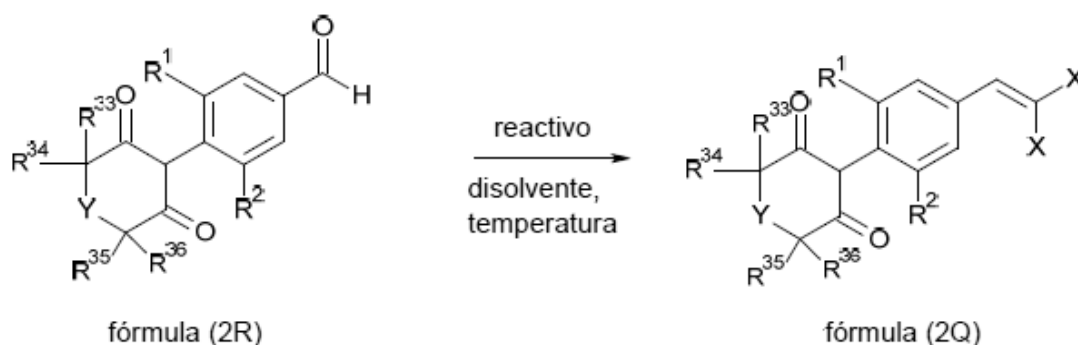
Un compuesto de fórmula (2A), en donde X es cloro, también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2Q), por ejemplo en condiciones similares a las descritas para convertir un compuesto de fórmula (2K) en un compuesto de fórmula (2D).



5

10

Un compuesto de fórmula (2Q), en donde X es cloro puede prepararse a partir de un aldehído de fórmula (2R) mediante tratamiento con trifenilfosfina en presencia de tetracloruro de carbono en un disolvente adecuado a temperatura adecuada. Se selecciona tetracloruro de carbono para proporcionar el dicloroalqueno necesario y reacciones similares son conocidas en la bibliografía (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).



15

20

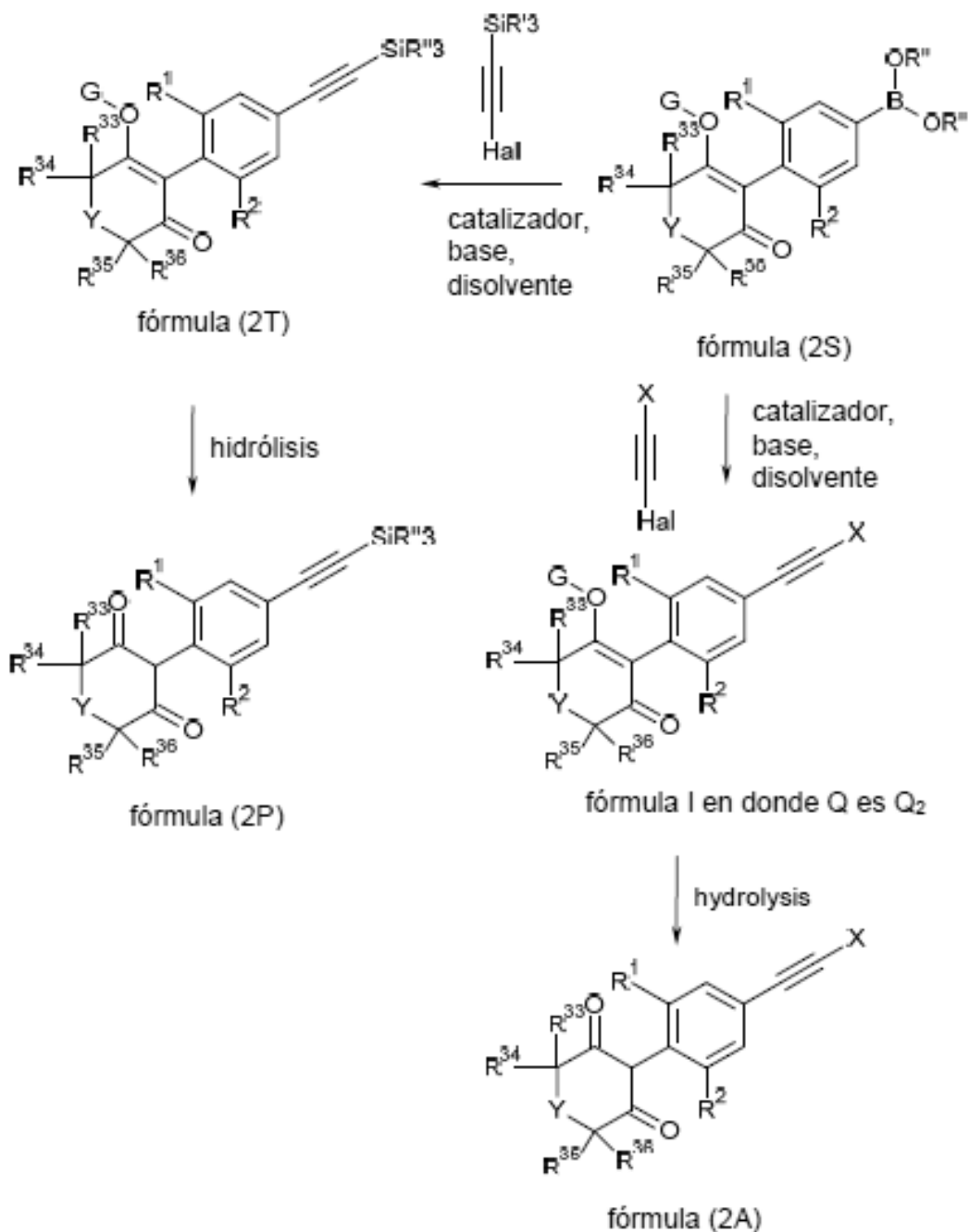
Un compuesto de fórmula (2R) puede prepararse mediante la formilación de un compuesto de fórmula (2L) (en donde Hal es cloro, bromo o yodo, preferiblemente bromo o yodo). Condiciones adecuadas para efectuar la formilación de haluros de arilo son conocidas e incluyen, por ejemplo, el tratamiento de un haluro de arilo con un reactivo organometálico adecuado, tal como cloruro de isopropilmagnesio, *n*-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 luego se hace reaccionar con un agente de formilación adecuado tal como *N,N*-dimetilformamida o *N*-formilmorfolina. De forma alternativa un compuesto de fórmula (2R) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2L) (en donde Hal también puede ser un 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 de reducción adecuado (ver, por ejemplo, L. Ashfield y C. Barnard, *Org. Proces Res. Dev.*, 11 (1), 39-43, 2007).



5 En un abordaje alternativo, un compuesto de fórmula I, en donde Q es Q2, X es metilo y en donde G preferiblemente es alquilo sustituido (por ejemplo opcionalmente fenil-CH₂- o heteroarilo-CH₂- sustituido), o hidrógeno, o metilo o etilo (los últimos dos no se encuentran dentro de la fórmula I pero pueden convertirse en G = H más adelante), pueden prepararse a partir de un ácido borónico o éster borónico de fórmula (2S) 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 temperatura adecuada. Reacciones similares son conocidas en la bibliografía y condiciones preferidas implican hacer reaccionar un compuesto de fórmula (2S) con 1-yodo-propina en presencia de

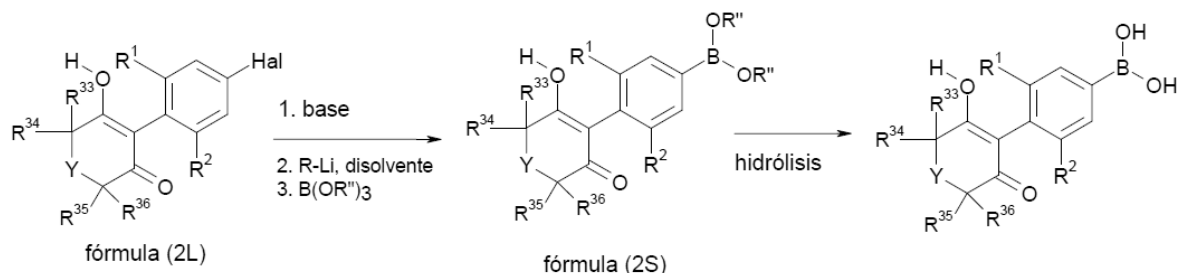
 10 0.005-25% mol de cloruro de paladio(II) (con respecto a un compuesto de fórmula (2S)) y 1-10 equivalentes (es decir equivalentes molares) de carbonato de potasio, preferiblemente en una mezcla de tolueno, agua y metanol a una temperatura entre 50°C-150°C, como se describe por Y. Shi, X. Li, J. Liu, W. Jiang, L. Sun, Tetrahedron Letters (2010), 51(28), 3626-3628. Un compuesto de fórmula (2T), en donde G es preferiblemente metilo o 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 (2A) y (2P) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula I, en donde Q es Q2 y (2T) respectivamente, mediante hidrólisis del éter de enol.

 15

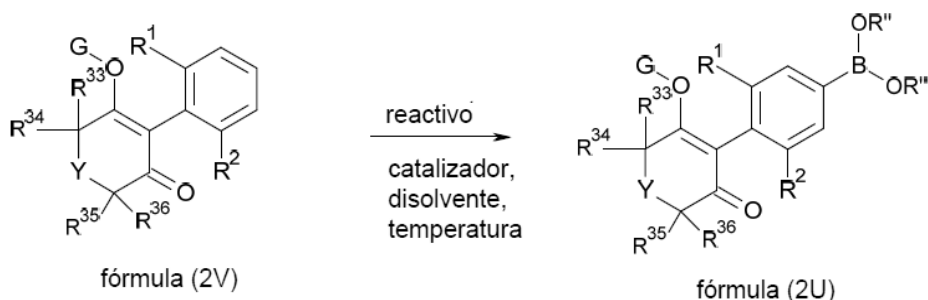


5

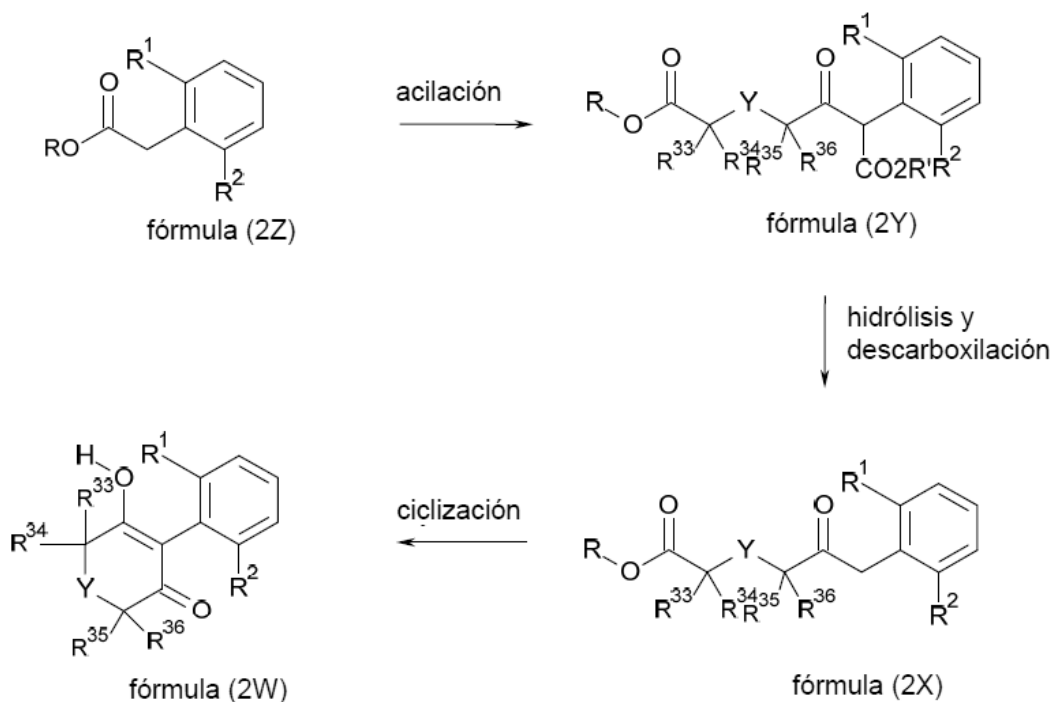
n un abordaje, un compuesto de fórmula (2S) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2L) (en donde Hal es preferiblemente yodo o bromo), preferiblemente mediante tratamiento con una base adecuada, tal como hidruro de sodio, hidruro de potasio o cloruro de isopropilmagnesio, en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o éter dietílico, con posterior reacción de intercambio metal-halógeno, preferiblemente mediante tratamiento con un reactivo alquil-litio tal como n-butillitio, sec-butillitio o terc-butillitio, o un reactivo de organomagnesio tal como cloruro de isopropilmagnesio y posterior tratamiento con un trialkilborato, $\text{B}(\text{OR}^7)_3$, preferiblemente trimetilborato, para proporcionar el correspondiente éster de boronato de fórmula (2S).



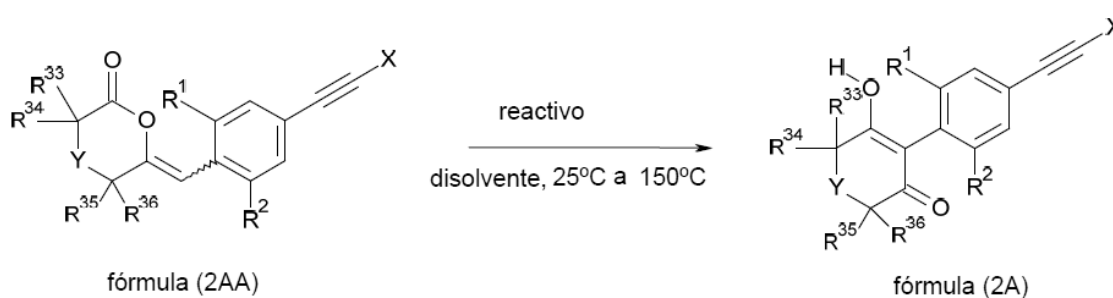
En un abordaje alternativo, un compuesto de fórmula (2U) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2V), en donde G preferiblemente es alquilo sustituido (por ejemplo opcionalmente fenil-CH₂- o heteroarilo-CH₂-sustituido), o metilo o etilo (los últimos dos no se encuentran dentro de la definición de G en la fórmula I pero pueden convertirse en G = H más adelante), mediante borilación de C-H con un agente de borilación adecuado, un sistema catalizador adecuado, en un disolvente adecuado a 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 bibliografía (ver, por ejemplo, J. F. Hartwig, *Chemical Society Reviews* (2011), 40(4), 1992-2002 y T. Ishiyama, N. Miyaura, *Pure y Applied Chemistry* (2006), 78(7), 1369-1375). Condiciones preferidas incluyen tratar un compuesto de fórmula (2V) con 0.05-10% mol de dímero de 1, 5-ciclooctadieno(metoxi)iridio(I) (con respecto a un compuesto de fórmula (2V)), 0.05-10% mol de 4, 4'-di-*tert*-butil-2, 2'-dipiridilo (con respecto a un compuesto de fórmula (2V)) y 1-2 equivalentes (es decir equivalentes molares) de bis(pinacolato)diboro (con respecto a un compuesto de fórmula (2V)) 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.



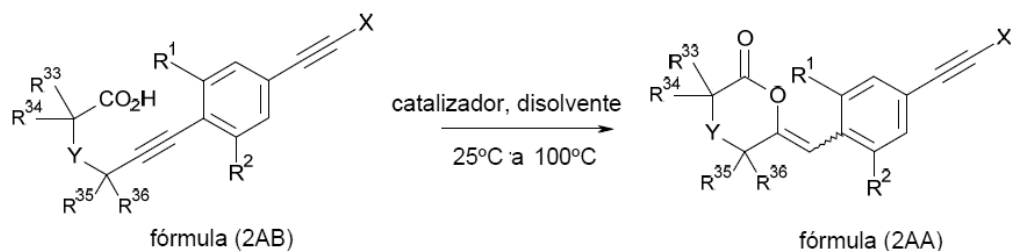
Los compuestos de fórmula (2W) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (2X) utilizando procedimientos similares a los descritos previamente, comenzando a partir de compuestos de fórmula (2Z) que son compuestos conocidos.



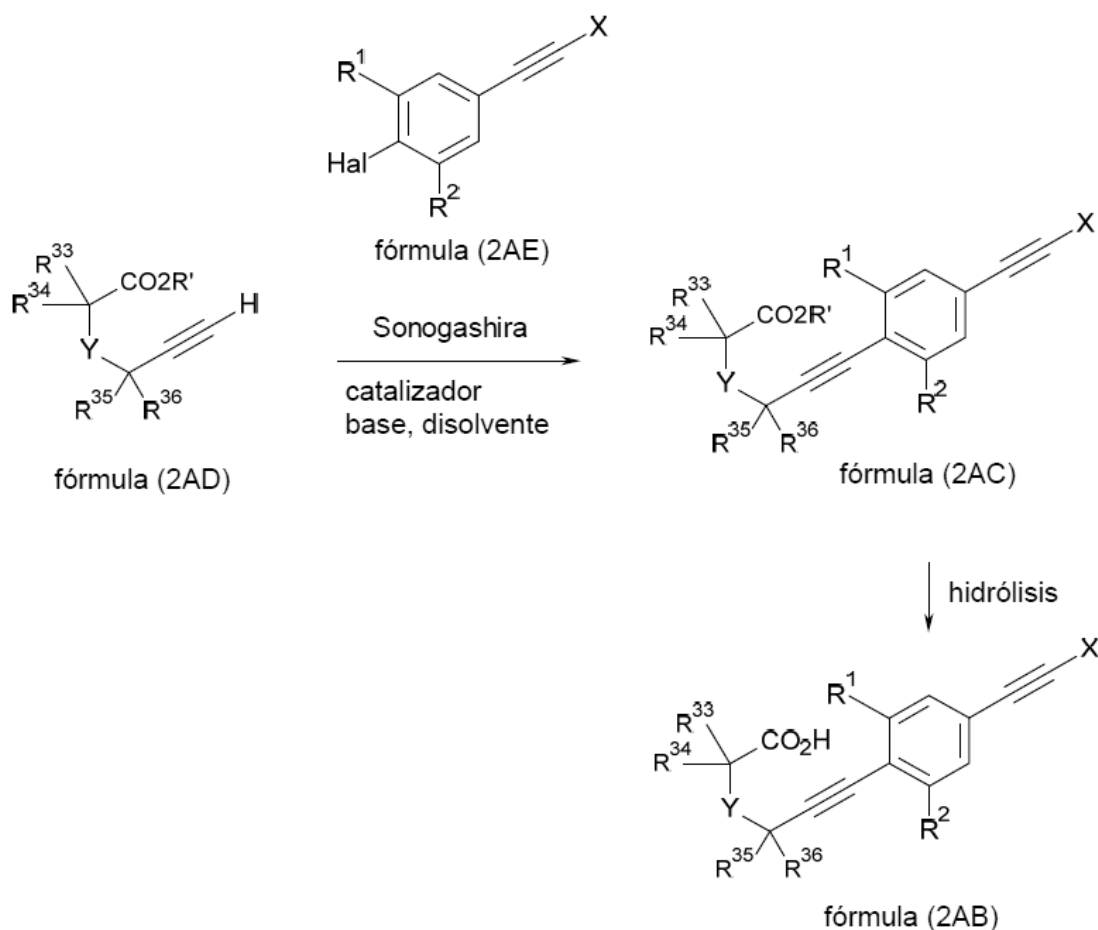
En un abordaje adicional a los compuestos de la invención, un compuesto de fórmula (2A), en donde X es metilo, puede prepararse mediante el reordenamiento de un compuesto de fórmula (2AA), en presencia de un reactivo que promueve el reordenamiento. Preferiblemente, el reactivo que promueve el reordenamiento es (i) un alcóxido de metal (por ejemplo metóxido de sodio o potasio), preferiblemente en una cantidad igual o mayor que 100% mol con respecto al compuesto de fórmula (2AA), o es (ii) un anión de cianuro, por ejemplo 0.001-25% mol de cianuro de potasio o 0.001-25% mol de sodio con respecto a un compuesto de fórmula (2AA), o es (iii) una cianohidrina, preferiblemente 0.001-25% mol de cianohidrina de acetona con respecto a un compuesto de fórmula (2AA). Esta reacción preferiblemente se lleva a cabo en un disolvente adecuado (por ejemplo un disolvente orgánico, por ejemplo *N,N*-dimetilformamida) y/o a temperatura adecuada (típicamente 25-150°C). Más preferiblemente, un compuesto de fórmula (2A) en donde X es metilo se prepara mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (2AA) con 1-3 equivalentes (es decir equivalentes molares) de metóxido de sodio en *N,N*-dimetilformamida a una temperatura entre 50°C y 100°C.



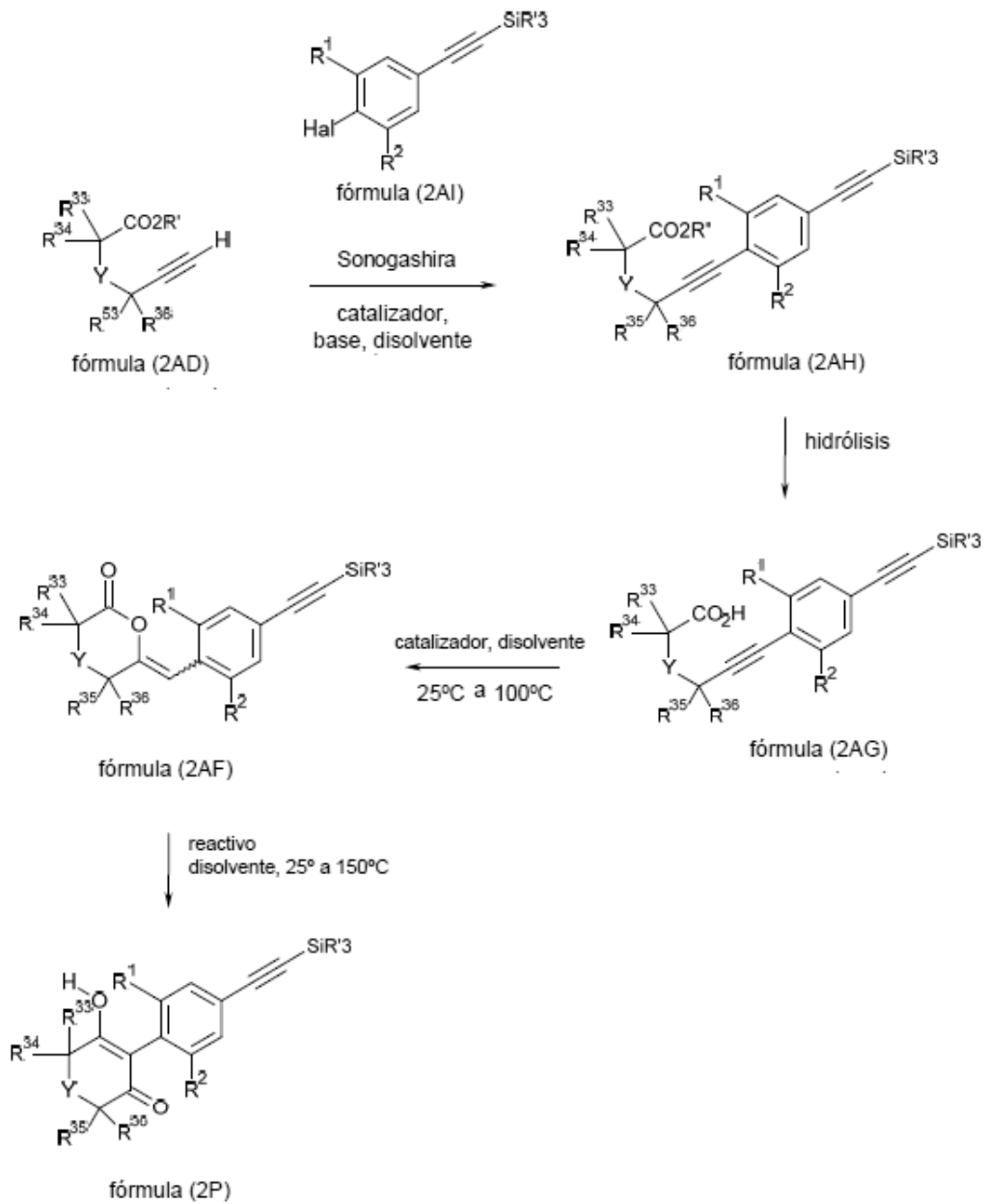
En un abordaje para un compuesto de fórmula (2AA), el compuesto de fórmula (2AA), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AB) mediante tratamiento con un sistema catalizador que promueve la lactonización, tal como dicloruro de paladio(II), cloruro de oro(I) carbonato de plata, preferiblemente 0.001-50% mol de carbonato de plata con respecto a un compuesto de fórmula (2AB), en presencia de un disolvente adecuado, por ejemplo acetonitrilo, a temperatura adecuada (típicamente 25°C a 150°C) y opcionalmente bajo irradiación de microondas. Lactonizaciones similares son conocidas en la bibliografía (ver, por ejemplo, el documento 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).



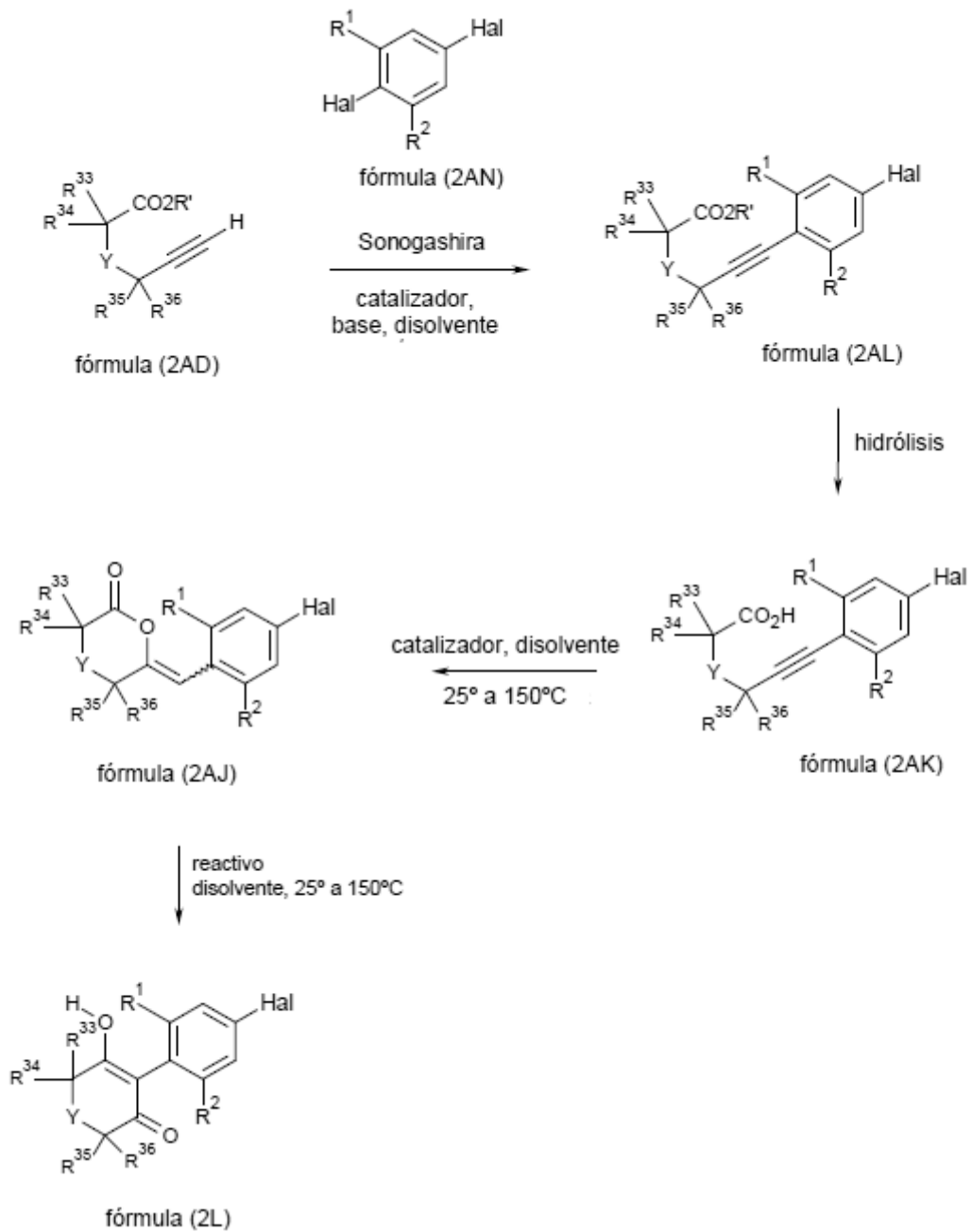
- 5 Los compuestos de fórmula (2AB) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (2AD) y compuestos de fórmula (2AE) (en donde R' es preferiblemente alquiloC₁-C₄), mediante métodos análogos a los descritos en el documento WO 2008/071405. Alquinas de fórmula (2AD) son conocidas o pueden prepararse mediante métodos conocidos (ver, por ejemplo, el documento WO 2008/071405 y referencias citadas en el mismo y J. P. Burke, M. Sabat, D. A. Iovan, W. H. Myers, J. J. Chruma, *Organic Letters* (2010), 12(14), 3192-3195). Los compuestos de fórmula (2AE) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos mediante métodos conocidos.



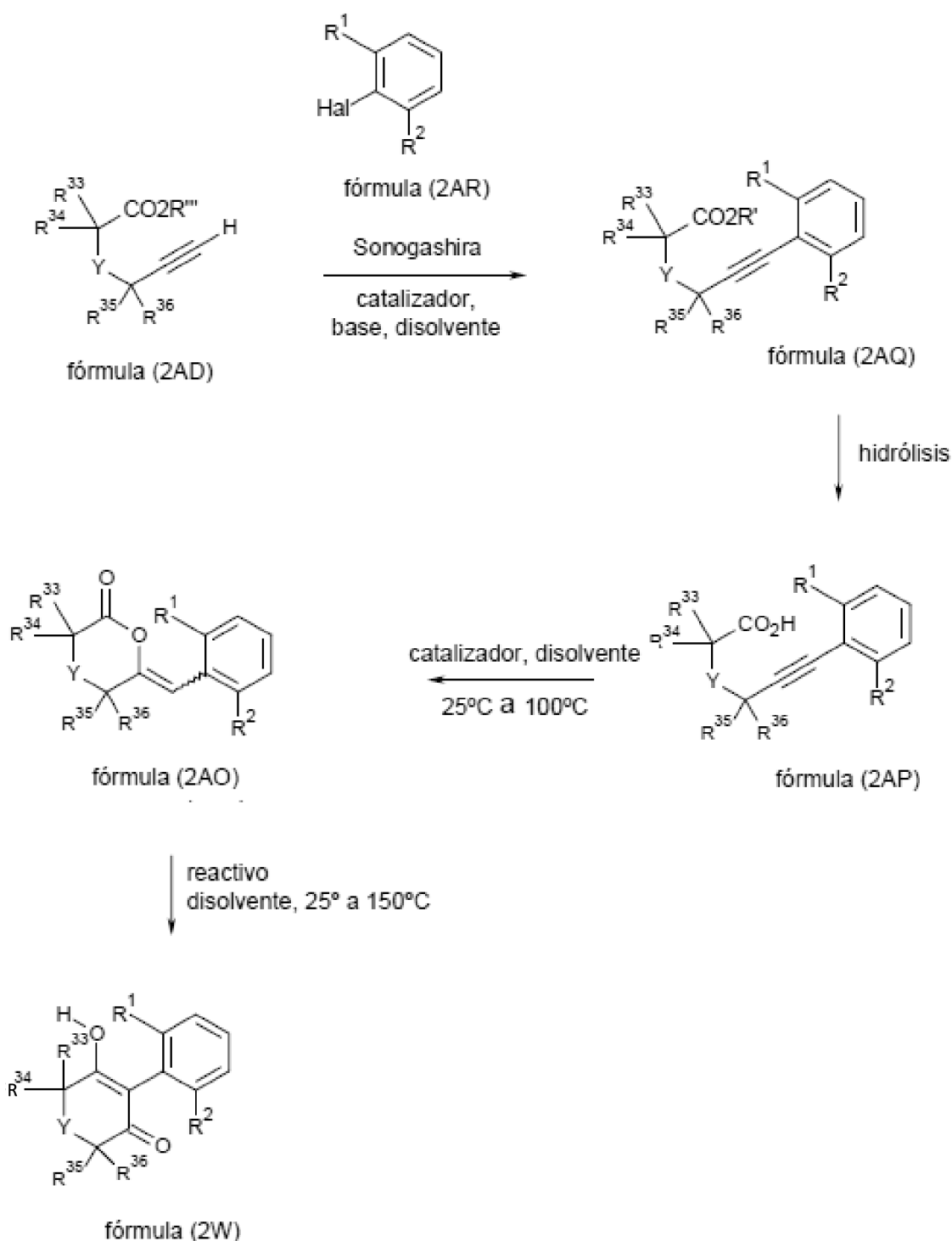
- 10 Un compuesto de fórmula (2P), en donde R' es alquiloC₁-C₄, también puede prepararse utilizando una química similar a la descrita previamente, comenzando con un compuesto de fórmula (2AD) y un compuesto de fórmula (2AI) los cuales son conocidos la bibliografía o pueden prepararse utilizando métodos y reactivos conocidos.



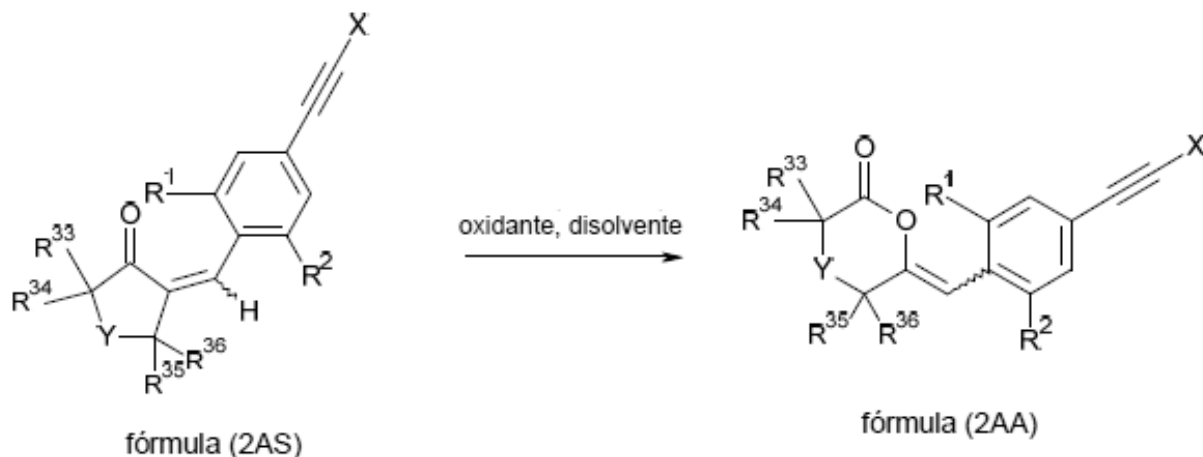
De forma similar, un compuesto de fórmula (2L) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AJ) utilizando una química similar a la descrita previamente.



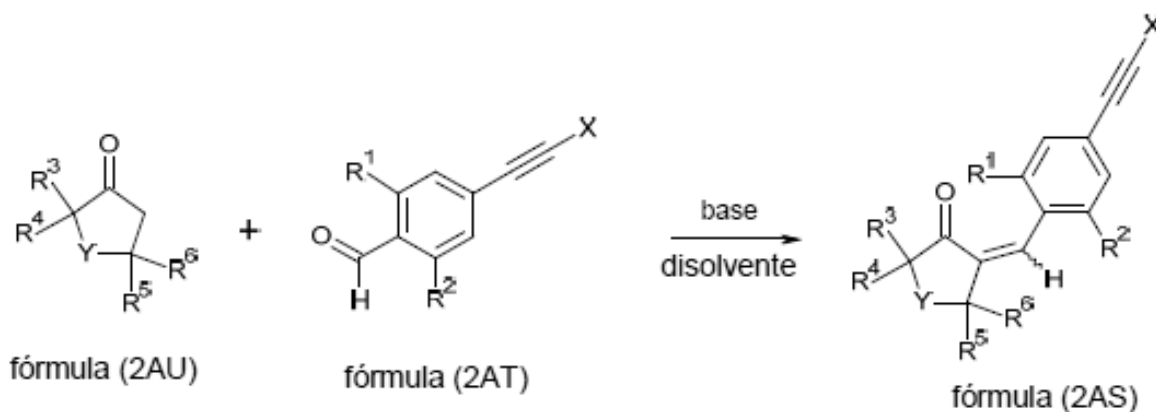
De forma similar, un compuesto de fórmula (2W) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AO) utilizando una química similar a la descrita previamente.



5 En un segundo abordaje, un compuesto de fórmula (2AA), en donde X es metilo, puede prepararse mediante oxidación de Baeyer-Villiger de un compuesto de fórmula (2AS), preferiblemente en un disolvente adecuado y/o a temperatura adecuada (en particular de 0°C a 100°C) y opcionalmente en presencia de un sistema catalizador adecuado (tal como dióxido de selenio). De forma adecuada, se utiliza un oxidante que comprende ácido peracético o peróxido de hidrógeno. Condiciones preferidas son peróxido de hidrógeno y dióxido de selenio catalítico (0.001-25% mol) en terc-butanol a una temperatura de 0°C a 100°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.



- 5 Un compuesto de fórmula (2AS), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AU) mediante condensación con un benzaldehído de fórmula (2AT), en presencia de una base adecuada y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado (para ver ejemplos similares, remitirse al documento WO 2010/136431; A. Lagrange, S. Forestier, G. Lang y B. Luppi, EP368717 A1; D. C. Rowlands, documento 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).

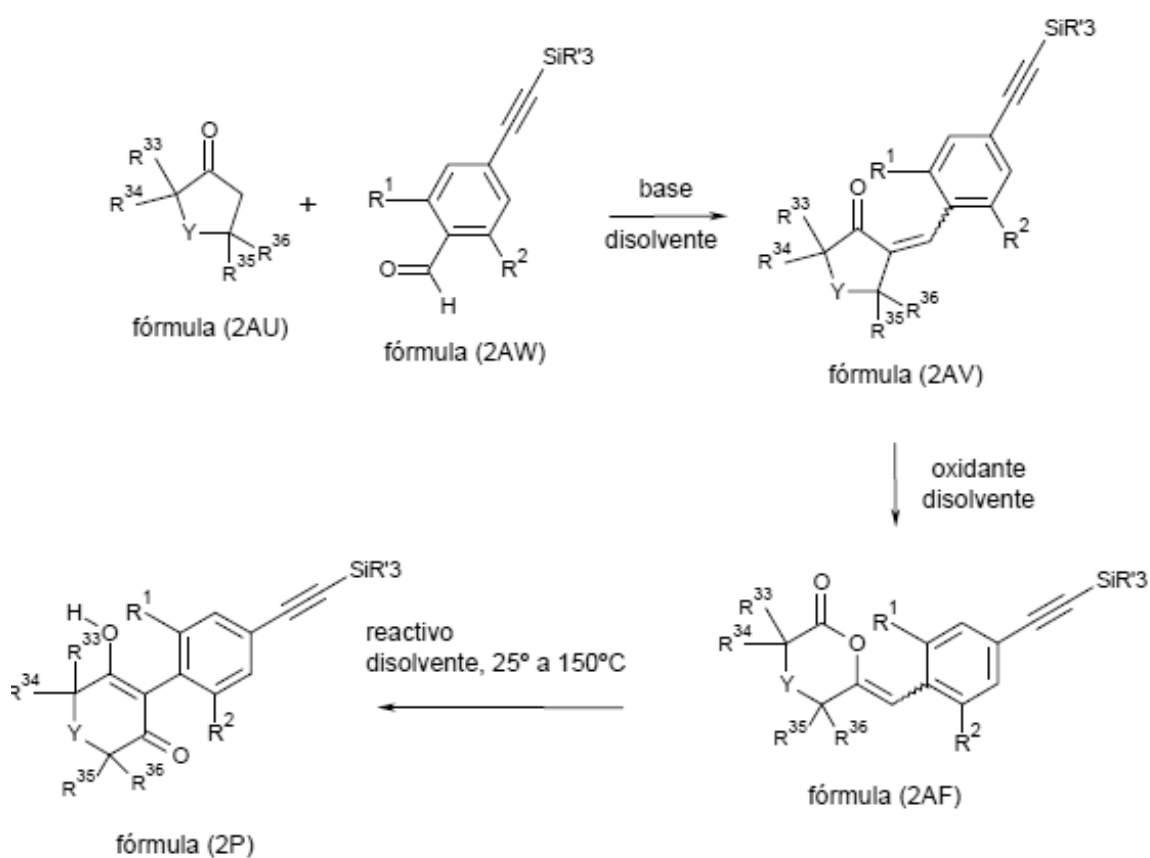


- 10 Preferiblemente la base es un hidróxido de metal, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, alcóxido de metal tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio o terc-butóxido de potasio, o amida de metal tal como amida de sodio. Preferiblemente el disolvente es dimetoxietano, dioxano, tetrahydrofurano,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

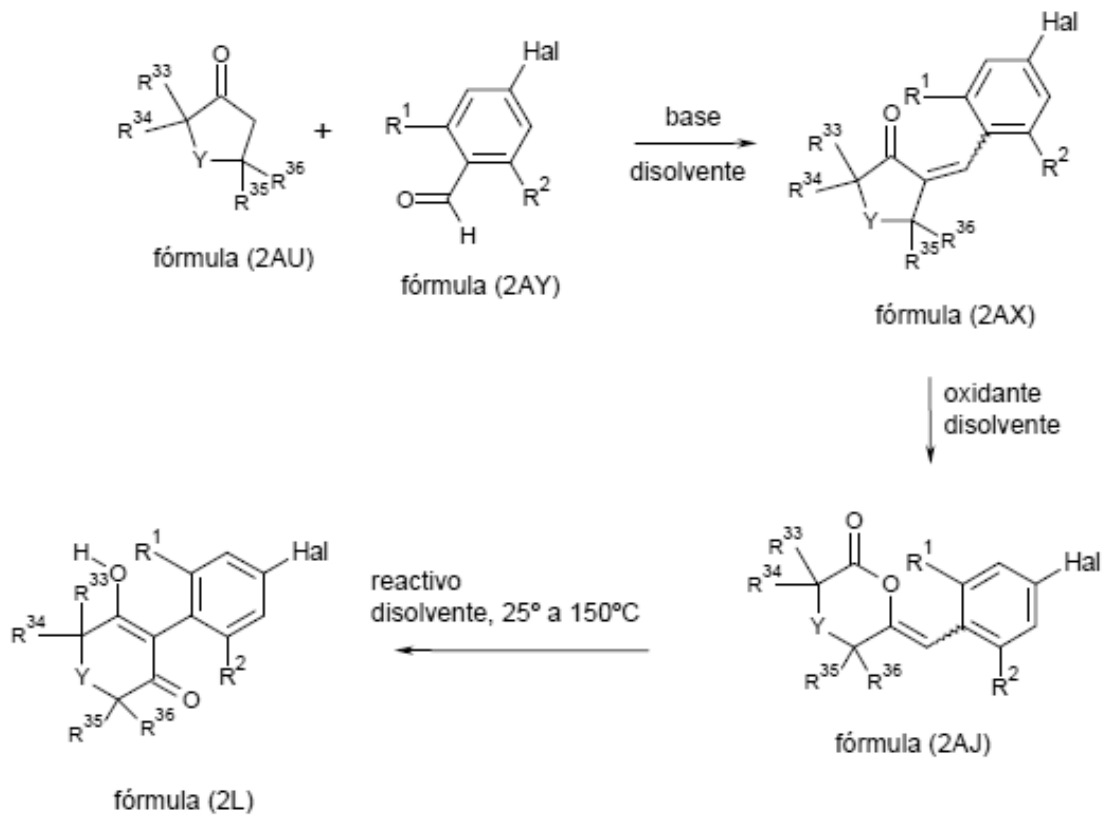
- 15 Los compuestos de fórmula (2AU), en donde Y es O y o CR³⁸R³⁹, son compuestos conocidos (ver, por ejemplo, X. Ye, M. D. Johnson, T. Diao, M. H. Yates, S. S. Stahl, *Green Chemistry* (2010), 12(7), 1180-1186; M. Newman y W. Reichle, *Org. Synth. Coll. Vol. V.*, (1973), 1024; Y. Zal'kind, E. Venus-Danilova 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.

- 20 Los compuestos de fórmula (2AU), 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. Schisel, *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. Jenquins, 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.

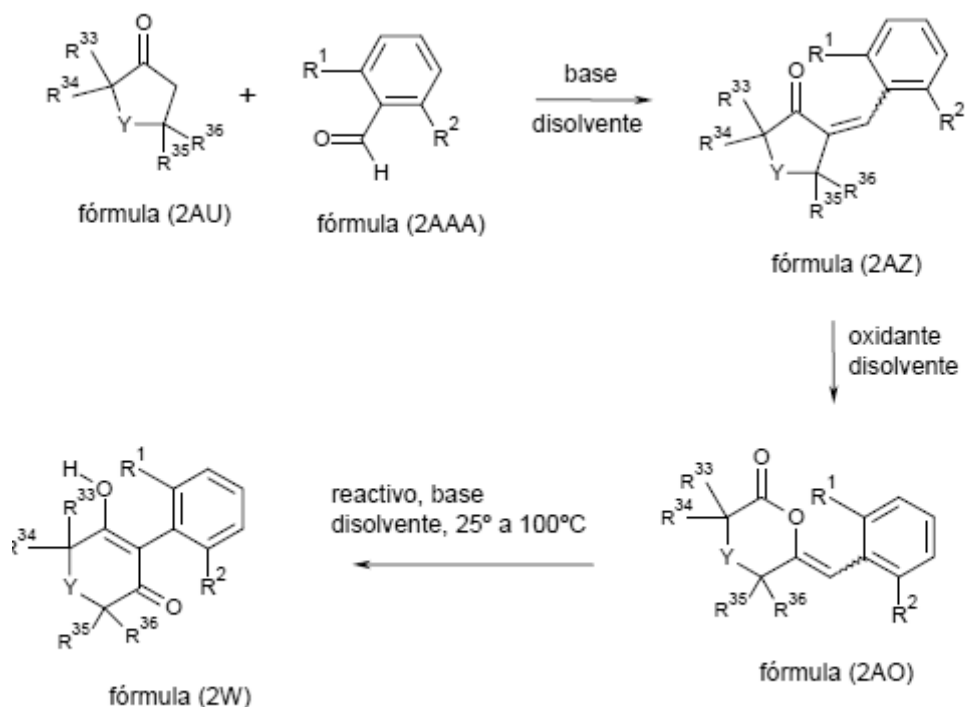
- Los compuestos de fórmula (2AU), en donde Y es S, S(O) o S(O)₂, son compuestos conocidos (ver, por ejemplo, E. R. Buchman, H. Cohen, *Journal of the American Chemical Society* (1944), 66, 847-8; A. W. D. Avison, F. Bergel, J. W. Haworth, documento US2408519; K. G. Mason, M. A. Smith, E. S. Stern, E. 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.
- Un compuesto de fórmula (2AT), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.
- Un compuesto de fórmula (2P), en donde R' es alquiloC₁-C₄, también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AF), mediante reordenamiento en condiciones similares a las descritas para la conversión de un compuesto de fórmula (2AA) en un compuesto de fórmula (2A). Un compuesto de fórmula (2AW) es conocido, o puede prepararse mediante métodos conocidos utilizando reactivos conocidos.



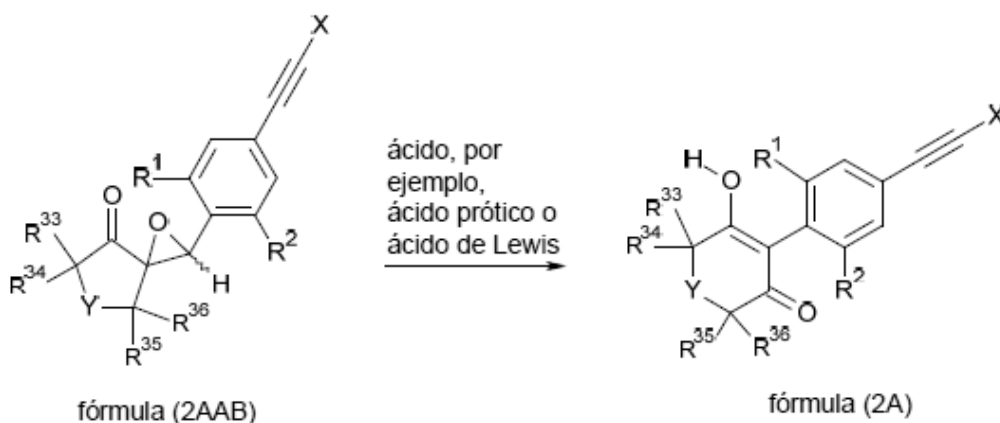
De forma similar, un compuesto de fórmula (2L) también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AJ) mediante reordenamiento en condiciones similares. Los compuestos de fórmula (2AY) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos mediante métodos conocidos.



De forma similar, un compuesto de fórmula (2W) también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AO) mediante reordenamiento en condiciones similares. Los compuestos de fórmula (2AAA) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos mediante métodos conocidos.



En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (2A), en donde X es metilo, puede prepararse mediante un reordenamiento de un epóxido de fórmula (2AAB) catalizado por la presencia de un ácido, en presencia de un disolvente adecuado (por ejemplo disolvente orgánico).



5

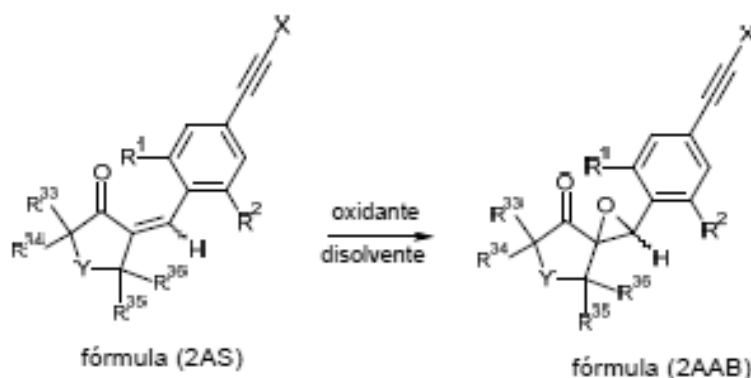
10

15

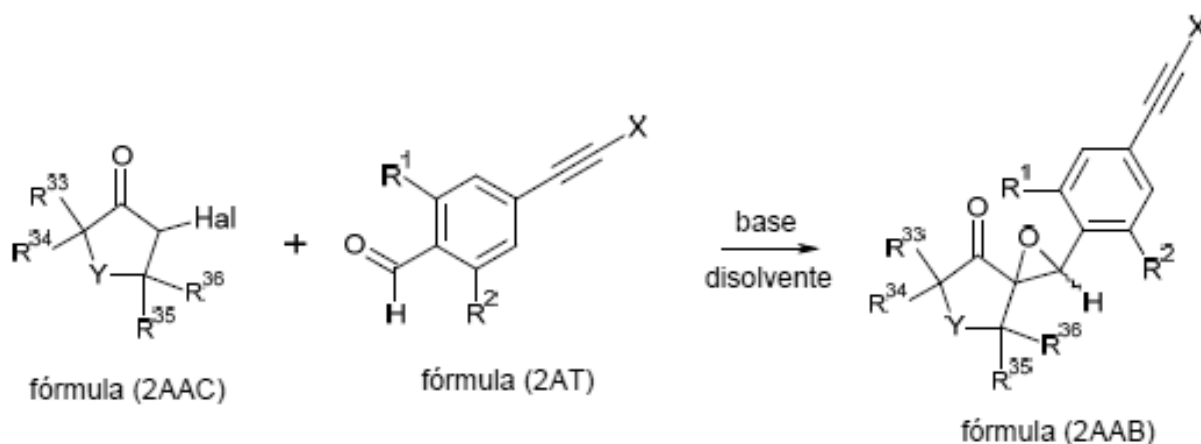
Para el reordenamiento de (2AAB) a (2A), ácidos adecuados incluyen un ácido de Brønsted (ácido prótico), tal como un ácido mineral o un ácido orgánico, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, cloruro de hidrógeno, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido acético o ácido fórmico, o un ácido de Lewis, tal como un haluro de metal, por ejemplo trifluoruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de hierro, cloruro de estaño(IV), cloruro de zinc, bromuro de zinc o perclorato de litio, o un triflato de metal tal como triflato de scandio o triflato de ytterbio. También se pueden usar mezclas de dichos ácidos. La conversión de un compuesto de fórmula (2AAB) en un compuesto de fórmula (2A) puede considerarse un ejemplo de un reordenamiento de semi-Pinacol (ver, por ejemplo, el documento WO 2010/136431 A1 (Syngenta Limited); 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. Wason, *J. Am. Chem. Soc.*, (1956), 78, 4394-400). Para el reordenamiento de (2AAB) a (2A), un disolvente adecuado (por ejemplo disolvente orgánico) preferiblemente se elige para ser compatible con el ácido utilizado y puede incluir 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, es decir el reordenamiento de (2AAB) a (2A), se lleva a cabo utilizando ácido metanosulfónico en tolueno a una temperatura entre 25°C y 150°C.

Un compuesto de fórmula (2AAB) puede prepararse mediante la epoxidación de un compuesto de fórmula (2AS). La epoxidación puede llevarse a cabo mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (2AS) con un agente de oxidación adecuado tal como un peróxido orgánico o hipoclorito de metal, por ejemplo dimetildioxirano, hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, peróxido de terc-Butilo o ácido trifluorooperacético, opcionalmente en combinación con una base adecuada, tal como un 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 temperatura adecuada. La reacción también puede llevarse a cabo en condiciones bifásicas, en donde también se utiliza típicamente un reactivo de transferencia de fases en 0.001-50% mol. El reactivo de transferencia de fases es preferiblemente una sal de amonio cuaternario, un éter de corona, un polietilenglicol o sal de fosfonio. Reacciones similares son conocidas en la bibliografía (ver, por ejemplo, el documento WO 2010/136431 A1 (Syngenta Limited); I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinski, *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 hidróxido de litio o hidróxido de sodio), en metanol a una temperatura de entre -10°C y 60°C.



De forma alternativa un compuesto de fórmula (2AAB), en donde X es metilo, puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2AAC) (en donde halógeno es cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro o bromo) con un compuesto de fórmula (2AT), en presencia de una base adecuada, opcionalmente en un disolvente adecuado, a temperatura adecuada.

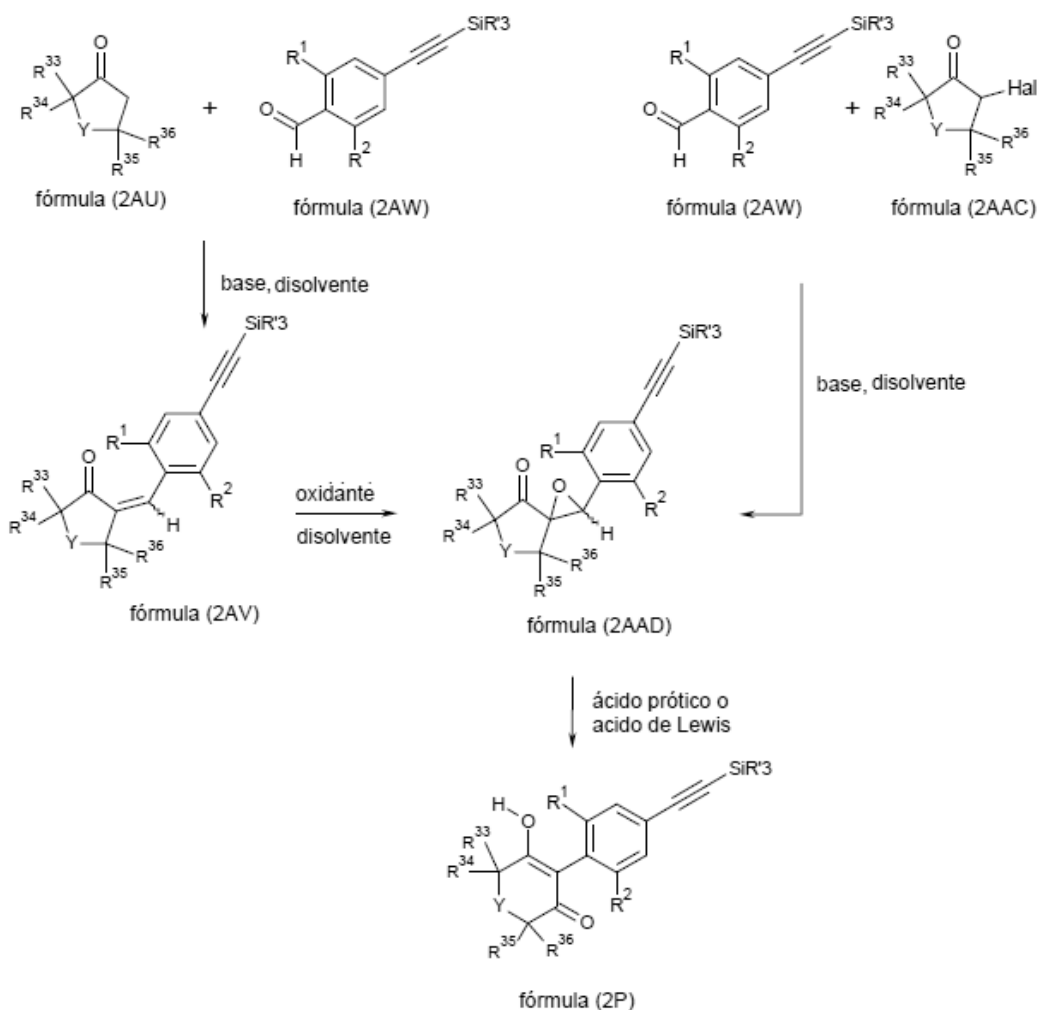


Bases adecuadas incluyen hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de litio o hidróxido de potasio, metal alcalino o alcalinotérreo alcóxidos, tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio, terc-butóxido de potasio o terc-butóxido de sodio, carbonatos de metal alcalino o alcalinotérreo tales como carbonato de potasio o carbonato de sodio, o bicarbonato de sodio, amidas de metal tales como diisopropilamida de litio,

hexametildisilazida de litio o 2,2,6,6-tetrametilpiperidida de litio, organometálicos tales como butilo de litio o bromuro de etilmagnesio, o hidruros de metal tales como hidruro de sodio o hidruro de potasio. Disolventes adecuados incluyen hidrocarburos clorados, éteres, alcoholes, disolventes aromáticos y varios apróticos polares, por ejemplo 1, 2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter dietílico, éter dibutílico, diclorometano, dicloroetano, acetonitrilo, dimetil sulfóxido, *N,N*-dimetilformamida, benceno, tolueno, metanol, etanol, isopropanol o terc-butanol y es elegido para ser compatible con la base en las condiciones de reacción. La reacción también puede llevarse a cabo en condiciones bifásicas, en donde un reactivo de transferencia de fases típicamente también se utiliza en 0.001-50% mol. El reactivo de transferencia de fases es preferiblemente una sal de amonio cuaternario, un éter de corona, un polietilenglicol o sal de fosfonio. Más preferiblemente la reacción se lleva a cabo utilizando diisopropilamida de litio en tetrahidrofurano a un rango de temperatura de -100°C a 60°C. La conversión de un compuesto de fórmula (2AAC) en un compuesto de fórmula (2AAB) puede considerarse un ejemplo de una condensación de Darzens (ver, por ejemplo, el documento WO 2010/136431 A1 (Syngenta Limited); W. N. Wasef, 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-Masuard, *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).

Compuestos de fórmula (2AAC), en donde Y es O o CR³⁸R³⁹, son compuestos conocidos (ver, por ejemplo, el documento 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 (2AU) en condiciones conocidas.

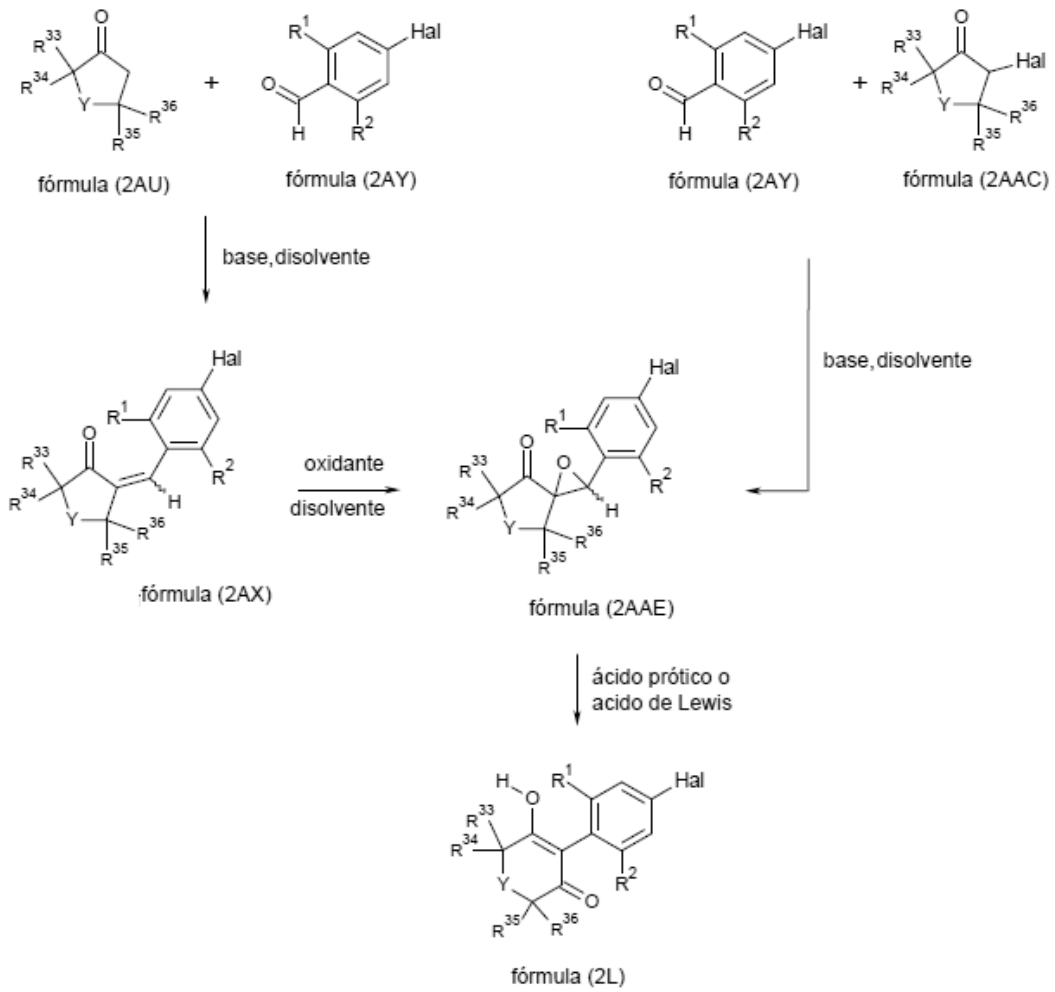
Los compuestos de fórmula (2AAC), en donde Y es S, S(O) y S(O)₂, son compuestos conocidos (ver, por ejemplo, M. Polievka, L. Uhlar, V. Patek, *Petrochemia* (1973), 13(5-6), 156-60; N. N. Novitskaya, B. V. Flekhter, G. M. Prokhorov, A. S. Lukmanova, G. A. Tolstikov, G. V. Leplyanin, S. A. Lange, M. V. 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 (2AU) en condiciones conocidas. Los compuestos de fórmula (2AAC), en donde Y es C(O), pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (2AU) en condiciones de halogenación similares.



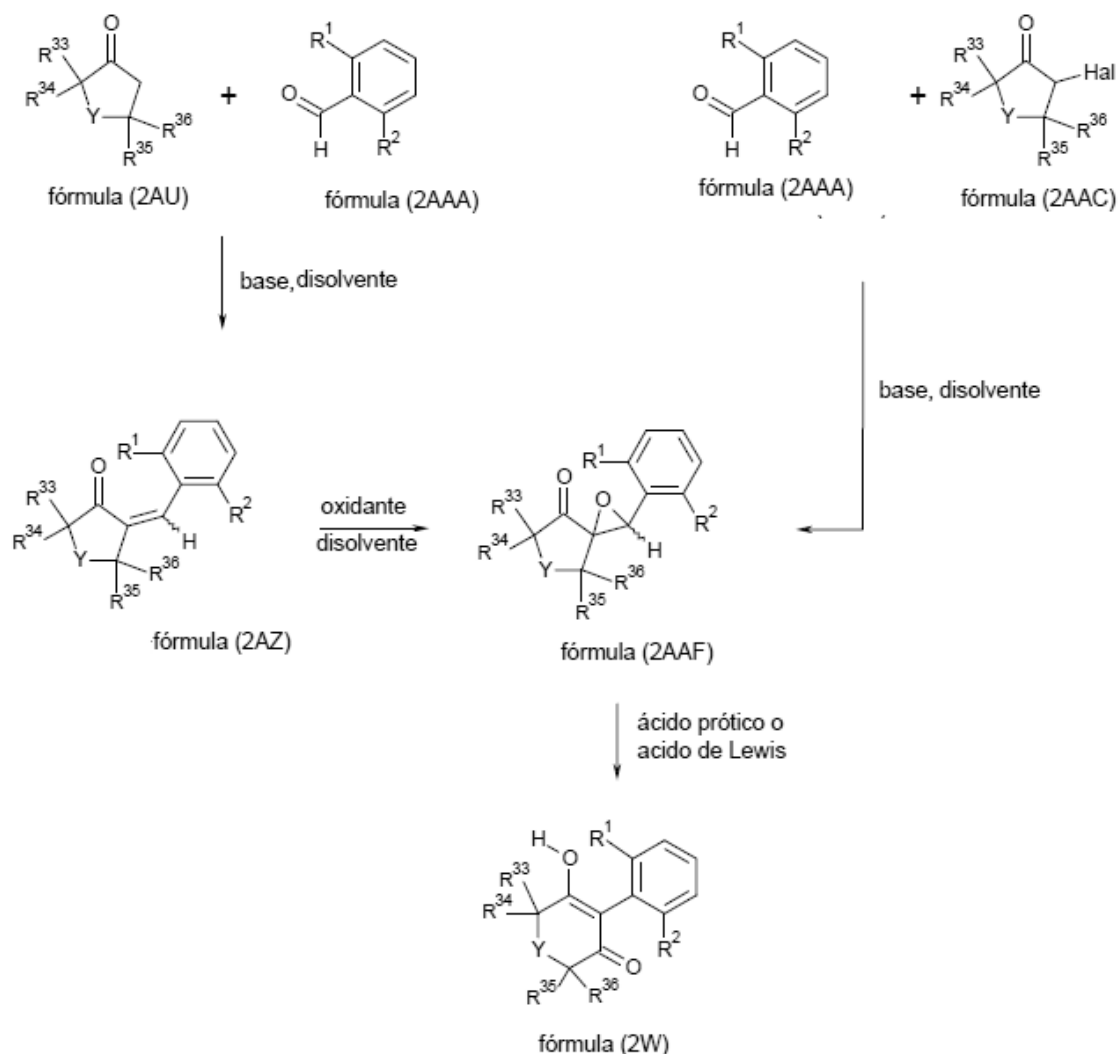
Compuestos de fórmula (2P), en donde R' es alquilo_{C₁-C₄}, también puede prepararse a partir de compuestos de fórmula (2AAD), utilizando procedimientos similares y condiciones descritas previamente. Los compuestos de fórmula (2AAD) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (2AU) y (2AW), mediante compuestos de fórmula (2AV), o a partir de compuestos de fórmula (2AAC) y (2AW).

5

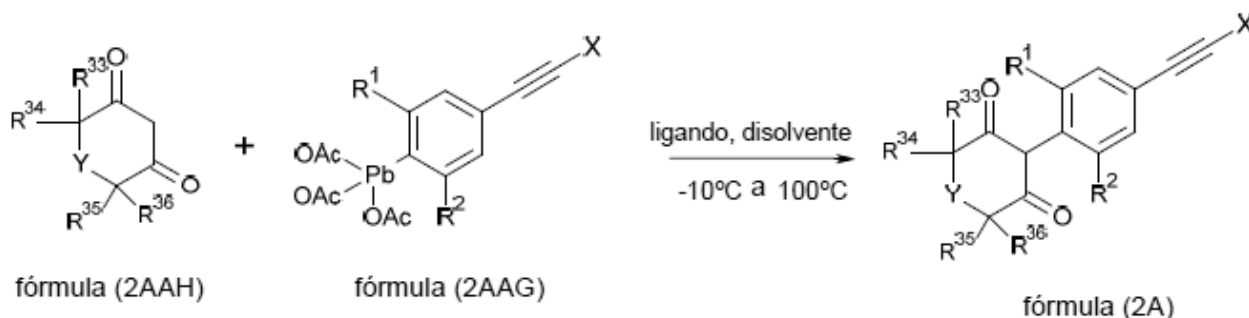
De forma similar, un compuesto de fórmula (2L) también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AAE). Un compuesto de fórmula (2AY) es conocido en la bibliografía o puede prepararse a partir de reactivos conocidos utilizando métodos conocidos.



De forma similar, un compuesto de fórmula (2W) también puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AAF), que puede prepararse utilizando una química similar a la descrita previamente.



En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (2A), en donde X es metilo, puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2AAH) con un tricarboxilato de arilplomo, en presencia de un ligando adecuado y en un disolvente adecuado. Reacciones similares se describen en la bibliografía (ver, por ejemplo, M. Muehlebach *et al.*, documento WO08/071405; J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1990), 3, 715-20). Preferiblemente el tricarboxilato de arilplomo es un triacetato de arilplomo de fórmula (2AAG). Preferiblemente el ligando es un heterociclo que contiene nitrógeno, tal como *N,N*-dimetilaminopiridina, 1,10-fenantrolina, piridina, biperidina, o imidazol y preferiblemente se utilizan uno a diez equivalentes (es decir equivalentes molares) de ligando con respecto a un compuesto de fórmula (2AAG). Más preferiblemente el ligando es *N,N*-dimetilaminopiridina. El disolvente es preferiblemente cloroformo, diclorometano o tolueno, 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, más preferiblemente a 40-90°C.



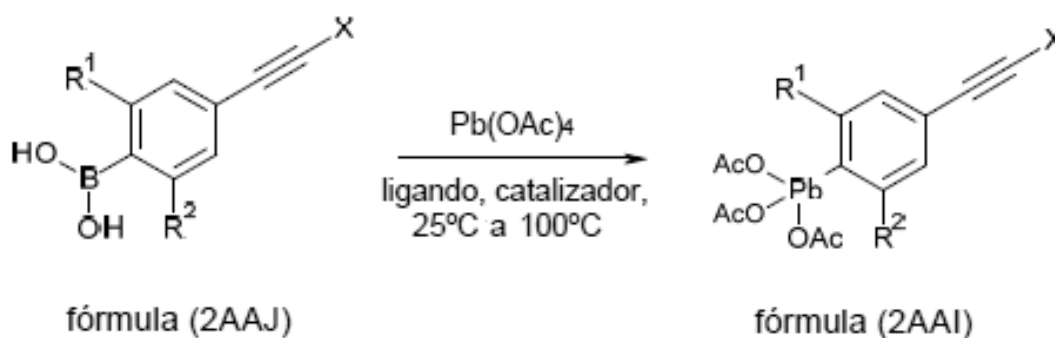
Los compuestos de fórmula (2AAH), en donde Y es O, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante rutas análogas a las descritas en la bibliografía (ver, por ejemplo, M. Muehlebach *et al.*, documento WO08/071405; M. Morgan y E. Heyningen, *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), 79, 422-424; I. Korobitsyna 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.*, documento 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.*, documento 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).

Compuestos de fórmula (2AAH), en donde Y es S, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante rutas análogas a las descritas en la bibliografía (ver, por ejemplo, E. Fehnel y A. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, (1955), 77, 4241-4244; E. Er y P. Margareta, *Helvetica Chimica Acta* (1992), 75(7), 2265-69; H. Gayer *et al.*, DE 3318648 A1).

Compuestos de fórmula (2AAH), en donde Y es C(O), son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante rutas análogas a las descritas en la bibliografía (ver, por ejemplo, R. Götz y N. Götz, documento 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. Effenberger *et al.*, *Chem. Ber.*, (1986), 119, 3394-3404 y referencias citadas allí).

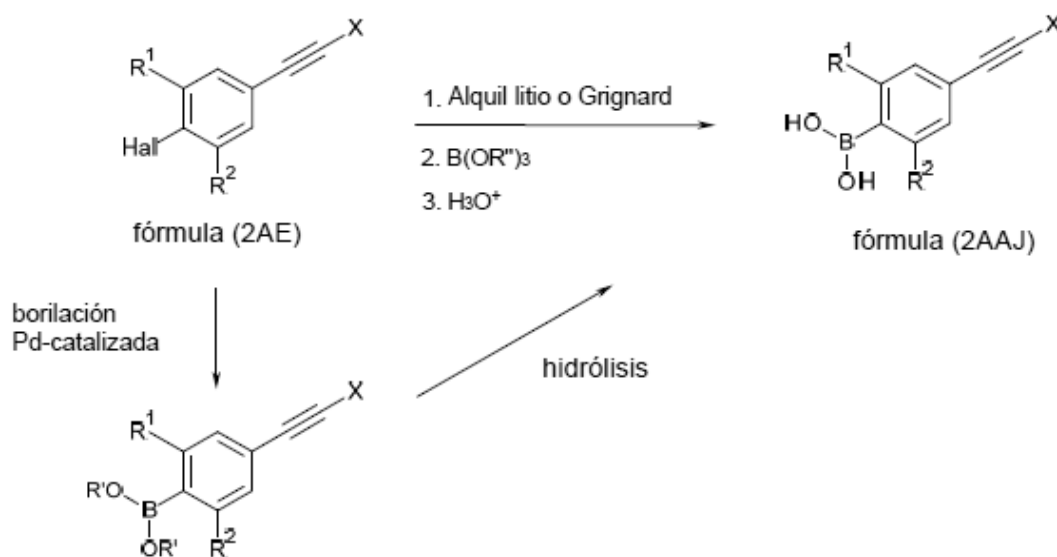
Compuestos de fórmula (2AAH), en donde Y es CR³⁸R³⁹, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante rutas análogas a las descritas en la bibliografía (ver por ejemplo, M. Muehlebach *et al.*, documento WO08/110307; M. Muehlebach *et al.*, documento WO08/110308; S. Spesard y B. Stoltz, *Organic Letters*, (2002), Vol. 4, No. 11, 1943-1946; F. Effenberger *et al.*, *Chem. Ber.*, (1984), 117, 3280-3296; W. Childers *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2006), 2217-2218; W. Childers *et al.*, documento US2006/0004108; H. Schneider y C. Lueti, documento EP1352890; D. Jackson, A. Edmunds, M. Bowden y B. Brockbank, documento WO2005/105745 y WO2005/105717; R. Beaudegnies, C. Lueti, A. Edmunds, J. Schaezter y S. Wendeborn, documento 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 (2AAI), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AAJ) 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 bibliografía (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).

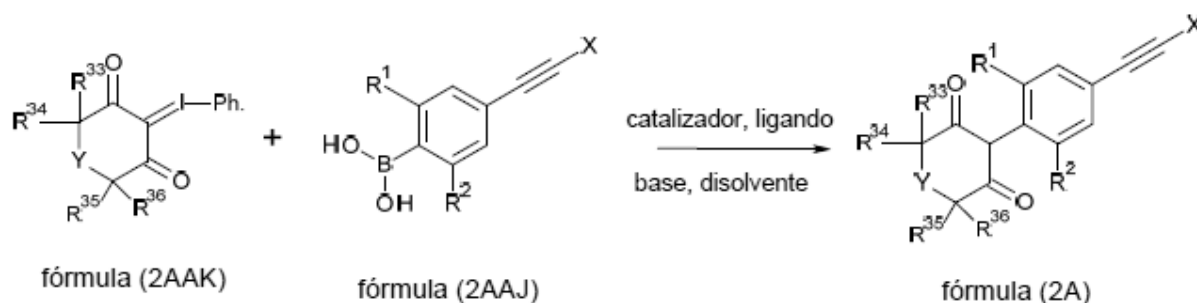


Un ácido aril borónico de fórmula (2AAJ), en donde X es metilo, puede prepararse a partir de un haluro de arilo de fórmula (2AE), en donde Hal es bromo o yodo mediante métodos conocidos (ver, por ejemplo, W. Thompson y J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 5237-5243 y R. Hawkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 3053-3059). De esta forma, un haluro de arilo de fórmula (2AE) puede tratarse con un haluro de alquil litio o alquil magnesio a baja temperatura y el reactivo de aril magnesio o aril litio obtenido se deja reaccionar con un borato de trialquilo, B(OR'')₃, preferiblemente trimetilborato, para proporcionar un dialquilboronato de arilo que puede hidrolizarse para obtener el ácido borónico deseado de fórmula (2AAJ), en donde X es metilo, en condiciones ácidas. De forma alternativa la misma transformación general del compuesto (2AE) en compuesto (2AAJ), en donde X es metilo, puede lograrse a través de una reacción de borilación catalizada por paladio en condiciones conocidas utilizando reactivos conocidos (ver, por ejemplo, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miayura, *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.

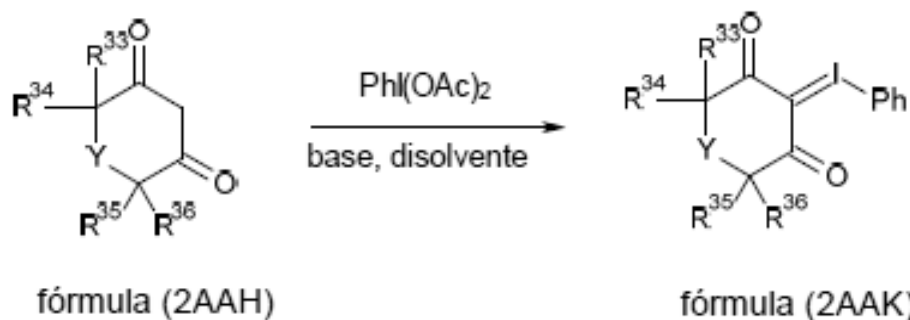


5 En un abordaje alternativo, un compuesto de fórmula (2A), en donde X es metilo, puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de fórmula (2AAK), en donde Ar es un resto arilo (preferiblemente fenilo) con un ácido arilborónico de fórmula (2AAJ), en donde X es metilo, en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base adecuada, y opcionalmente en presencia de un ligando adecuado o aditivo y en un disolvente adecuado.

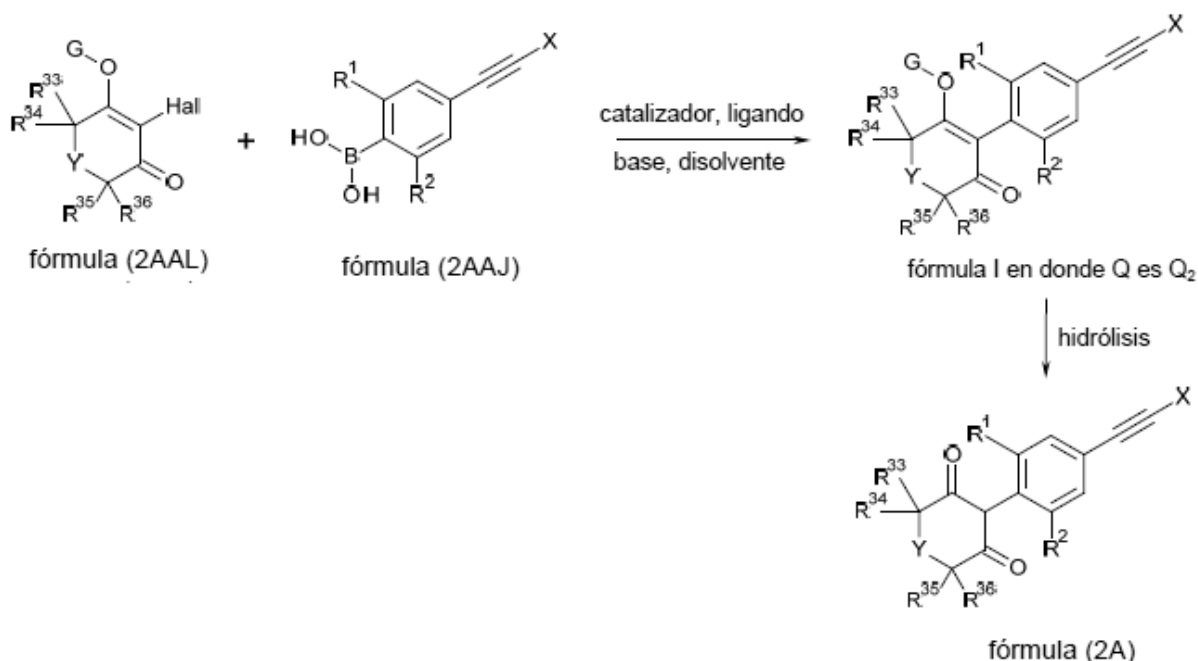


10 Catalizadores de paladio adecuados incluyen, por ejemplo paladio(II) dihaluros, acetato de paladio(II) y sulfato de paladio(II) y es preferiblemente acetato de paladio(II). Ligandos adecuados incluyen trifenil-fosfina, triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclo-hexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo, 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.

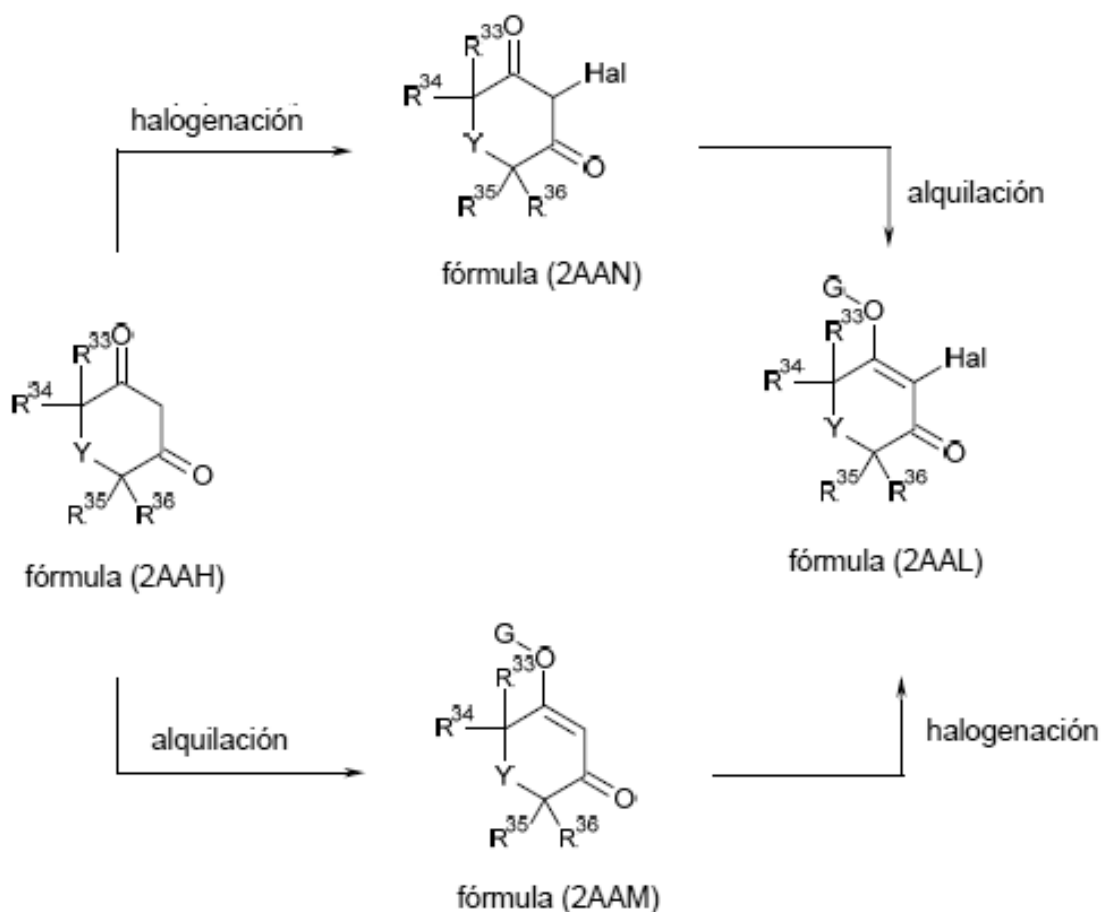
20 Un compuesto de fórmula (2AAK) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AAH) mediante tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como un (diacetoxi)yodobenceno o yodosilbenceno y una base tal como carbonato de sodio acuoso, hidróxido de litio o hidróxido de sodio en un disolvente 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 Q es Q₂ y X es metilo, puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2AAL) (en donde G es preferiblemente alquilo C₁₋₄ y Hal es un halógeno, preferiblemente bromo o yodo), con un ácido arilborónico de fórmula (2AAJ) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, por ejemplo 0.001-50% mol de acetato de paladio(II) con respecto al compuesto (2AAL) y una base, por ejemplo 1 a 10 equivalentes (es decir equivalentes molares) de fosfato de potasio con respecto al compuesto (2AAL) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado por ejemplo 0.001-50% mol de (2-diciclohexilfosfino)-2',6'-dimetoxibifenilo con respecto al compuesto (2AAL) y en un disolvente adecuado, por ejemplo tolueno, preferiblemente entre 25°C y 200°C. Acoplamiento similares son conocidos en la bibliografía (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 Q es Q₂ y X es preferiblemente metilo, puede convertirse en un compuesto de fórmula (2A) mediante hidrólisis del éter de enol en condiciones conocidas.

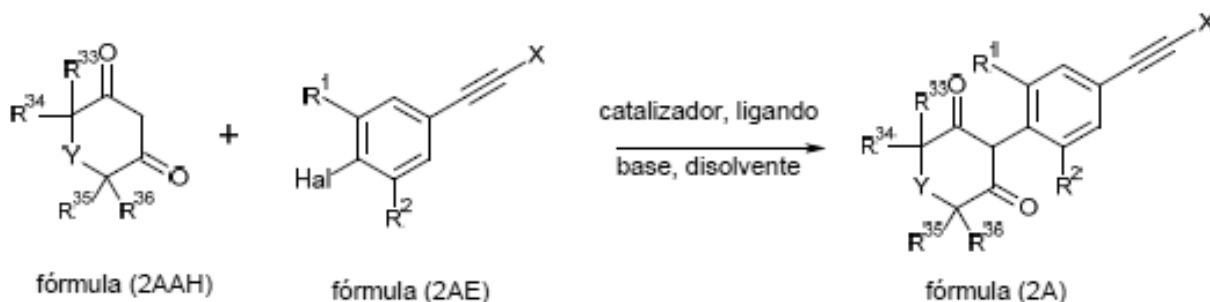


Un compuesto de fórmula (2AAL) puede prepararse mediante halogenación de un compuesto de fórmula (2AAH), con posterior reacción del resultante haluro de fórmula (2AAN) con un haluro de alquilo C₁-C₄ o tri-alquilC₁-C₄-ortoformiato en condiciones conocidas, por ejemplo mediante los procedimientos de R. 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 (2AAL) puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2AAH) con un haluro de alquilo C₁-C₄ o un tri-alquilC₁-C₄-ortoformiato y halogenando el éter de enol resultante de fórmula (2AAM) en condiciones conocidas (ver, por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).

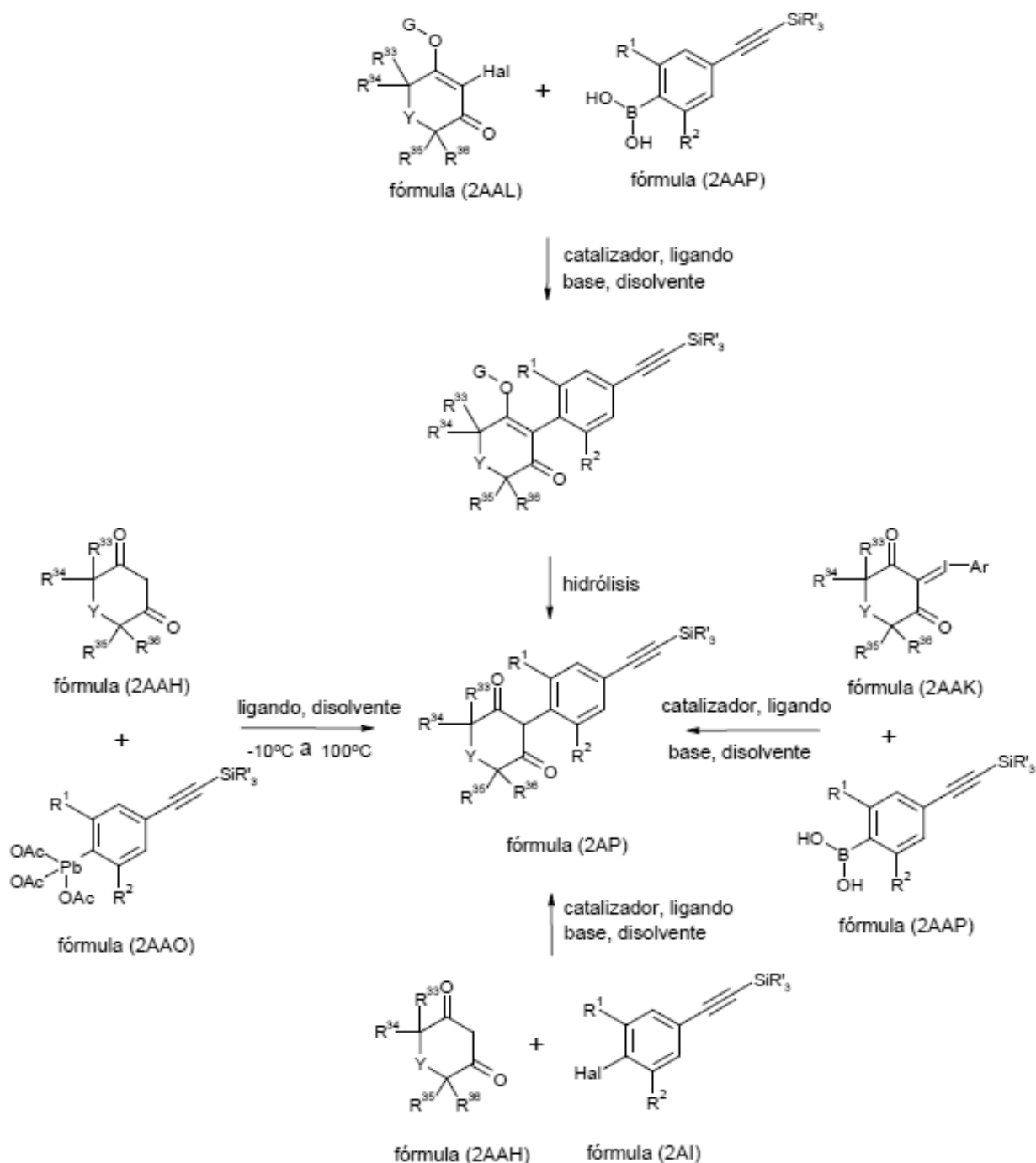
En un abordaje adicional, un compuesto de fórmula (2A), en donde X es metilo, puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2AAH) con un compuesto de fórmula (2AE) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, por ejemplo 0.001-50% mol de acetato de paladio(II) con respecto al compuesto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



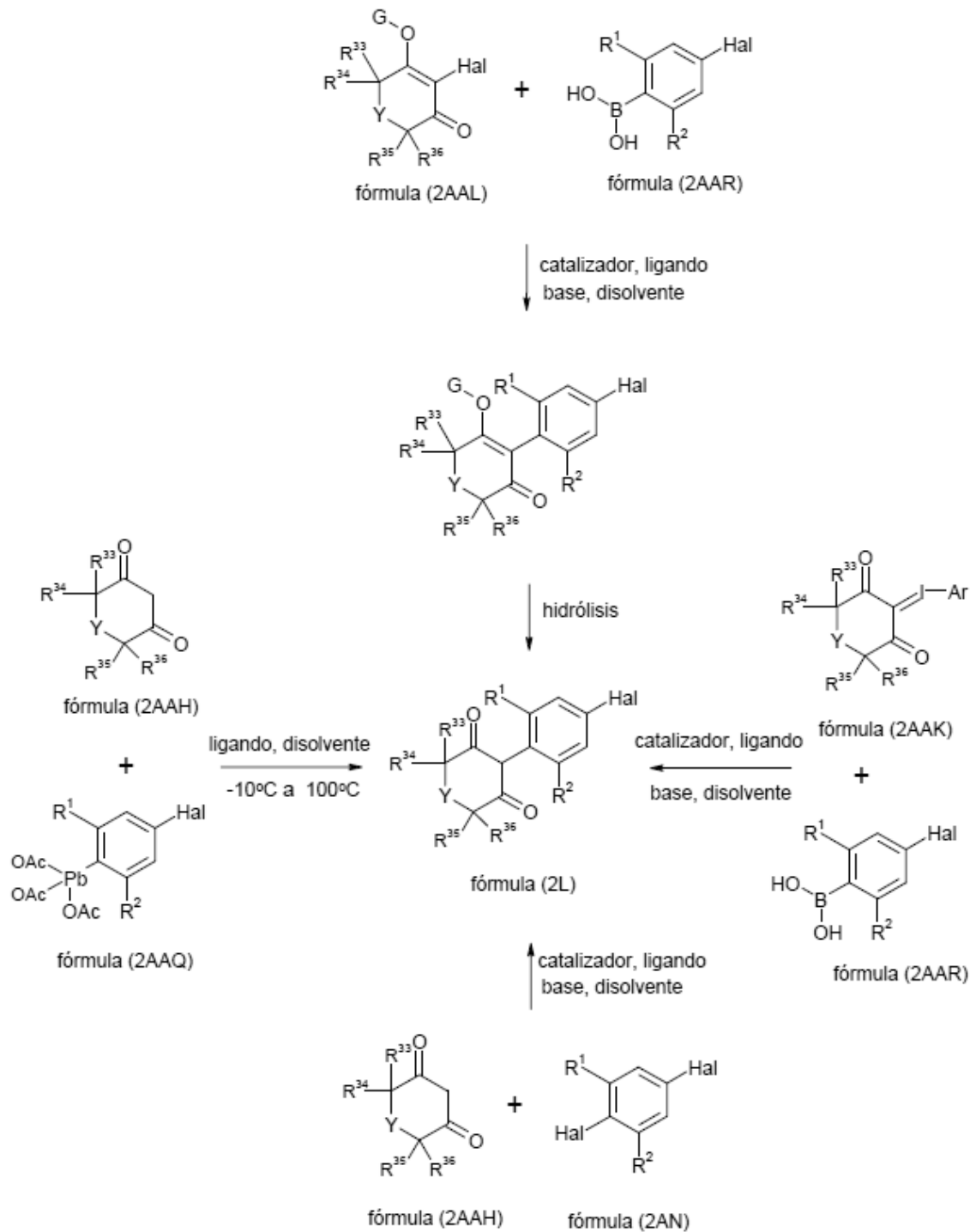
Acoplamiento similares son conocidos en la bibliografía (ver por ejemplo, S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong *et al.* WO 2005/000233). De forma alternativa, un compuesto de fórmula (2A) puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2AAH) con un compuesto de fórmula (2AE) en presencia de un catalizador de cobre adecuado, por ejemplo 0.001-50% mol de yoduro de cobre(I) con respecto al compuesto (2AAH) y una base, por ejemplo 1 a 10 equivalentes (es decir equivalentes molares) de carbonato de

cesio con respecto al compuesto (2AAH) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado, por ejemplo 0.001-50% mol de L-prolina con respecto al compuesto (2AAH) y en un disolvente adecuado, por ejemplo dimetilsulfóxido, preferiblemente entre 25°C y 200°C. Acoplamiento similares son conocidos en la bibliografía (ver por ejemplo, Y. Jiang *et al.*, Synlett, (2005), 18, 2731-2734 y X. Xie *et al.*, Organic Letters (2005), 7(21), 4693-4695).

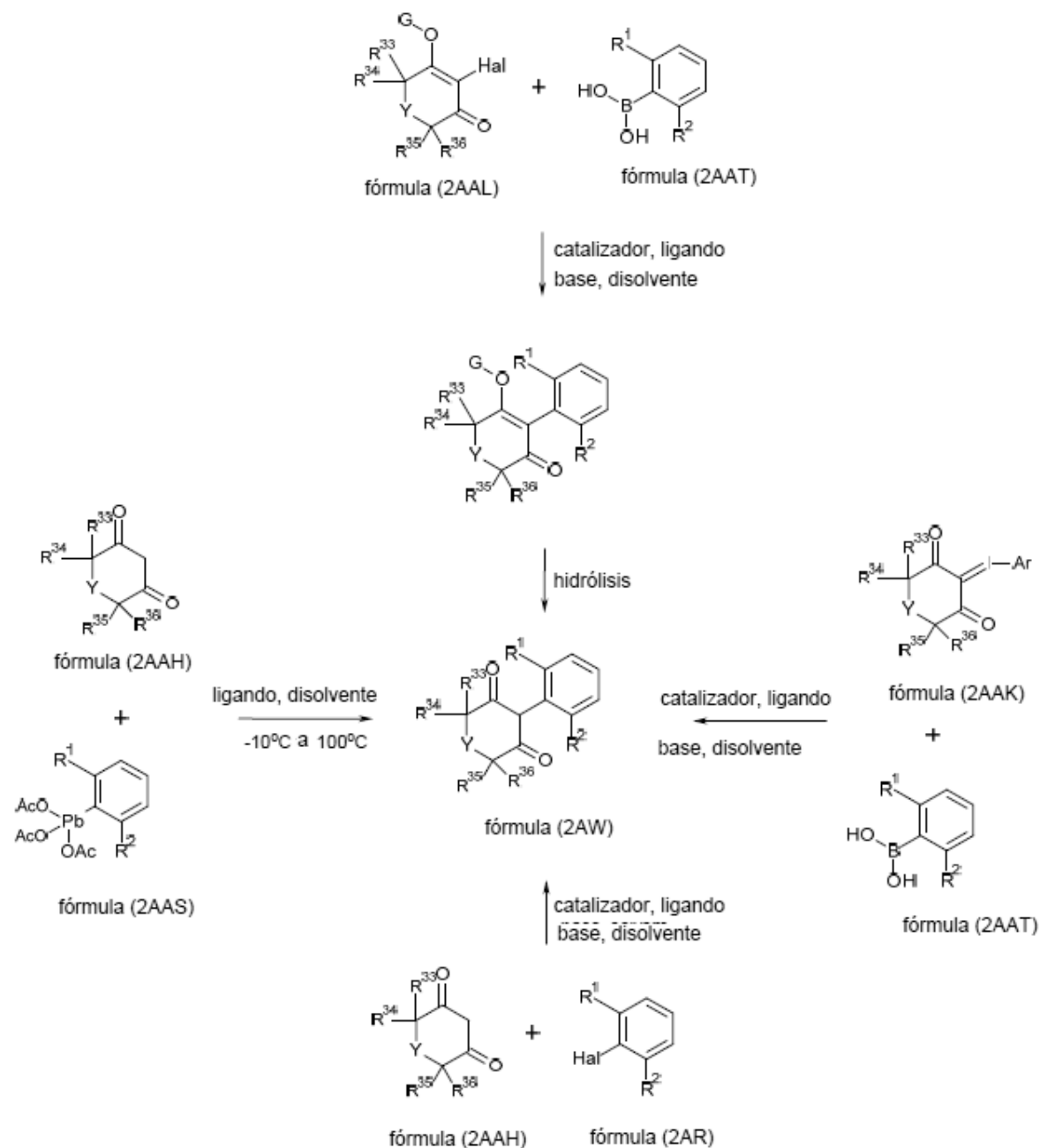
- 5 Un compuesto de fórmula (2P), en donde R¹¹ es alquiloC₁₋₄, también puede prepararse utilizando métodos similares descritos previamente, comenzando a partir de precursores sililados (2AAO), (2AAP) y (2AAI). Los compuestos (2AAO), (2AAP) y (2AAI) son compuestos conocidos, o pueden prepararse utilizando métodos similares a los descritos previamente.



- 10 De forma similar, un compuesto de fórmula (2L) también puede prepararse a partir de precursores halogenados adecuados, utilizando métodos similares a los descritos previamente.

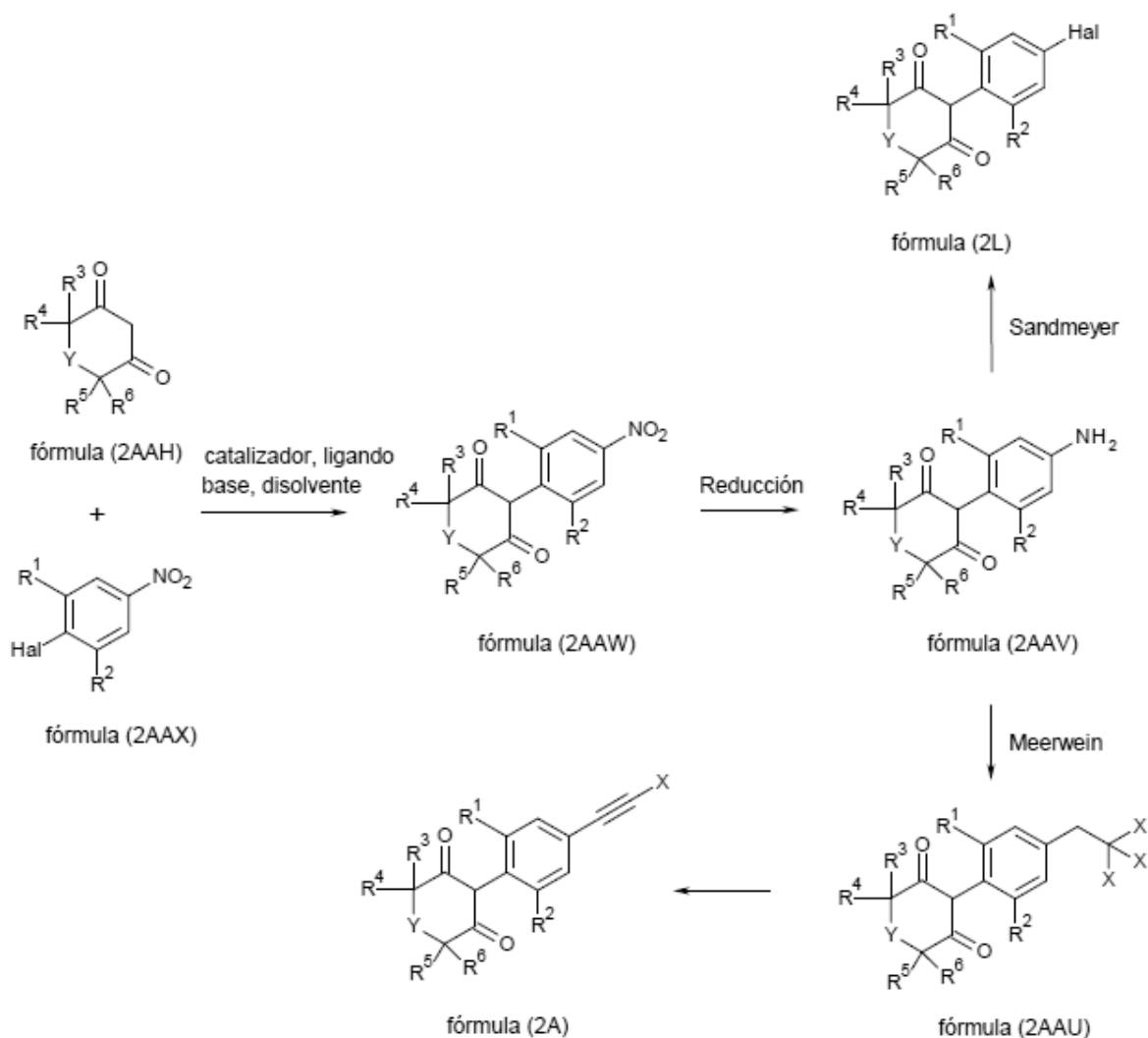


De forma similar, un compuesto de fórmula (2W) también puede prepararse a partir de precursores adecuados, utilizando métodos similares a los descritos previamente.



Más aun, un compuesto de fórmula (2L) puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (2AAH) con un halonitrobenzeno de fórmula (2AAX) (en condiciones similares a las descritas para el acoplamiento entre un compuesto de fórmula (2AAH) y un compuesto de fórmula (2AE) para proporcionar un compuesto de fórmula (2A)), para proporcionar un compuesto de fórmula (2AAW) que luego se reduce en condiciones convencionales (para ver un ejemplo similar ver T. N. Wheeler, CA1113959). La anilina (2AAV) luego se convierte en el haluro de arilo (2L) en condiciones de Sandmeyer (para ver un ejemplo similar ver T. N. Wheeler, CA1113959). De forma alternativa, un compuesto de fórmula (2AAU), en donde X es cloro, puede prepararse haciendo reaccionar la anilina de fórmula (2AAV) con 1, 1-dicloroetileno, una sal de metal adecuada tal como cloruro de cobre(II), un nitrito de alquilo o metal adecuado en un disolvente adecuado a temperatura adecuada. Dicha reacción es un ejemplo de una arilación de Meerwein y en la bibliografía se describen ejemplos (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, documento WO 2008148868).

Un compuesto de fórmula (2A) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (2AAU) en condiciones similares a las descritas previamente para convertir un compuesto de fórmula (2J) en un compuesto de fórmula (2D).



Composiciones herbicidas

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para utilizar en un método para controlar las malezas (por ejemplo, monocotiledóneas tales como malezas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, comprendiendo dicha composición un compuesto de fórmula (I) tal como se define en la presente (por ejemplo, una cantidad efectiva como herbicida del mismo) y una sustancia básicamente inerte agroquímicamente aceptable (por ejemplo, un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable y un emulsionante/tensioactivo/sustancia tensioactiva agroquímicamente aceptable y/u otro aditivo agroquímicamente aceptable).

10 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para utilizar en un método para controlar malezas (por ejemplo, monocotiledóneas tales como malezas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprenden un compuesto de fórmula (I) tal como se define en la presente (por ejemplo, una cantidad efectiva como herbicida de la misma) y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

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

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

5 acceptable). 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, del 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.

15 Dichas formulaciones pueden utilizarse directamente o diluirse antes de su uso. Pueden aplicarse mediante un equipo adecuado de pulverización de aplicación terrestre o aéreo 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.

20 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 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, poliácido, 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.

30 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.

35 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. Polímeros adecuados son acetatos polivinílicos, poliestirenos, poliolefinas, alcoholes polivinílicos, pirrolidonas polivinílicas, pirrolidonas polivinílicas alquiladas, copolímeros de pirrolidonas polivinílicas y anhídrido maleico y ésteres y medio ésteres de los mismos, ésteres de celulosa químicamente modificados como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietil celulosa, ejemplos de ceras adecuadas son cera de polietileno, cera de polietileno oxidada, ceras de éster como ceras montana, ceras de origen natural como cera de carnauba, cera de candelilla, cera de abejas, etc. Otros materiales de matriz adecuados para formulaciones de liberación lenta son el almidón, la estearina o la lignina.

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

50 Como un portador y/o disolvente líquido (por ejemplo, un disolvente orgánico), por ejemplo, para utilizarse en las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención, puede utilizarse: agua, un disolvente aromático tal como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno o una mezcla de los mismos, cumeno, una mezcla de hidrocarburo aromática con un rango de ebullición entre 140 y 320°C (por ejemplo, conocida con marcas comerciales tales como Solvesso[®], Shellsol A[®], Caromax[®], Hydrosol[®]), un portador parafínico o isoparafínico tal como aceite de parafina, aceite mineral, disolvente de hidrocarburo desaromatizado con un rango de ebullición entre 50 y 320°C (por ejemplo, conocido con la marca comercial Exxsol[®]), un disolvente de hidrocarburo no desaromatizado con un rango de ebullición entre 100 y 320°C (por ejemplo, conocido con la marca comercial Varsol[®]), un disolvente isoparafínico con un rango de ebullición entre 100 y 320°C (por ejemplo, que se conocen con marcas comerciales 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 acetato de etilo, acetato de *n*- o *iso*- butilo, amil acetato, acetato de *i*-bornilo, acetato de 2-etilhexilo, un éster alquílico C₆ – C₁₈ de ácido acético (por ejemplo, con la marca comercial Exxate[®]), etiléster de ácido láctico, propiléster de ácido láctico, butiléster de ácido láctico, benzoato de bencilo, lactato de bencilo, dibenzoato de dipropilenglicol o un éster dialquílico de ácido succínico, maleico o fumárico; un disolvente polar tal como *N*-metil pirrolidona, *N*-etil pirrolidona, alquiC₃-C₁₈-pirrolidonas, gama-

butirolactona, dimetilsulfóxido, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetilactamida, una dimetilamida de ácido graso C₄-C₁₈, dimetilamida de ácido benzoico, acetonitrilo, acetona, metil etil cetona, metil-isobutil cetona, isoamil cetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metil isobutenil cetona (óxido mesitílico), acetofenona, carbonato de etilo, carbonato de propileno o carbonato de butileno;

5 un disolvente o diluyente alcohólico tal como metanol, etanol, propanol, *n*- o iso- butanol, *n*- o iso- pentanol, 2-etil hexanol, *n*-octanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, 2-metil-2,4-pentanodiol, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, butil éter de etilenglicol, metil éter de etilenglicol, dietilenglicol, butil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, u otro disolvente de monoéter glicólico similar en base a una materia prima de etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol (por ejemplo, PEG 400), un propilenglicol con una masa molecular de 400 - 4000, o glicerol;

10 acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, 1,4-dioxano, abietato de dietilenglicol, clorobenceno, clorotolueno; un éster de ácido graso tal como metil ocanoato, miristato isopropílico, metil laurato, metil oleato, una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso C₈-C₁₀, éster metílico 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 linoléico; o un éster de ácido fosfórico o fosfónico tal como trietil fosfato, un fosfato de tris-alkilo C₃-C₁₈, un fosfato de alquilarilo o bis-octil-octil fosfonato.

Generalmente el portador líquido de elección para la dilución de los concentrados es agua.

20 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, montmorilonita 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.

25 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 alquilo sulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamónio; laurilsulfato de sodio, sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecylbencenosulfonato de calcio o sodio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, 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 lauriltrimetilamónio; 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 Emulsionantes Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981.

40 Ingredientes de la formulación adicionales (por ejemplo, ingredientes inertes) que pueden utilizarse típicamente 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, sustancias y soluciones amortiguadoras 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.

50 Las composiciones de acuerdo con la invención además pueden incluir (comúnmente denominado un adyuvante) que comprende un aceite mineral, un aceite de origen vegetal o animal, ésteres de alquilo 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 ésteres metílicos, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo vacuno. Un aditivo de aceite (adyuvante de aceite) preferido contiene aceite de colza metilado (éster metílico de aceite de colza). Otro aditivo de aceite preferido (adyuvante de aceite) 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(es) alquílico(s) C₁-C₆ de ácido(s) graso(s) C₈-C₂₂, especialmente éster(es) metílico(s) de ácido(s) graso(s) C₈-C₂₂; preferiblemente el éster metílico de ácido láurico, palmítico u 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, comercializado 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 pueden 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 se mencionan en las páginas 7 y 8 del documento WO97/34485. Sustancias tensioactivas preferidas son tensioactivos aniónicos del tipo de dodecibencilsulfonato, 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 preferiblemente tienen 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 total (adyuvante de aceite) generalmente es de 1 a 50% en peso de aditivo de aceite (adyuvante de aceite). Ejemplos de aditivos de aceite (adyuvantes de aceite) que consisten en mezclas de aceites y/o aceites minerales 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 aditivo de aceite (adyuvante de aceite)/tensioactivo puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes SOLVESSO® y AROMATIC® (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede ser de 10 a 80% en peso del peso total. Dichos aditivos 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) 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 utilizar en las composiciones herbicidas de la invención, es un concentrado emulsionable que consiste en:

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

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

(iii) aceite de colza metilado (éster metílico de aceite de colza) (por ejemplo, Agnique ME 18 RD-FTM), como 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 dicho adyuvante de aceite concentrado emulsionable (aditivo de aceite) es ADIGORTM, disponible actualmente en muchos países de Syngenta.

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

5 En una realización alternativa, la composición herbicida de la invención comprende un adyuvante agroquímicamente aceptable que comprende éster de di-isononilo de ácido dicarboxílico de 1,2-ciclohexano (por ejemplo, No. de Registro CAS 166412-78-8), por ejemplo, el comercializado por BASF como Hexamoll™ DINCH™. "Isononilo" en este contexto significa 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 un tanque pulverizado), contiene éster de di-isononilo de ácido dicarboxílico de 1,2-ciclohexano y adicionalmente alcohol de sulfato de amonio y/o isopropílico.

10 En una realización particular alternativa, la composición herbicida de la invención comprende un adyuvante agroquímicamente aceptable que comprende un fosfato orgánico y/o adyuvante de fosfonato orgánico. Preferiblemente, el adyuvante de fosfato es un éster de tris-[alquilC₄-C₁₂ o 2-(alcoxiC₂-C₆)etil-] éster de ácido fosfórico, o más preferiblemente es un tris-(2-etilhexil) fosfato, fosfato de tris-n-octilo y/o tris-[2-(n-butoxi)etil] fosfato o más preferiblemente es tris-(2-etilhexil) fosfato. Preferiblemente, el adyuvante de fosfonato es un bis-(alquilC₃-C₁₂) éster de un ácido alquilC₃-C₁₂-fosfónico, o más preferiblemente es bis-(2-etilhexil) (2-etilhexil)fosfonato, bis-(2-etilhexil) (n-octil)fosfonato y/o di-n-butyl (n-butyl)fosfonato.

15 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 básicamente inerte, que preferiblemente incluye 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. Mientras que las composiciones herbicidas (especialmente productos comerciales) preferiblemente se formularán como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas (composiciones), por ejemplo, formulaciones (composiciones) diluidas con agua, en particular cuando se aplica la composición herbicida a malezas y/o cultivos de plantas útiles y/o al locus de las mismas.

20 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 entre 1 y 2000 g/ha, preferiblemente entre 1 y 1000 g / ha y más preferiblemente entre 1 y 500 g / ha o entre 5 y 500 g/ha.

Formulaciones / composiciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones representativas:

(% = por ciento en peso de la composición):

35 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:

40 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%
 45 agentes tensioactivos: 1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%

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%

ES 2 666 119 T3

Gránulos:

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:

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

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

F1. Concentrados

	a)	b)	c)	d)	
10	<u>emulsionables</u>				
	ingrediente activo	5%	10%	25%	50%
	dodecibenceno-				
	sulfonato de calcio	6%	8%	6%	8%
	poliglicol éter de				
15	aceite de ricino	4%	-	4%	4%
	(36 mol de óxido de				
	etileno)				
	octilfenol poliglicol				
	éter	-	4%	-	2%
20	(7-8 mol de óxido de				
	etileno)				
	NMP (N-metil-2-				
	pirrolidona)	-	10%	-	20%
	hidrocarburo aromático	85%	68%	65%	16%
25	mezcla 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)	
	ingrediente activo	5%	10%	50%	90%
30	1-metoxi-3-(3-metoxi-				
	propoxi)-propano	40%	50%	-	-
	polietilenglicol PM 400	20%	10%	-	-
	NMP (N-metil-2-				
	pirrolidona)	-	-	50%	10%
35	hidrocarburo aromático	35%	30%	-	-
	mezcla C ₉ -C ₁₂				

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

ES 2 666 119 T3

<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%
	octilfenol poliglicol				
	éter	-	1%	2%	-
	(7-8 mol de óxido de				
10	etileno)				
	ácido silícico altamente				
	disperso	1%	3%	5%	10%
	caolina	88%	62%	35%	-

15 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)
	ingrediente activo	0.1%	5%	15%
	silíce altamente disperso	0.9%	2%	2%
20	portador inorgánico	99.0%	93%	83%
	(diámetro 0.1 - 1 mm)			
	por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂			

25 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%
	silíce altamente disperso	0.9%	1%	2%
	portador inorgánico	98.0%	92%	80%
30	(diámetro 0.1 - 1 mm)			
	por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂			

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)
35	ingrediente activo	0.1%	3%	5%	15%
	lignosulfonato de sodio	1.5%	2%	3%	4%
	Carboximetilcelulosa	1.4%	2%	2%	2%
	caolina	97.0%	93%	90%	79%

ES 2 666 119 T3

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.

F7. Gránulos dispersables

<u>en agua</u>		a)	b)	c)	d)
5	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%
10	Tierra de diatomeas	20%	30%	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)
15	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.

F9. Concentrados de

<u>suspensión</u>		a)	b)	c)	d)
	ingrediente activo	3%	10%	25%	50%
	propilenglicol	5%	5%	5%	5%
25	nonilfenol				
	poliglicol éter	-	1%	2%	-
	(15 mol de óxido de etileno)				
	lignosulfonato de sodio	3%	3%	7%	6%
30	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				
35	silicona	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
	agua	88%	80%	60%	38%

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 on agua.

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

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para controlar las malezas (preferiblemente malezas monocotiledóneas tal como más preferiblemente malezas monocotiledóneas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar un compuesto de la fórmula (I) o una composición herbicida tal como un compuesto, a las malezas y/o las plantas y/o al locus de la misma. (Preferiblemente, en este otro aspecto, la composición herbicida puede ser tal como se describe anteriormente o a continuación, por ejemplo, tal como se describe en las secciones "Composiciones herbicidas", "usos herbicidas", "Combinaciones y mezclas" y/o Reivindicaciones anteriormente o a continuación.)

10 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición herbicida, en particular para utilizar en un método para controlar malezas (preferiblemente, monocotiledóneas tales como, más preferiblemente, malezas gramíneas monocotiledóneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende un compuesto de fórmula (I) tal como se define en la presente (por ejemplo, una cantidad efectiva como herbicida de la misma) y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

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

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

20 En todos los aspectos de la invención (por ejemplo, en los métodos de uso de la invención), cultivos de plantas útiles, por ejemplo, en los que o en cuyos locus pueden utilizarse los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención, comprenden (por ejemplo, son), en particular: cereales (por ejemplo, cereales que no son avena, en particular cereales que no son avena, sorgo ni milo, más particularmente trigo, cebada, centeno y/o triticale), arroz, maíz, caña de azúcar, cultivos leguminosos [preferiblemente cultivos de soja, maní y/o de legumbres; más
25 preferiblemente soja; en donde normalmente los cultivos de legumbres comprenden granos secos (por ejemplo, frijol, judía o alubia que es *Phaseolus vulgaris*, o arveja que es *Vigna radiata*), garbanzo, poroto negro (es decir, caupí, *Vigna unguiculata*), lentejas, habas secas y/o guisantes secos tales como guisantes de jardín], algodón, colza (en particular aceite de colza o canola), girasol, lino, remolacha, remolacha forrajera, papa, vegetales (preferiblemente, vegetales dicotiledóneos), lino, tabaco, cultivos de plantación (tales como árboles de coníferas, aceitunas y árboles de aceites, aceites de palma, café o vid) y/o cultivos frutales (en particular frutos dicotiledóneos y/o de hojas anchas y/o en particular frutos de hueso, frutos de carozo, frutos de arbustos, frutos cítricos, piña, banana y/o fresa), y/o hierba de césped y/o hierba pastizal.

35 Preferiblemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, en los que o en cuyo locus pueden utilizarse los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención, comprenden (por ejemplo, son) cereales (en particular, cereales que no son avena, más particularmente, cereales que no son avena, sorgo ni milo, aun más preferiblemente, trigo, cebada, centeno y/o triticale), arroz, caña de azúcar, cultivos leguminosos [preferiblemente soja, maní y/o cultivos de legumbres [más preferiblemente, soja], algodón, colza (en particular aceite de colza o canola, girasol, lino, remolacha, remolacha forrajera, papa y/o vegetales (preferiblemente, vegetales dicotiledóneos).

40 Más preferiblemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, en los que o en cuyo locus pueden utilizarse los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención, comprenden (por ejemplo, son): trigo (por ejemplo, trigo de invierno, trigo de primavera o trigo duro), cebada (por ejemplo, cebada de invierno o primavera), centeno, triticale, caña de azúcar, cultivos leguminosos [preferiblemente soja, maní y/o cultivos de legumbres [más preferiblemente, soja], algodón, colza (en particular aceite de colza o canola), girasol, lino, remolacha, remolacha forrajera, papa y/o vegetales (preferiblemente, vegetales dicotiledóneos).

45 Aun más preferiblemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, en los que o en cuyo locus pueden utilizarse los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención, comprenden (por ejemplo, son): cultivos leguminosos [preferiblemente cultivos de soja, maní y/o de legumbres; más preferiblemente soja; en donde normalmente los cultivos de legumbres comprenden granos secos (por ejemplo, frijol, judía o alubia que es *Phaseolus vulgaris*, o arveja que es *Vigna radiata*), garbanzo, poroto negro (es decir, caupí, *Vigna unguiculata*), lentejas, habas secas y/o guisantes secos tales como guisantes de jardín], algodón, colza (en particular aceite de colza o canola), girasol, lino, remolacha, remolacha forrajera, papa, vegetales (preferiblemente, vegetales dicotiledóneos).

55 Ciertos compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención son particularmente eficaces con respecto a las malezas monocotiledóneas gramíneas y parecen ser selectivos para el control de malezas monocotiledóneas gramíneas (gramíneas de clima cálido) en cultivos de soja o remolacha azucarera (por ejemplo, ver los Ejemplos Biológicos 2 y 3 en la presente).

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 las imidazolinonas (que son inhibidores de ALS), tales como imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción incluyen colza de verano Clearfield® (canola) y/o trigo Clearfield® y/o arroz Clearfield® (todos de BASF). Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a los herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades del maíz o la soja resistentes al glifosato o resistentes al glufosinato, en particular aquellas disponibles en el mercado con el nombre comercial RoundupReady® o RoundupReady® 2 (ambas de Monsanto, ambas resistentes al glifosato) o LibertyLink® (de Bayer, resistente al glufosinato). El arroz resistente a glufosinato (LibertyLink®) también ha sido publicado.

Otros cultivos de plantas útiles incluyen soja tolerante a 2,4-D, por ejemplo, soja modificada genéticamente para ser tolerante al herbicida 2,4-D, o soja tolerante a dicamba, por ejemplo, soja genéticamente modificada para ser tolerante al herbicida dicamba. Dichos cultivos de soja tolerantes a 2,4-D o dicamba también pueden, en particular, ser tolerantes al glifosato o glufosinato. Por ejemplo, los cultivos de plantas útiles incluyen sojas que contienen un rasgo de tolerancia a dicamba combinado (apilado) con un rasgo de tolerancia al glifosato, de forma tal que estas sojas tengan tolerancia a los herbicidas glifosato y dicamba (por ejemplo, sojas Genuity® Roundup Ready® 2 Xtend, actualmente desarrolladas 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 se forma naturalmente por las bacterias 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, documento WO 93/07278, documento WO 95/34656, documento 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 mientras 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 mejorado, estabilidad de almacenamiento, contenido nutricional).

En todos los aspectos de la invención, las malezas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, pueden ser malezas monocotiledóneas (por ejemplo, gramíneas) y/o dicotiledóneas. Preferiblemente, las malezas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, comprenden o son malezas monocotiledóneas, más preferiblemente malezas monocotiledóneas gramíneas.

En todos los aspectos de la invención, normalmente las malezas monocotiledóneas (preferiblemente gramíneas), por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, comprenden (por ejemplo, son) malezas del género *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus* (un género de juncos), *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Fimbristylis* (un género de juncos), *Juncus* (un género de juncos), *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus* (un género de juncos), *Setaria* y/o *Sorghum*; en particular: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY, nombre común “pasto negro”), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, nombre común “avena silvestre”), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (nombre común “avena” (espontánea)), *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Bromus tectorum*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (nombre común “pasto dentado común”, ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona* o *colonum*, *Eleusine indica*, *Eriochloa villosa* (nombre común “paspalo veloso”), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, nombre común “raigrás”), *Lolium multiflorum* (LOLMU, nombre común “raigrás italiano”), *Lolium persicum* (nombre común “cizaña persa”), *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum* (nombre común “mijo común”), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, nombre común “pastos azules”), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncooides*, *Setaria viridis* (SETVI, nombre común “cola de zorro verde”), *Setaria faberi* (SETFA, nombre común “cola de zorro gigante”), *Setaria glauca*, *Setaria lutescens* (nombre común “cola de zorro amarilla”), *Sorghum bicolor* y/o *Sorghum halepense* (nombre común “pasto Johnson”); y/o en particular: *Brachiaria platyphylla* (BRAPP), *Panicum dichotomiflorum* (PANDI) y/o *Sorghum vulgare*. Alternativa o adicionalmente, las malezas monocotiledóneas (preferiblemente, gramíneas), por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, comprenden malezas de maíz espontáneo.

En una realización preferida de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, son malezas monocotiledóneas gramíneas; en cuyo caso normalmente comprenden (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*; en particular: malezas del género *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*,

Rottboellia, Setaria y/o Sorghum. Alternativa o adicionalmente, las malezas monocotiledóneas (preferiblemente, gramíneas), por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, comprenden malezas de maíz espontáneo.

5 En una realización particularmente preferida de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas gramíneas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, son malezas gramíneas de "temporada cálida"; en cuyo caso normalmente comprenden (por ejemplo, son): malezas del género Brachiaria, Cenchrus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Eriochloa, Leptochloa, Ottochloa, Panicum, Pennisetum, Phalaris, Rottboellia, Setaria y/o Sorghum; más particularmente: malezas del género Brachiaria, Digitaria, Echinochloa, Eriochloa, Leptochloa, Panicum, Setaria y/o Sorghum. Alternativa o adicionalmente, las malezas monocotiledóneas gramíneas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, comprenden malezas de maíz espontáneo. Más preferiblemente, las malezas monocotiledóneas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, son malezas gramíneas de "temporada 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 gramíneas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, comprenden malezas de maíz espontáneo.

15 En una realización particularmente preferida de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas gramíneas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, son malezas gramíneas de "temporada fría" (clima frío); en cuyo caso normalmente comprenden (por ejemplo, son) malezas del género Agrostis, Alopecurus, APera, Avena, Bromus, Lolium y/o Poa.

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

25 En todos los aspectos de la invención, en una realización particular, las malezas, por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento, por ejemplo, mediante la aplicación de un compuesto de fórmula (I), pueden ser malezas monocotiledóneas gramíneas (en particular: malezas Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Eriochloa, Leptochloa, Lolium, Ottochloa, Panicum, Pennisetum, Phalaris, Poa, Rottboellia, Setaria y/o Sorghum; más particularmente Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Digitaria, Echinochloa, Eriochloa, Lolium, Panicum, Phalaris, Poa, Setaria y/o Sorghum),

30 - 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, fluzifop-P-butilo, haloxifop-P-metilo, quizalofop-P-etilo, propaquizafop, quihalofof-butilo, cletodim, setoxidim, cicloxidim, tralcoxidim y butroxidim;

- y/o que son resistentes al glifosato;

35 - y/o que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ALS (ALS = acetolactato sintasa), tal como uno o más herbicidas de sulfonil urea (por ejemplo, iodosulfurón-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) o 16ª edición (2012), 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 sódico o piriftalid) y/o uno o más herbicidas de sulfonilamino-carbonil-triazolinona (por ejemplo, tiencarbazono-metilo, propoxicarbazono sódico o flucarbazona sódica) y/o más herbicidas de imidazolinona (por ejemplo, imazamox).

45 Dichas malezas gramíneas resistentes (en particular, resistentes al inhibidor de ACCasa, resistentes al glifosato y/o resistentes al inhibidor de ALS) pueden comprender particularmente *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*; o más particularmente pueden comprender *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sterilis*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa colona*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium perenne*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi* y/o *Sorghum halepense*.

50 En una realización aun más particular de la invención, el compuesto de fórmula (I) puede aplicarse a las malezas monocotiledóneas gramíneas (por ejemplo, seleccionadas de una de las listas de malezas gramíneas precedentes):

55 (a1) que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ACCasa (por ejemplo, seleccionados de la lista de herbicidas inhibidores de ACCasa mencionada anteriormente) 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, remitirse a S. B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, pp.

317-347, por ejemplo, ver las páginas 325-327, en particular la Tabla 3, para ver ejemplos de dichas malezas resistentes y/o sustituciones de aminoácidos); y/o

(a2) que son resistentes al 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 (ver el artículo mencionado anteriormente de S. B. Powles y Qin Yu, pp. 327-329); y/o

(a3) que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ALS (por ejemplo, seleccionados de la lista de herbicidas inhibidores de ALS mencionada anteriormente) 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, pp. 317-347, por ejemplo, ver las páginas 322-324, en particular la Tabla 2, para ver ejemplos de dichas malezas resistentes y/o sustituciones de aminoácidos); y/o

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

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

Debe comprenderse que las áreas cultivadas y/o el locus (por ejemplo, de malezas y/o cultivos de plantas útiles) incluyen tierra donde las plantas de cultivo ya están creciendo, así como tierra cuyo fin es el cultivo de dichas plantas de cultivo.

En todos los aspectos de la invención, la tasa de aplicación (normalmente a las malezas y/o a 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 excluyendo 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, excluyendo el peso de cualquier contraión de sal asociado). En una realización preferida, las tasas anteriores de aplicación son para aplicación post-emergencia del compuesto de fórmula (I) (que opcionalmente puede ser una sal agrícola aceptable del mismo).

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

Otros usos posibles - por ejemplo, posibles usos como insecticida y/o acaricida

El uso y objetivo principal 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 el almacenamiento de alimentos). Por ejemplo, al menos algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden tener al menos algo de 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: Coleópteros, Dictiópteros, Dípteros, Hemípteros (incluidos Homópteros), Himenópteros, Isópteros, Lepidópteros, Ortópteros, Sifonápteros y/o Tisanópteros.

Al menos algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden tener actividad contra (y/o pueden ayudar a controlar y/o combatir) plagas de ácaros y/o plagas del orden *Acarina*, tales 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., *Choriopetes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides* spp, *Eotetranychus* spp, *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp, *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus* spp, *Ornithodoros* spp., *Polyphagotarsonema 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 (es decir, que no sean insectos ni ácaros) plagas invertebradas, por ejemplo, plagas de nemátodos y/o moluscos.

Los insectos, ácaros, nemátodos y/o moluscos de aquí en adelante se denominan colectivamente plagas.

Ejemplos de especies de plagas sobre y/o a las que los compuestos de fórmula (I) pueden probarse y/o aplicarse incluyen una o más de: *Myzus* spp. tal como *Myzus persicae* (pulgón), *Aphis* spp. tal como *Aphis gossypii* (pulgón) o *Aphis fabae* (pulgón), *Lygus* spp. (chinches), *Dysdercus* spp. (chinches), *Nilaparvata lugens* (saltapuntas), *Nephotettix incticeps* (saltahojas), *Nezara* spp. (chinches hediondas), *Euschistus* spp. (chinches hediondas), *Leptocorisa* spp. (chinches hediondas), *Frankliniella occidentalis* (trip), *Trips* spp. (trips), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la papa), *Anthonomus grandis* (gorgojo), *Aonidiella* spp. (cochinillas), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (gusano barrenador europeo), *Spodoptera littoralis* (gusano de la hoja del algodón), *Heliothis virescens* (gusano de la yema del tabaco), *Helicoverpa armigera* (gusano bellotero del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano bellotero del algodón), *Sylepta derogata* (oruga del algodón), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (polilla de la col), *Agrotis* spp. (rosquilla negra), *Chilo suppressalis* (barrenador del arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica* spp. (gusanos de la raíz), *Panonychus ulmi* (arañuela roja europea), *Panonychus citri* (arañuela roja del cítrico), *Tetranychus* spp. tal como *Tetranychus urticae* (arañuela roja común) o *Tetranychus cinnabarinus* (araña roja del clavel), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro del tostado de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro blanco), *Brevipalpus* spp. (ácaro de la roña), *Boophilus microplus* (garrapata de los bovinos), *Dermacentor variabilis* (garrapata canina americana), *Ctenocephaluros felis* (piojo del gato), *Liriomyza* spp. (minador de las hojas), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (mosca azul), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de las Mastotermitidae (por ejemplo *Mastotermes* spp.), de las Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermes* spp.), de las Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* o *R. santonensis*) y las Termitidae (por ejemplo *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga brava), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraón), *Damalinea* spp. o *Linognathus* spp. (piojos masticadores y chupadores), *Meloidogyne* spp. (nemátodos de los nudos de la raíz), *Globodera* spp. y *Heterodera* spp. (nemátodos dorados), *Pratylenchus* spp. (nemátodos de las praderas), *Rhodopholus* spp. (nemátodos del banano), *Tylenchulus* spp. (nemátodos de los cítricos), *Haemonchus contortus* (gusano poste de barbero), *Caenorhabditis elegans* (anguila del vinagre), *Trichostrongylus* spp. (nemátodos gastrointestinales) y/o *Deroceras reticulatum* (babosa).

Combinaciones y mezclas

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para utilizar en un método para controlar malezas (por ejemplo, malezas monocotiledóneas tales como malezas monocotiledóneas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende un compuesto de fórmula (I) tal como se define en la presente (por ejemplo, una cantidad efectiva como herbicida) y un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, y que comprende también uno o más herbicidas adicionales y/o un protector.

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

A continuación se presentan ejemplos de dichas mezclas/composiciones, que comprenden uno o más herbicidas adicionales y/o un protector.

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden utilizarse en combinación con uno o más herbicidas adicionales, por ejemplo, como un componente de mezcla para el compuesto de fórmula (I). Preferiblemente, en estas mezclas (en particular en las mezclas específicas divulgadas a continuación en la presente), el compuesto de fórmula (I) es uno de los compuestos divulgados en las Tablas 1 a 46 y/o uno de los compuestos ejemplificados (en particular uno de los compuestos A1 a A7, A8 o P1 a P5), tal como se divulga en la presente, por ejemplo, más adelante opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

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 + acionifen, compuesto de fórmula I + acroleína, compuesto de fórmula I + alaclor, compuesto de fórmula I + aloxidim, compuesto de fórmula I + alcohol alílico, compuesto de fórmula I + ametrina, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminopirialid, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + sulfamato de amonio, compuesto de fórmula I + anilofós, compuesto de fórmula I + asulám, 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 + benazolin, compuesto de fórmula I + benfluralin, 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 + bromoxinil, compuesto de fórmula I + bromoxinil heptanoato, compuesto de fórmula I + bromoxinil octanoato, compuesto de fórmula I + bromoxinil heptanoato + bromoxinil octanoato, compuesto de fórmula I + butaclor, compuesto de fórmula I + butafenacil, compuesto de fórmula I + butamifós, compuesto de fórmula I + butralin, compuesto de fórmula I + butoxidim, compuesto de fórmula I + butilato, compuesto de fórmula I + ácido cacodílico, compuesto de fórmula I + clorato de calcio, compuesto de fórmula I + cafenstrol, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + CDEA, compuesto de fórmula I + CEPC, compuesto de fórmula I + cloransulám, compuesto de fórmula I + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula I + clorflurenol, compuesto de fórmula I + clorflurenol-metilo, compuesto de fórmula I + cloridazón, compuesto de fórmula I + clorimurón, compuesto de fórmula I + clorimurón-etilo, compuesto de fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de fórmula I + clorotolurón, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfurón, compuesto de fórmula I + clortal, compuesto de fórmula I + clortal-dimetilo, compuesto de fórmula I + cinidón-etilo, compuesto de fórmula I + cinmetilina, compuesto de fórmula I + cinosulfurón, compuesto de fórmula I + cisanilida, compuesto de fórmula I + cletodim, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula I + clomazona, compuesto de fórmula I + clomeprop, compuesto de fórmula I + clopiralid, compuesto de fórmula I + cloransulám, 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 (véase por ejemplo, los 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 (véase por ejemplo, los Ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871 A1), compuesto de fórmula I 3,4-DA, compuesto de fórmula I + daimurón, compuesto de fórmula I + dalapón, compuesto de fórmula I + dazomet, compuesto de fórmula I + 2,4-DB, compuesto de fórmula I + 3,4-DB, compuesto de fórmula I + 2,4-DEB, compuesto de fórmula I + desmedifam, compuesto de fórmula I + 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 N,N-bis-[aminopropil]metilamino de dicamba (véase por ejemplo, US 2012/0184434A1), 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 N,N-bis-[aminopropil]metilamino de dicamba + glifosato (véase por ejemplo, US 2012/0184434A1), compuesto de fórmula I + diclobenil, a-12diclobenil, 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 + diclosulám, 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 + dimetipin, compuesto de fórmula I + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula I + dinitramina, compuesto de fórmula I + dinoterb, compuesto de fórmula I + difenamid, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + 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 + etalfuralin, 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 + fenoxasulfona (No. de Reg. CAS 639826-16-7), compuesto de fórmula I + fentrazamida, compuesto de fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula I + flazasulfurón, compuesto de fórmula I + florasulám, compuesto de fórmula I + fluazifop, compuesto de fórmula I + fluazifop-butilo, compuesto de fórmula I + fluazifop-P, compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flucetosulfurón, compuesto de fórmula I + flucloralin, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flufenpir, compuesto de fórmula I + flufenpir-etilo, compuesto de fórmula I + flumetsulám, compuesto de fórmula I + flumiclorac, 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 + fluridona, compuesto de fórmula I + flurocloridona, compuesto de fórmula I + fluroxipir, compuesto de fórmula I + fluroxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluroxipir-butometilo, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + flutiacet, compuesto de fórmula I + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula I + 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 +

5 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 + indanofán, compuesto de fórmula I + yodometano, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + ioxinil, compuesto de fórmula I + ipfencarbazona (No. de Reg. CAS 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 + lenacil, compuesto de fórmula I + linurón, compuesto de fórmula I + MAA, compuesto de fórmula I + MAMA, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + MCPA-tioetilo, compuesto de fórmula I + MCPB, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop-P, compuesto de fórmula I + mefenacet, compuesto de fórmula I + mefluidida, compuesto de fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitrón, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metazosulfurón (NC-620, No. de Reg. CAS 868680-84-6), compuesto de fórmula I + metabenztiaturón, compuesto de fórmula I + metilarsonic acid, 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 + metosulám, compuesto de fórmula I + metoxurón, compuesto de fórmula I + metribuzin, 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 + oryzalín, compuesto de fórmula I + oxadiargilo, compuesto de fórmula I + oxadiazón, compuesto de fórmula I + oxasulfurón, compuesto de fórmula I + oxaziclomefona, compuesto de fórmula I + oxifluorfen, compuesto de fórmula I + paraquat, compuesto de fórmula I + paraquat dicloruro, compuesto de fórmula I + pebulato, compuesto de fórmula I + pendimetalín, compuesto de fórmula I + penoxsulám, 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 + propanil, compuesto de fórmula I + propaquizafof, compuesto de fórmula I + propazina, compuesto de fórmula I + profam, compuesto de fórmula I + propisoclor, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + propirisulfurón (TH-547, No. de Reg. CAS 570415-88-2), compuesto de fórmula I + propizamida, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfurón, compuesto de fórmula I + piraclonil, 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 + piridafof, 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 + quinoclamina, 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 + terbacil, compuesto de fórmula I + terbumetón, compuesto de fórmula I + terbuthilazina, 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 + tiocarbazil, 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 + 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 + trifluralín, compuesto de fórmula I + triflusalurón, compuesto de fórmula I + triflusalurón-metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitriazina, 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 (No. de Reg. CAS 353292-31-6), compuesto de fórmula I + 4-
5 [(4, 5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1, 2, 4-triazol-1-ilcarbonilsulfamoil]-5-metiltiofeno-3-ácido carboxílico (BAY636), compuesto de fórmula I + BAY747 (No. de Reg. CAS 335104-84-2), compuesto de fórmula I + topramezona (No. de Reg. CAS 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, No. de Reg. CAS 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-
10 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página
15 10 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento WO
20 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo como protector), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO
25 2010/059680 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector), y compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más un protector), compuesto de fórmula I + halauxifén (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, No. de Reg. CAS 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, No. de Reg. CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor (que es ácido 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxílico, No. de Reg. CAS 858956-08-8), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor-metil (que es metil 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxilato, No. de Reg. CAS 858954-83-3), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor-potasio (que es potasio 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxilato, No. de Reg. CAS 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, No. de Reg. CAS 372137-35-4), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg. CAS 1144097-22-2), compuesto de fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es N-(2-yodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato de sodio, No. de Reg. CAS 1144097-30-2), compuesto de fórmula I + clacifós (que es dimetil [(1RS)-1-(2,4-Diclorofenoxiacetoxi)etil]fosfonato, también denominado Ixiancaolin o Iuxiancaolín, No. de Reg. CAS 215655-76-8), compuesto de fórmula I + ciclopirimorato (que es 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)piridazin-4-ilo morfolina-4-carboxilato, No. de Reg. CAS 499231-24-2), o compuesto de fórmula I + triafamona (que es N-[2-[(4, 6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-N-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, No. de Reg. CAS 874195-61-6).

Los componentes de mezcla para el compuesto de fórmula (I) se presentan opcionalmente 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 sea químicamente posible). Los componentes de mezcla mencionados anteriormente para el compuesto de fórmula (I), se mencionan en forma general por ejemplo en The Pesticide Manual, 15.^a Edición (2009) o 16.^a Edición (2012), ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council.

En la presente memoria descriptiva de patente, "No. de Reg. CAS" o "CAS RN" significa Número de Registro del Chemical Abstracts Service del compuesto indicado.

Para aplicaciones en cereales, se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de fórmula I + aclonifén, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminopiraldid, compuesto de fórmula I + beflubutamid, compuesto de fórmula I + benfluralín, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bromoxinil, compuesto de fórmula I + bromoxinil heptanoato, compuesto de fórmula I + bromoxinil octanoato, compuesto de fórmula I + bromoxinil heptanoato + bromoxinil octanoato, compuesto de fórmula I + butafenacil, 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 (véase por ejemplo, los 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 N,N-bis-[aminopropil]metilamina de dicamba (véase 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 + flucarbazona, compuesto de fórmula I + florasulám, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + fluroxipir, compuesto de fórmula I + fluroxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluroxipir-butometilo, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metil, compuesto de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón-metil, compuesto de fórmula I + pendimetalín, compuesto de fórmula I + picolinafén, compuesto de fórmula I + pinoadén, 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-metil, compuesto de fórmula I + topamezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón-metil, compuesto de fórmula I + trifluralín, compuesto de fórmula I + trinexapac-etil, 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, No. de Reg. CAS 352010-68-5), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo como protector), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO 2010/059680 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector), compuesto de fórmula I + halauxifén (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, No. de Reg. CAS 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, No. de Reg. CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg. CAS 1144097-22-2), o compuesto de fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es sodio N-(2-yodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato, No. de Reg. CAS 1144097-30-2);

en donde los componentes de mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden presentarse 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 sea químicamente posible).

Para aplicaciones en cereales, es más preferida una mezcla que comprende: un compuesto de fórmula (I) + amidosulfurón, compuesto de fórmula (I) + aminopirialid, compuesto de fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil heptanoato, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil octanoato, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil heptanoato + bromoxinil 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) + 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 (véase por ejemplo, los 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 N,N-bis-[aminopropil]metilamina de dicamba (véase 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) + florasulám, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + fluroxipir, compuesto de fórmula I + fluroxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluroxipir-butometilo, compuesto de fórmula (I) + flurtamona, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón-metil, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metil, compuesto de fórmula (I) + pendimetalín, compuesto de fórmula (I) + picolinafén, compuesto de fórmula (I) + pinoadén, 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-metil, compuesto de fórmula I + topamezona, compuesto de fórmula (I) + tralcoxidim, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metil, compuesto de fórmula (I) +

trifluralín, 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, No. de Reg. CAS 352010-68-5), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo como protector), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO 2010/059680 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más cloquintocet-mexilo u otro protector), compuesto de fórmula (I) + halauxifén (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, No. de Reg. CAS 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, No. de Reg. CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg. CAS 1144097-22-2), o compuesto de fórmula (I) + iofensulfurón-sodio (que es sodio *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato, No. de Reg. CAS 1144097-30-2);

en donde los componentes de mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden presentarse 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 sea 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) + benzobiciclón, 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 (véase por ejemplo, los 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 *N,N*-bis[aminopropil]metilamina de dicamba (véase 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 (No. de Reg. CAS 639826-16-7), compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulám, 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 (No. de Reg. CAS 212201-70-2), compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metamifop, compuesto de fórmula (I) + metazosulfurón (NC-620, No. de Reg. CAS 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) + oryzalín, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + paraquat dicloruro, compuesto de fórmula (I) + pendimetalín, compuesto de fórmula (I) + penoxsulám, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + profoxidim, compuesto de fórmula (I) + propanil, compuesto de fórmula (I) + propirisulfurón (TH-547, No. de Reg. CAS 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) + pirifitalid, 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), incorporándose en la presente estas partes de estas publicaciones 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 del documento 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), compuesto de fórmula (I) + 4-(2', 4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-5-(metoxicarbonilo)-2,2,6,6-

tetrametil-2*H*-piran-3(6*H*)-ona (que es el compuesto D-26 divulgado en la página 231 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más un protector), compuesto de fórmula I + 5 halauxifén (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, No. de Reg. CAS 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, No. de Reg. CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg. CAS 1144097-22-2), compuesto de 10 fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es sodio *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato, No. de Reg. CAS 1144097-30-2), o compuesto de fórmula I + triafamona (que es *N*-[2-[(4, 6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-*N*-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, No. de Reg. CAS 874195-61-6);

en donde los componentes de mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden presentarse en forma de un éster (en particular un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular una sal agroquímicamente 15 aceptable) del mismo (por ejemplo cuando sea químicamente posible).

Para aplicaciones en arroz, es más preferida una mezcla que comprende: un compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + benzobiciclón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, 20 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 (véase por ejemplo, los 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 *N,N*-bis-[aminopropil]metilamina de dicamba (véase 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 (No. de Reg. CAS 639826-16-7), 30 compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulám, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + ipfencarbazona (No. de Reg. CAS 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, No. de Reg. CAS 868680-84-6), compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + pendimetalin, compuesto de fórmula (I) + penoxsulám, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula I + propirisulfurón (TH-547, No. de Reg. CAS 570415-88-2), compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazoxim, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + pirifitalid, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, 40 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited) 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), incorporándose en la presente estas partes de estas publicaciones 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 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)) compuesto de fórmula (I) + 4-(2', 4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-5-(metoxicarbonilo)-2,2,6,6-tetrametil-2*H*-piran-3(6*H*)-ona (que es el compuesto D-26 divulgado en la página 231 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en el documento WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo tal como se define en uno de los ejemplos que figuran allí y/o por ejemplo puede ser más un protector), compuesto de fórmula I + halauxifén (que es ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, No. de Reg. CAS 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, No. de Reg. CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfurón (que es 1-(2-yodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg. CAS 1144097-22-2), compuesto de fórmula I + iofensulfurón-sodio (que es sodio *N*-(2-yodofenilsulfonil)-*N'*-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamimidato, No. de Reg. CAS 1144097-30-2), o
 5 compuesto de fórmula I + triafamona (que es *N*-[2-[(4, 6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-*N*-metil-1,1-difluorometanosulfonamida, No. de Reg. CAS 874195-61-6);

en donde los componentes de mezcla para el compuesto de fórmula (I) opcionalmente pueden presentarse 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 sea químicamente posible).

10 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) + bromoxinil, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil heptanoato, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil octanoato, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil heptanoato + bromoxinil octanoato,
 15 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 (véase por ejemplo, los Ejemplos 2 y 3 de WO 2010/12387 A1) (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-2-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 (véase por ejemplo, los Ejemplos 2 y 3 de WO2010/12387A1) (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 *N,N*-bis-[aminopropil]metilamina de dicamba (véase por ejemplo, US 2012/0184434A1) (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-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 *N,N*-bis-[aminopropil]metilamina de dicamba + 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) + diuron, 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) + metribuzin, compuesto de fórmula (I) + oxifluorfen, compuesto de fórmula (I) + paraquat, compuesto de fórmula (I) + paraquat dicloruro, compuesto de fórmula (I) + pendimetalín, 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) + saflufenacil, 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) + trifluralín, 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 del documento WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), 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 del documento 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 del documento WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited)), o compuesto de fórmula (I) + 4-(2', 4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-5-(metoxicarbonilo)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3(6H)-ona (que es el compuesto D-26 divulgado en la página 231 del documento WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 del documento WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited));

en donde los componentes de 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 sea químicamente posible).

En las composiciones o mezclas mencionadas anteriormente que comprenden un compuesto de fórmula (I) (en particular un compuesto de las Tablas 1, a 46, y/o uno de los Compuestos A1 a A7, A8, o P1 a P5 en la presente, opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una 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 dentro de un amplio rango y es, típicamente, de 500:1 a 1:500 o de 300:1 a 1:500 o de 500:1 a 1:200, especialmente de 200:1 a 1:200 o de 150:1 a 1:200 o de 200:1 a 1:100, más especialmente de 100:1 a 1:100 o de 100:1 a 1:50, aun más especialmente de 30:1 a 1:30. Típicamente, estas relaciones en peso se miden como el compuesto libre, es decir excluyendo el peso de todo contraíón 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 listados (divulgados) en las Tablas 1 a 46 y/o uno de los compuestos ejemplificados (en particular uno de compuestos A1 a A7, A8, o P1 a P5) en la presente por ejemplo en la presente a continuación, opcionalmente presente (por ejemplo cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo. 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 + oxabetrinil, compuesto de fórmula I + ciometrinil, compuesto de fórmula I + isómero Z de ciometrinil, compuesto de fórmula I + fenclorim, compuesto de fórmula I + ciprosulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304, 415, compuesto de fórmula I + diciclonon, compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA-24, compuesto de fórmula I + R-29148 y compuesto de fórmula I + PPG-1292.

Preferentemente, en una composición o mezcla que comprende un compuesto de fórmula (I) (en particular, un compuesto de las Tablas 1 a 46, y/o uno de los Compuestos A1 a A7, A8, o P1 a P5 en el presente documento, opcionalmente presente (por ejemplo, donde sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo) y un protector, el protector comprende (por ejemplo, es) benoxacor, ácido de cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptables del mismo, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida, mefenpir-dietilo, isoxadifen-etilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. En una realización particular, el protector comprende (por ejemplo, es) ácido de cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, cloquintocet-mexilo, mefenpir-dietilo y/o isoxadifen-etilo; en particular para su uso en cereales distintos de avena tales como trigo, cebada, centeno y/o tritical. El cloquintocet-mexilo es particularmente valioso y es el protector más preferido, especialmente para su uso en cereales distintos de avena tales como trigo, cebada, centeno y/o tritical.

La relación de protector con respecto al herbicida es ampliamente dependiente del modo de aplicación. Sin embargo, normalmente, la relación de peso del compuesto de fórmula (I) con respecto al protector puede variar a lo largo de un gran intervalo 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, incluso más especialmente de 20:1 a 1:10. Como se ha establecido anteriormente, preferentemente, el protector comprende (por ejemplo, es) benoxacor, cloquintocet-mexilo, ácido de cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, cipro-sulfamida, mafenpir-dietilo, isoxadifen-etilo y/o *N*-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida; en cuyo caso, más preferentemente, la relación de peso del compuesto de fórmula (I) con respecto al protector es de 50:1 a 1:20 o de 20:1 a 1:10, incluso más preferentemente de 15:1 a 1:2. Normalmente, estas relaciones de peso se miden como el (los) compuesto(s) libre(s), es decir, excluyendo el peso de cualquier contraíón (contraíones) de sal asociada. En las realizaciones típicas o preferidas anteriores, preferentemente, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de las Tablas 1 a 46, y/o uno de los Compuestos A1 a A7, A8, o P1 a P5 en el presente documento, opcionalmente presente (por ejemplo, donde sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

Las tasas de aplicación de herbicida (en el compuesto particular de fórmula (I)) y/o protector: La tasa de aplicación de protector con respecto al herbicida (en el compuesto particular de fórmula (I)) es ampliamente dependiente del modo de solicitud. En el caso de tratamiento del campo y/o tierra y/o de plantas (por ejemplo, en un campo o invernadero): por ejemplo, se aplican de 0,001 a 5,0 kg (por ejemplo, de 1 a 1000 g) de protector por ha, preferentemente de 0,001 a 0,5 kg (en particular de 1 a 250 g o de 2 a 200 g o de 5 a 200 g) de protector por ha; y/o generalmente se aplican de 0,001 a 2 kg de herbicida (por ejemplo, compuesto de fórmula (I)) por ha, pero preferentemente de 0,005 a 1 kg (más preferentemente de 5 a 500 g o de 10 a 400 g o de 10 a 300 g o de 20 a 200 g) de herbicida (en el compuesto particular 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 contraíón (contraíones) de sal asociado. En el tratamiento del campo y/o de plantas, la aplicación del herbicida (en el compuesto particular de fórmula (I)) es preferentemente post-emergencia.

Los protectores y herbicidas anteriormente mencionados se describen, por ejemplo, en *The Pesticide Manual*, Duocédima Edición, British Crop Protection Council, 2000; o *The Pesticide Manual*, 15ª edición (2009) o 16ª edición (2012), ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council. R-29148 se describe, por ejemplo, por P.B. Goldsbrough et al., *Plant Physiology*, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 y referencias en su interior. PPG-1292 es conocido del documento WO 2009/211761. *N*-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida es conocido, por ejemplo, del documento EP365484.

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

Los compuestos y/o las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuadas 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 pretratar el material de semilla de la planta cultivada (tratando la semilla o las plántulas) o introducirse 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, 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 tratar la planta mediante la aplicación simultánea de herbicida y protector (por ejemplo, en forma de una mezcla de tanque). La tasa de aplicación de protector con respecto al herbicida depende, en gran medida, del modo de aplicación. En el caso de tratamiento del campo y/o tierra y/o de plantas (por ejemplo, en un campo o invernadero), generalmente se aplican de 0,001 a 5,0 kg de protector/ha, preferentemente de 0,001 a 0,5 kg de protector/ha. En caso de tratamiento de semillas, generalmente se aplica de 0,001 a 10 g de protector/kg de semilla, preferiblemente de 0,05 a 2 g de protector/kg de semilla. Cuando el protector se aplica en forma líquida, con remojo de semillas, poco tiempo antes de la siembra, resulta ventajoso utilizar soluciones protectoras que contengan el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10000 ppm, preferiblemente de 100 a 1000 ppm.

En la invención, en el caso de tratamiento del campo y/o tierra y/o de plantas (por ejemplo, aplicación post-emergencia), se aplican generalmente de 1 a 2000 g de herbicida (en el compuesto particular de fórmula (I)) / ha, pero preferentemente de 5 a 1000 g de herbicida (en el compuesto particular de fórmula (I)) / ha, más preferentemente de 10 a 400 g de herbicida (en el compuesto particular de fórmula (I)) / ha. Si se usa un protector, en el caso de tratamiento del campo y/o tierra y/o de plantas (por ejemplo, aplicación post-emergencia), generalmente se aplican de 0,5 a 1000 g de protector/ha, preferentemente de 2 a 500 g de protector/ha, más preferentemente de 5 a 200 g de protector/ha.

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

EJEMPLOS DE PREPARACIONES

Los entendidos en la técnica apreciarán que ciertos compuestos descritos en la presente, por ejemplo a continuación, son β -cetoenoles y, como tales, pueden existir como un tautómero único o como una mezcla de tautómeros de ceto-enol y dicetona, como se describe, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons. Los compuestos que se muestran en la presente a continuación y en las Tablas T1, T2 y P1 en la presente a continuación, así como aquellos compuestos que se muestran en la presente a continuación en las Tablas 1 a 46, se dibujan como un solo tautómero de enol arbitrario, pero debe inferirse que la presente descripción abarca tanto la forma dicetona como todo posible enol que pudiera surgir a través de tautomerismo. Cuando se observa más de un tautómero en (^1H) NMR de protones, los datos mostrados son para la mezcla de tautómeros. Asimismo, algunos de los compuestos que se muestran a continuación se pueden representar como enantiómeros únicos para simplificar pero, a menos que se especifique que son enantiómeros, debería interpretarse que estas estructuras representan una mezcla de enantiómeros (por ejemplo, una mezcla racémica). Además, algunos de los compuestos pueden existir como diastereoisómeros, y debe inferirse que pueden estar presentes como una mezcla de diastereoisómeros o como cualquier diastereoisómero único posible. En la sección de experimental detallada, el tautómero de dicetona se elige para la designación, aun si el tautómero predominante (o la estructura dibujada) es la forma enol.

Abreviaturas utilizadas en la presente:

s = singulete; brs o br s = singulete ancho; d = doblete; t = triplete; m = multiplete.

NMR resonancia magnética nuclear

LC-MS cromatografía líquida – espectroscopía de masas

20 DMSO sulfóxido de dimetilo

THF tetrahidrofurano

TA temperatura ambiente (en el contexto de experimentos y/o temperaturas)

TR tiempo de retención (en el contexto de LCMS)

Análisis por LC-MS

25 Nota: Los compuestos caracterizados por HPLC-MS se analizaron utilizando una HPLC Agilent Serie 1100 equipada con una columna Waters Atlantis dC₁₈ (longitud de columna 20 mm, diámetro interno de columna 3 mm, tamaño de partícula 3 micrones, temperatura 40°C), arreglo de fotodiodos Waters y Micromass ZQ2000. El análisis se llevó a cabo utilizando un tiempo de ejecución de tres minutos, de acuerdo con la siguiente tabla de gradientes:

Tiempo (mins)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (ml/mn)
0.00	90.0	10.0	2.00
0.25	90.0	10.0	2.00
2.00	10.0	90.0	2.00
2.50	10.0	90.0	2.00
2.6	90.0	10.0	2.00
3.0	90.0	10.0	2.00

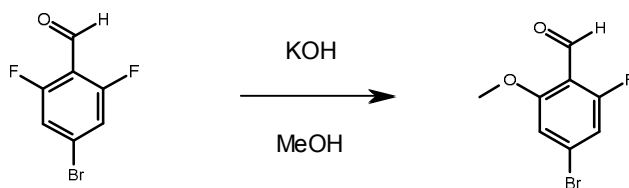
Disolvente A: H₂O con 0.1% HCOOH

30 Disolvente B: 0.1% HCOOH en CH₃CN

Los valores característicos obtenidos para cada compuesto fueron el tiempo de retención (TR, registrado en minutos) y el ión molecular, típicamente el catión MH⁺.

Ejemplo 1

Preparación de 4-Bromo-2-fluoro-6-metoxi-benzaldehído



Se agregó en porciones hidróxido de potasio en escamas (59.575g) a metanol (600mL) agitado y enfriado (baño de hielo) manteniendo la temperatura por debajo de 20°C. Esta solución se transfirió a un embudo de goteo. El material de partida, 4-Bromo-2,6-difluoro-benzaldehído (comercialmente disponible, No. De Reg. Del Chemical Abstract 537013-51-7, 200g), se disolvió en metanol (1210mL) a 25°C. La mezcla se entibió hasta alcanzar 40°C y la solución de metóxido de potasio se agregó desde el embudo de goteo durante 20 minutos con agitación. Se observó una exotermia inicial que se controló mediante enfriamiento externo. La temperatura de reacción se elevó hasta alcanzar 55°C y se continuó calentando durante 1 hora.

La mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente y el metanol se eliminó al vacío. El residuo resultante se dividió entre agua (1.6L) y acetato de etilo (1.6L). Las fases se separaron y la capa acuosa se extrajo con más acetato de etilo (2 x 0.5L). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (0.5L) y se concentraron al vacío proporcionando un sólido amarillo.

Este sólido se trituró con iso-hexano frío, se filtró y se secó al vacío para proporcionar un sólido amarillo como una mezcla 4:1 del compuesto deseado 4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-benzaldehído [¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): (s, 1H), 6.94-6.97 (m, 2H), 3.94 (s, 3H)] y 4-bromo-2,6-dimetoxi-benzaldehído.

Los siguientes compuestos se pueden preparar utilizando el mismo método:

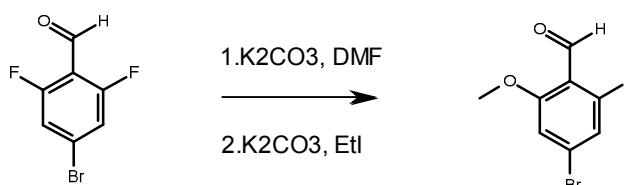
Se elaboró 4-bromo-2-fluoro-6-(2-metoxi-etoxi)-benzaldehído utilizando 2-metoxietanol. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 10.39 (d, 1H), 6.93-6.99 (m, 2H), 4.18-4.26 (m, 2H), 3.73-3.84 (m, 2H), 3.45 (s, 3H).

4-Bromo-2-fluoro-6-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-benzaldehído. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 10.37 (d, 1H), 7.09 (dd, 1H), 6.95 (s, 1H), 4.47 (q, 2H).

2,4-Dibromo-6-metoxi-benzaldehído. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 10.34 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 3.92 (s, 3H).

Ejemplo 2

Preparación de 4-Bromo-2-fluoro-6-metoxi-benzaldehído



A una solución agitada de 4-bromo-2,6-difluoro-benzaldehído (comercialmente disponible, CAS 537013-51-7, 1.00g) en *N,N*-dimetilformamida (5mL) a temperatura ambiente se agregó carbonato de potasio (1.10g) y luego agua (0.408g). La suspensión resultante se calentó a 90°C. Después de 1 hora se agregó más agua (0.08mL) y se continuó calentando durante 1 hora más.

La mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente y se agregó carbonato de potasio (0.595g) con agitación y luego yodometano (1.4mL). Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche.

La mezcla de reacción se dividió entre agua y éter dietílico y se extrajo la capa acuosa con más éter dietílico (2x). Los orgánicos combinados se lavaron con agua, salmuera y se secaron con sulfato de magnesio anhidro. Esta mezcla se filtró y se concentró al vacío para proporcionar un sólido rojo-naranja. Este sólido se disolvió en diclorometano, se pasó a través de un tapón de sílice y se concentró para proporcionar 4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-benzaldehído como un sólido crema.

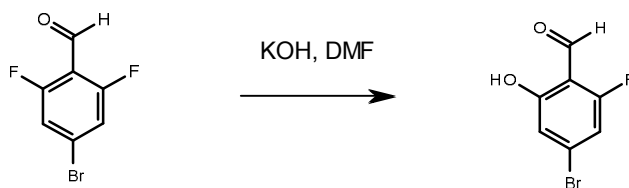
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (delta) 10.37 (s, 1H), 6.94-6.97 (m, 2H), 3.94 (s, 3H).

Los siguientes compuestos se pueden preparar utilizando el mismo método:

4-Bromo-2-etoxi-6-fluoro-benzaldehído se elaboró utilizando yoduro de etilo. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 10.38 (d, 1H), 6.85 - 6.96 (m, 2H), 4.15 (q, 2H), 1.49 (t, 3H).

Ejemplo 3

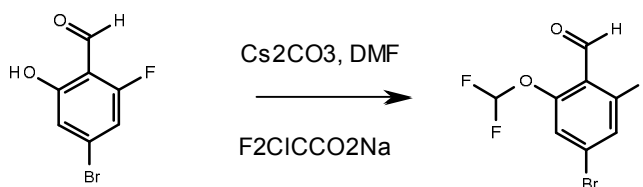
Preparación de 4-Bromo-2-fluoro-6-hidroxi-benzaldehído



A una solución agitada de 4-bromo-2,6-difluoro-benzaldehído (comercialmente disponible, No. De Reg. Del Chemical Abstract 537013-51-7, 2.000 g) en *N,N*-dimetilformamida (10 mL) se agregó una solución de hidróxido de potasio (1.015g) en agua (4 mL) a temperatura ambiente. La solución amarilla se calentó a 60°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió y se vertió en agua helada y se extrajo con dietiléter. La capa acuosa se separó y se llevó hasta pH 2 mediante adición de ácido clorhídrico concentrado. Inesperadamente no se precipitó ningún sólido de la fase acuosa, ni siquiera al enfriarse.

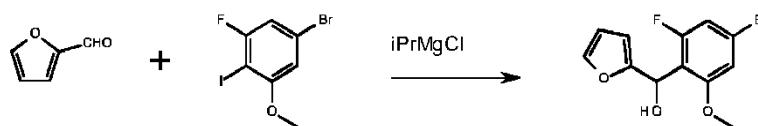
Se notó que en reposo un sólido amarillo se había precipitado de la fase orgánica. Este sólido se recogió mediante filtración y se disolvió en agua. El filtrado acuoso se llevó hasta pH 2 mediante adición de ácido clorhídrico concentrado y el sólido amarillo claro resultante se filtró y se secó para proporcionar 4-bromo-2-fluoro-6-hidroxi-benzaldehído. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 11.57 (s, 1H), 10.20 (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.86 (dd, 1H).

Ejemplo 4 Preparación de 4-Bromo-2-difluorometoxi-6-fluoro-benzaldehído



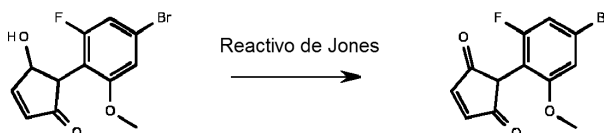
A una solución de 4-bromo-2-fluoro-6-hidroxi-benzaldehído (ver, por ejemplo, Ejemplo 3, 1.451 g) en *N,N*-dimetilformamida (4.7 mL) a temperatura ambiente se agregó carbonato de cesio (3.022g) lo que proporcionó una suspensión amarilla que se agitó durante 5 minutos. Se agregó ácido 2-cloro-2, 2-difluoro-acético de sodio (2.339g) a la suspensión y luego agua (0.86 mL). Esta mezcla se calentó a 85°C durante 2.5 horas. La mezcla de reacción se enfrió, se vertió en hielo-agua y se extrajo con éter dietílico (x2). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua, se secaron con sulfato de magnesio y se concentraron al vacío para proporcionar un aceite marrón. El aceite marrón se purificó mediante cromatografía en columna sobre sílice eluyendo con 0-15% acetato de etilo en isohexano para proporcionar 4-bromo-2-(difluorometoxi)-6-fluoro-benzaldehído como un aceite amarillo. ¹H-NMR δ (delta)(400 MHz, CDCl₃) (delta): 10.31 (s, 1H), 7.27-7.33 (m, 1H), 6.44-6.83 (m, 1H).

Ejemplo 11 Preparación de (4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-(2-furil)metanol



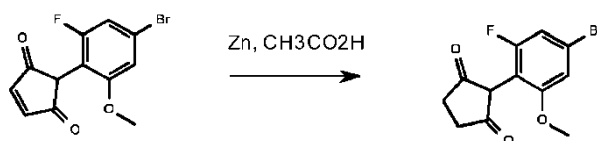
Se disolvió una disolución de 5-bromo-1-fluoro-2-yodo-3-metoxi-benceno (10,0 g) en tetrahidrofurano anhidro (50 ml) y se enfrió a -65 °C bajo nitrógeno. A ésta se añadió cloruro de isopropilmagnesio (2,0 M en tetrahidrofurano, 19 ml) durante 40 minutos. Cuando la adición se completó, la disolución marrón se agitó a -70 °C durante 20 minutos, entonces se dejó que se calentara hasta temperatura ambiente y se agitó durante 2,5 h. La mezcla de reacción volvió a enfriarse a -65 °C y se añadió gota a gota una disolución de furano-2-carbaldehído (3,04 ml) en tetrahidrofurano (10 ml). Tras completarse la adición, la disolución se agitó durante 20 minutos, luego se retiró el enfriamiento y la reacción se agitó durante 4 h. La reacción se inactivó con cloruro de amonio acuoso saturado (50 ml) y se repartió entre agua (10 ml) y acetato de etilo (50 ml). La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo adicional (x2). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron proporcionando una goma marrón que se purificó por cromatografía en columna sobre sílice dando (4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-(2-furil)metanol como una goma amarilla. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 7,37-7,36 (m, 1H), 6,95 (dd, 1H), 6,90 (t, 1H), 6,31 (dd, 1H), 6,12 (s, 1H), 6,11 (d, 1H), 3,87 (s, 3H), 3,66 (dd, 1H).

Ejemplo 12 Preparación de 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona



Se añadió ácido sulfúrico concentrado (10,94 ml) a agua (54,70 ml) con enfriamiento en un baño de hielo. Éste se añadió entonces a trioxocromo (0,9990 g) enfriado en un baño de hielo dando una disolución de reactivo de Jones aproximadamente 1,67 M. El reactivo de Jones preparado se añadió gota a gota durante 10 minutos a una disolución enfriada (baño de hielo) de 5-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxifenil)-4-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona (2,735 g) en acetona (35,56 ml). La reacción se agitó durante 30 minutos en hielo, luego se retiró el enfriamiento y la reacción se agitó durante 3 h. Se añadió 2-propanol (30 ml) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 h. La acetona se eliminó a vacío y se añadieron agua y acetato de etilo. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo adicional (2x50 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2x50 ml), salmuera (50 ml), se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron a vacío dando un aceite amarillo. Se añadió dietil éter y el material se concentró a vacío dando 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxifenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona como un sólido amarillo. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 7,35 (s, 2H), 6,95 (brs a, 1H), 6,80 (s a, 1H), 3,67 (brs a, 3H)

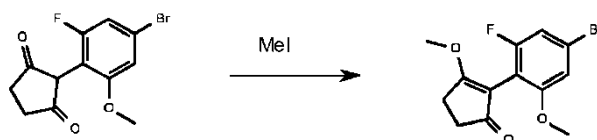
Ejemplo 13 Preparación de 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)ciclopentano-1,3-diona



A una disolución de 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (véase, por ejemplo, el Ejemplo 12, 2,639 g) en ácido acético (26,39 ml) se añadió cinc (2,019 g) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente.

Después de 1,25 h, la reacción se diluyó con acetato de etilo (100 ml) y se añadió ácido clorhídrico acuoso 2 M (100 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se había disuelto la mayoría del cinc sólido. Se repartió la mezcla y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo adicional (x2). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron. Se añadió tolueno (100 ml) y la disolución se concentró dando 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxifenil)ciclopentano-1,3-diona como un sólido amarillo. RMN ¹H (400 MHz, CD₃OD) δ (delta): 6,99 (t, 1H), 6,95 (dd, 1H), 3,77 (s, 3H), 2,65 (s, 4H).

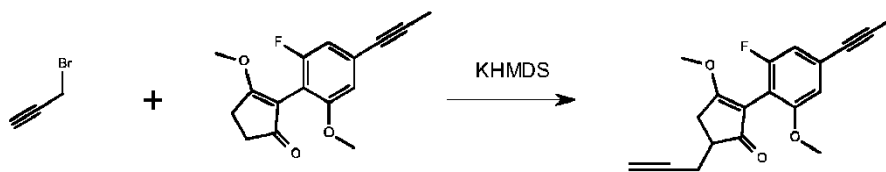
Ejemplo 14 Preparación de 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona



A una disolución de 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)ciclopentano-1,3-diona (véase por ejemplo, Ejemplo 13, 2,71 g) en acetona (162 ml) a temperatura ambiente se añadió carbonato de potasio (1,87 g), seguido de yodometano (2,80 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas.

La acetona se eliminó a vacío y el residuo se repartió entre agua y acetato de etilo (100 ml). Las fases se separaron y la acuosa se extrajo con acetato de etilo adicional (2x50 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se concentraron dando 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxifenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona como un aceite marrón. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 6,92 (dd, 1H), 6,85 (d, 1H), 3,85 (s, 3H), 3,79 (s, 3H), 2,81-2,79 (m, 2H), 2,63-2,60 (m, 2H).

Ejemplo 15 Preparación de 2-(2-fluoro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona

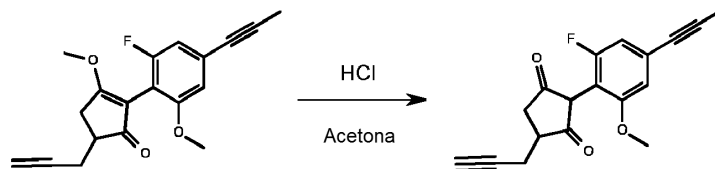


A una disolución de 2-(2-fluoro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (0,205 g) en tetrahidrofurano anhidro (5 ml) bajo nitrógeno a -78 °C se añadió hexametildisilazida de potasio (KHMDS, 1 M en tetrahidrofurano, 0,8969 ml) gota a gota y la reacción se agitó a esta temperatura durante 1 hora 45 minutos. Se diluyó una disolución de 3-bromoprop-1-ino (80 % en peso en tolueno, 0,09990 ml) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno y entonces se añadió gota a gota a la mezcla de reacción. La reacción se agitó a -78 °C durante 15 minutos, entonces se retiró el baño de refrigeración y la disolución se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas.

La reacción se inactivó con disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (10 ml) y se repartió con acetato de etilo (10 ml) y agua (2 ml). La fase acuosa se extrajo adicionalmente con acetato de etilo (x2). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron con sulfato de magnesio y se concentraron para proporcionar una

goma naranja que se purificó por cromatografía en columna sobre sílice dando 2-(2-fluoro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona como un sólido amarillo (112,7 mg). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) (una mezcla de atropisómeros) δ (delta): 6,77 (dd, 1H), 6,73 (s a, 1H), 3,79-3,77 (m, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,14-3,07 (m, 1H), 2,75 (dd, 1H), 2,67-2,63 (m, 1H), 2,58-2,49 (m, 2H), 2,06 (s, 3H), 2,01-1,99 (m, 1H).

5 **Ejemplo 16 Preparación de 2-(2-fluoro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-4-prop-2-inil-ciclopentano-1,3-diona (Tabla T1, Compuesto A8)**

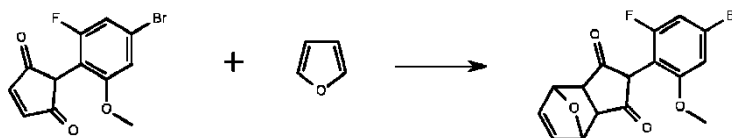


10 A una disolución de 2-(2-fluoro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona (véase por ejemplo, Ejemplo 14, 0,117 g) en acetona (2 ml) en un vial de microondas se añadió ácido clorhídrico acuoso 2 M (0,5 ml) y la disolución resultante se calentó en un reactor de microondas a 100 °C durante 30 minutos. Después de reposar a temperatura ambiente durante la noche, la mezcla de reacción se vertió en diclorometano y agua. Las fases se separaron y la acuosa se extrajo con diclorometano adicional. Los extractos orgánicos combinados se concentraron proporcionando 2-(2-fluoro-6-metoxi-4-prop-1-inil-fenil)-4-prop-2-inil-ciclopentano-1,3-diona como un sólido amarillo.

15 **Ejemplo 17 Preparación de muestra de un éster de benzoato (un compuesto de fórmula (I) en la que G = fenil-C(O)-), a partir de un compuesto de fórmula (I) en la que G = H**

20 A una disolución de una diona cíclica adecuada (un compuesto de fórmula (I) en la que G = H) y 4-(dimetilamino)piridina en diclorometano se añade piridina y cloruro de benzoilo. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 hora, y entonces se concentra y purifica por cromatografía en columna sobre sílice, por ejemplo, eluyendo con 5-55 % de acetato de etilo en isohexano dando el producto de éster de benzoato, que es un compuesto de fórmula (I) en la que G = fenil-C(O)-.

Ejemplo 23 Preparación de 4-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-10-oxa-triciclo[5.2.1.0-2,6]-dec-8-eno-3,5-diona (cicloadición de Diels-Alder)

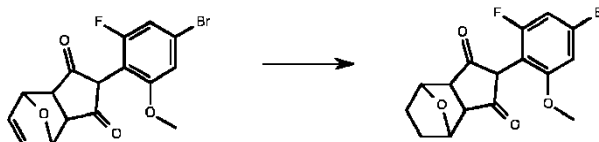


25 A 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (1 g, véase por ejemplo, Ejemplo 12) y diioduro de magnesio (0,279 g) en diclorometano (4 ml) se añadió furano (0,729 ml). La disolución se agitó a temperatura ambiente en la oscuridad (papel de aluminio). Después de 18 horas se añadió furano adicional (0,729 ml) y continuó la agitación. Se añadieron tres porciones adicionales de furano (0,729 ml) a 72 horas, 120 horas y 216 horas.

30 Después de 288 horas, la mezcla de reacción se disolvió en metanol, se concentró sobre sílice a vacío y se purificó por cromatografía sobre sílice eluyendo con acetato de etilo en isohexano dando 4-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-10-oxa-triciclo[5.2.1.0-2,6]-dec-8-eno-3,5-diona (580 mg).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ (delta): 7,03-7,10 (m, 2H), 6,54 (s, 2H), 4,88-4,94 (m, 2H), 3,69-3,78 (m, 3H), 2,63-2,76 (m, 2H).

Ejemplo 24 Preparación de 4-(4-Bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-10-oxa-triciclo[5.2.1.0-2,6]-decano-3,5-diona



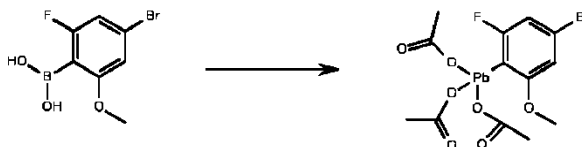
35 Se agitó vigorosamente una mezcla de 4-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-10-oxa-triciclo[5.2.1.0-2,6]-dec-8-eno-3,5-diona (0,200 g) y cloruro de 2-nitrobenzenosulfonilo (0,362 g) en acetonitrilo (2,72 ml) a 0 °C. Se añadió lentamente hidracina hidratada (0,159 ml) durante 1 minuto y la reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente.

40 Después de 28 horas se añadieron adicionalmente cloruro de 2-nitrobenzenosulfonilo (180 mg) e hidracina hidratada (0,08 ml) y continuó la agitación.

Después de 20 horas adicionales, la mezcla de reacción se filtró, se lavó con agua y dietil éter dando 4-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-10-oxa-triciclo[5.2.1.0-2,6]-decano-3,5-diona (0,126 g).

RMN ^1H (400 MHz, d_4 -metanol) δ (delta): 6,89-7,01 (m, 2H), 4,54-4,64 (m, 2H), 3,76 (s, 3H), 2,83 (s a, 2H), 1,73-1,84 (m, 2H), 1,58-1,68 (m, 2H).

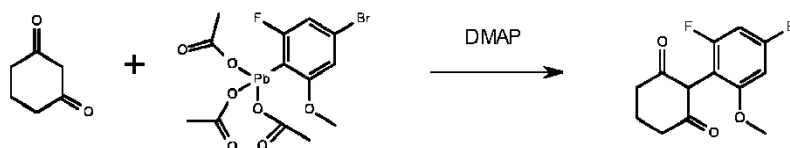
5 Ejemplo 25 Preparación de acetato de [diacetoxi-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)plumbilo]



Una mezcla lavada con nitrógeno de acetato de mercurio (II) (0,305 g) y acetato de plomo (IV) (10,2 g) en cloroformo (47 ml) se calentó hasta 40 °C con agitación. Se retiró la fuente de calor y se añadió ácido (4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)borónico (4,76 g, comercialmente disponible, Chemical Abstracts Reg. N.º 957035-32-4) en porciones durante 1 minuto. Esta mezcla se calentó a 40 °C durante 4 horas y se dejó enfriar. Se añadió cloroformo (25 ml) y la mezcla se enfrió en un baño de hielo con agitación. Se añadió carbonato de potasio (23,8 g) gradualmente y la mezcla se agitó durante 10 minutos bajo nitrógeno. La suspensión naranja oscura resultante se filtró a través de Celite™ lavado con cloroformo y se lavó con cloroformo adicional (40 ml). El filtrado se concentró dejando un sólido amarillo que se trituró con isohexano y cloroformo y se filtró, se lavó con un poco de isohexano frío y se secó al aire dando acetato de [diacetoxi-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)plumbilo] (7,39 g) como un sólido amarillo pálido.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ (delta): 7,00-7,06 (m, 1H) 6,75-6,82 (m, 1H) 3,80-3,83 (m, 3H) 1,76-2,12 (m, 9H)

Ejemplo 26 Preparación de 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-ciclohexano-1,3-diona

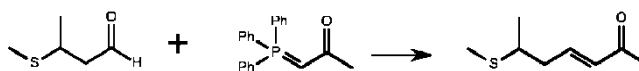


A una mezcla de ciclohexano-1,3-diona (0,33 g) y DMAP (4-dimetilaminopiridina) (1,8 g) en cloroformo (16 ml), bajo nitrógeno, se añadió tolueno (4 ml) seguido de acetato de [diacetoxi-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)plumbilo] (2,1 g). La mezcla se calentó bajo nitrógeno a 80 °C (temperatura interna) durante 3 h.

La reacción se diluyó con cloroformo (25 ml) y se enfrió con un baño de agua con hielo. Gradualmente se acidificó con clorhídrico 2 M acuoso (10 ml), luego la mezcla se agitó vigorosamente durante 10 min. La mezcla se filtró a través de Celite™ lavado con agua, luego se lavó con cloroformo. La fase orgánica se separó, se concentró a presión reducida y se purificó por cromatografía sobre sílice eluyendo con metanol en diclorometano dando 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxi-fenil)-ciclohexano-1,3-diona (230 mg) como un sólido espumoso incoloro.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ (delta): 6,88-6,92 (m, 1H) 6,53 (dd, 1H) 3,69-3,72 (m, 3H) 2,39-2,49 (m, 4H) 1,91-2,03 (m, 2H)

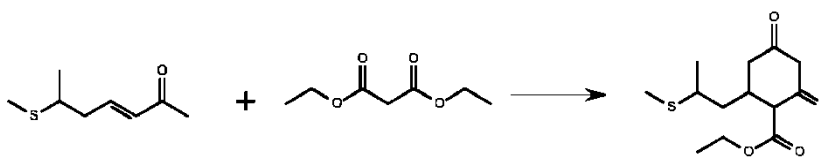
Ejemplo 27 Preparación de (E)-6-metilsulfanilhept-3-en-2-ona



A una disolución de 3-metilsulfanilbutanal (CAS 16630-52-7, 6,4 g) en diclorometano (120 ml) se añadió 1-(trifenilfosforaniliden)-2-propanona (CAS 1439-36-7, 17 g) en una única porción. La mezcla de reacción se calentó y se agitó a reflujo durante 7 horas y se dejó enfriar durante la noche. La mezcla de reacción enfriada se concentró dejando un sólido amarillo pálido que se trituró con una mezcla 1:1 de éter:isohexano (100 ml). El sólido resultante se recogió por filtración y se lavó con 1:1 de éter:isohexano adicional (50 ml). El filtrado se concentró en un aceite amarillo y se purificó por cromatografía sobre sílice eluyendo con acetato de etilo en isohexano dando (E)-6-metilsulfanilhept-3-en-2-ona (5,409 g) como un líquido amarillo.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (delta): 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)

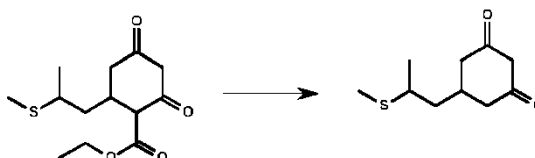
40 Ejemplo 28 Preparación de 2-(2-metilsulfanilpropil)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato de etilo



5 A etanol enfriado en hielo (50 ml) se añadió metal sodio (1,045 g) en porciones pequeñas bajo nitrógeno, y la disolución resultante se agitó durante 15 minutos. Se añadió gota a gota propanodioato de dietilo (6,613 g) en etanol (25 ml) a esta disolución enfriada durante 20 minutos. La reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora adicional. La mezcla se enfrió en un baño de hielo y se añadió gota a gota una disolución de (E)-6-metilsulfanilhept-3-en-2-ona (5,409 g) en etanol (25 ml). La reacción se dejó calentar a temperatura ambiente, se agitó durante 4 horas y luego se dejó reposar durante la noche. La reacción se concentró dando una suspensión amarilla que se vertió en una disolución enfriada de ácido clorhídrico 2 M y se agitó durante 5 minutos. Ésta se extrajo con diclorometano (x2) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se concentraron y se purificaron por cromatografía sobre sílice eluyendo con acetato de etilo en isohexano para dar 2-(2-metilsulfanilpropil)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato de etilo (3,227 g) como un aceite amarillo.

10 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 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)

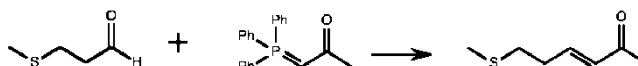
Ejemplo 29 Preparación de 5-(2-metilsulfanilpropil)ciclohexano-1,3-diona



15 Se calentó una mezcla de 3-etoxi-5-(2-metilsulfanilpropil)ciclohex-2-en-1-ona (5,846 g) y se agitó en ácido clorhídrico 5 M (30 ml) durante 6 horas y se dejó reposar durante la noche. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo (x2). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se concentraron y se purificaron por cromatografía sobre sílice eluyendo con acetato de etilo en isohexano dando 5-(2-metilsulfanilpropil)ciclohexano-1,3-diona (1,734 g) como un sólido blanco

20 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 7,55 (s a, 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)

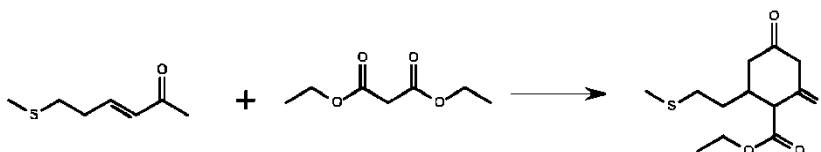
Ejemplo 30 Preparación de (E)-6-metilsulfanilhex-3-en-2-ona



25 A una disolución de 3-metilsulfanilpropanal (CAS 3268-49-3, 5,6 g) en diclorometano (120 ml) se añadió 1-(trifenilfosforaniliden)-2-propanona (CAS 1439-36-7, 17 g) en una única porción. La mezcla de reacción se calentó y se agitó a reflujo durante 5 horas. La mezcla de reacción enfriada se concentró dejando un sólido amarillo pálido que se trituroó con una mezcla 1:1 de éter:isohexano (100 ml). El sólido resultante se recogió por filtración y se lavó con 1:1 de éter:isohexano adicional (50 ml). El filtrado se concentró dando un aceite amarillo y se purificó por cromatografía sobre sílice eluyendo con acetato de etilo en isohexano dando (E)-6-metilsulfanilhex-3-en-2-ona (5,890 g) como un líquido incoloro.

30 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (delta): 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)

Ejemplo 31 Preparación de 2-(2-metilsulfaniletil)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato de etilo



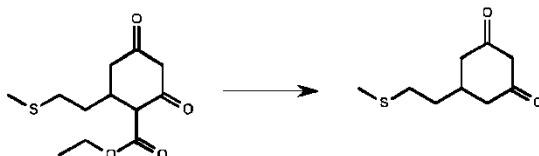
35 A etanol enfriado en hielo (50 ml) se añadió metal sodio (1,249 g) en porciones pequeñas bajo nitrógeno y la disolución resultante se agitó durante 15 minutos. Se añadió gota a gota propanodioato de dietilo (7,901 g) en etanol (25 ml) a esta disolución enfriada durante 20 minutos. La reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas adicionales. La mezcla se enfrió en un baño de hielo y se añadió gota a gota una disolución de (E)-6-metilsulfanilhex-3-en-2-ona (5,890 g) en etanol (25 ml). La reacción se dejó calentar a temperatura ambiente,

40

se agitó durante 4 horas y luego se dejó reposar durante la noche. La reacción se concentró dando una suspensión amarilla que se vertió en una disolución enfriada de ácido clorhídrico 2 M y se agitó durante 5 minutos. Ésta se extrajo con diclorometano (x2) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentraron dando 2-(2-metilsulfaniletíl)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato de etilo (11,446 g) como un aceite amarillo.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (delta): 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)

Ejemplo 32 Preparación de 5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona



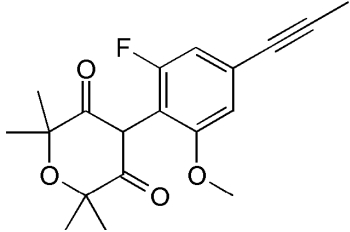
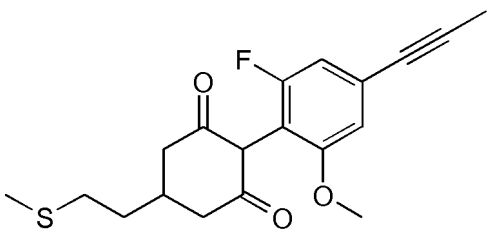
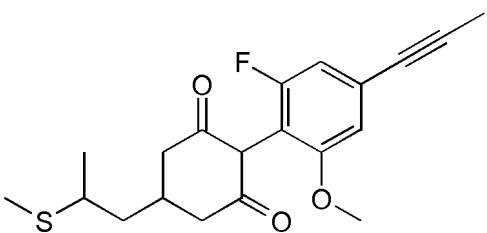
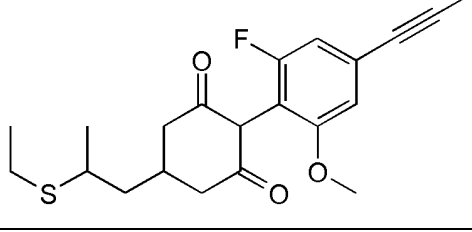
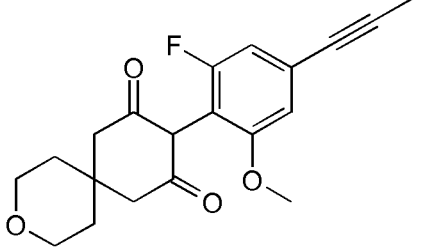
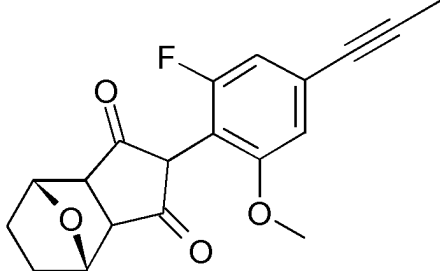
Se agitó una disolución de 2-(2-metilsulfaniletíl)-4,6-dioxo-ciclohexanocarboxilato de etilo (11,446 g) en propan-2-ol (32 ml) con disolución 2 M de hidróxido sódico (115,2 ml) durante 4 horas. La reacción se concentró para eliminar el propan-2-ol y la disolución acuosa restante se llevó a pH 1 mediante la adición de ácido clorhídrico conc. Esta disolución se calentó a 70 °C durante 1,5 horas, luego se dejó enfriar durante la noche. El sólido resultante se recogió por filtración y se lavó con agua, luego isohehexano y se secó al aire dejando un polvo amarillo pálido. El polvo se lavó adicionalmente con agua (x4) y se secó al aire dando 5-(2-metilsulfaniletíl)ciclohexano-1,3-diona (6,583 g) como un sólido amarillo

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (delta): 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).

Los compuestos adicionales en la tabla T1 y Tabla P1 a continuación ilustran la presente invención, y son realizaciones particulares y/o preferidas de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención. En su mayoría, estos compuestos generalmente pueden prepararse mediante método(s) similar(es) a los divulgados en los Ejemplos que figuran anteriormente en la presente y/o divulgados en la sección "Procesos para la preparación de los compuestos" que figura anteriormente en la presente utilizando materiales de partida apropiados y/o de forma análoga.

Tabla T1

Número de Compuesto	Estructura	^1H NMR δ (delta) (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A8		^1H NMR (d_4 -metanol) δ (delta): 6.79 (s, 1H), 6.73-6.70 (m, 1H), 3.75 (m, 3H), 2.92-2.82 (m, 2H), 2.68-2.46 (m, 3H), 2.28 (dt, 1H), (2,03 s, 3H). 1H ausente debido a intercambio protónico de diona cíclica.
A9		^1H NMR (d_4 - metanol) δ (delta): 6.81(s, 1H), 6.73(d, 1H), 3.70-3.82 (m, 3H), 2.66 (s, 4H), 1.95-2.09 (m, 3H). 1H ausente debido a intercambio protónico e diona cíclica.

Número de Compuesto	Estructura	^1H NMR δ (delta) (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A10		^1H NMR (CDCl_3 + 2 gotas de d_4 -metanol) δ (delta): 6.82-6.73 (m, 2H), 3.72-3.78 (m, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.48-1.53 (m, 12H). 1H ausente debido a intercambio protónico de diona cíclica.
A11		^1H NMR (500 MHz) δ (delta): 6.84 (d, 1H) 6.65 (dd, 1H) 5.63 (s, 1H) 3.77-3.81 (m, 3H) 2.72-2.80 (m, 1H) 2.63-2.70 (m, 1H) 2.54-2.62 (m, 2H) 2.37-2.46 (m, 2H) 2.27 (dd, 1H) 2.09-2.14 (m, 3H) 1.99 (s, 3H) 1.75-1.86 (m, 2H).
A12		^1H NMR 500 MHz δ (delta): 6.84 (d, 1H) 6.60-6.68 (m, 1H) 5.67 (d, 1H) 3.77-3.81 (m, 3H) 2.61-2.80 (m, 3H) 2.47-2.57 (m, 1H) 2.34-2.45 (m, 1H) 2.17-2.30 (m, 1H) 2.08 (d, 3H) 1.96-2.02 (m, 3H) 1.60-1.80 (m, 2H) 1.30-1.35 (m, 3H).
A13		
A14		^1H NMR (500MHz) δ (delta): 6.83 (s, 1H), 6.63 (dd, 1H), 5.98 (br s, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.72 (m, 4H), 2.58 (m, 4H), 1.93 (s, 3H), 1.68-1.78 (m, 4H).
A16		^1H NMR (d_4 -methanol) δ (delta): 6.66-6.82 (m, 2H), 4.52-4.64 (m, 2H), 3.74 (d, 3H), 2.82 (d, 2H), 2.02 (s, 3H), 1.73-1.85 (m, 2H), 1.58-1.68 (m, 2H). 1H ausente debido a intercambio protónico de diona cíclica.

Número de Compuesto	Estructura	$^1\text{H NMR } \delta$ (delta) (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A17		$^1\text{H NMR}$ (500MHz) δ (delta): 6.83 (d, 1H) 6.64 (dd, 1 H) 5.93 (br s, 1H) 3.77-3.83 (m, 3H) 2.63 (br s, 2H) 2.51 (br s, 2H) 2.04-2.15 (m, 2H) 1.97-2.00 (m, 3H).

Deberá comprenderse que ciertos compuestos de la invención pueden existir como una mezcla de isómeros, incluyendo algunas veces atropisómeros, en las condiciones utilizadas para obtener los datos de la $^1\text{H NMR}$. Cuando ocurrió esto, los datos de caracterización se proporcionan para todos los isómeros presentes a temperatura ambiente en el disolvente específico. A menos que se indique de otra forma, los espectros de protones (^1H) NMR divulgados en la presente se registraron a temperatura ambiente.

Tabla T2

El siguiente compuesto B2 no es un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, un aspecto adicional de la presente divulgación, que no forma parte de la presente invención reivindicada, proporciona un compuesto B2 opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable (por ejemplo sal de metal, sulfonio o amonio) del mismo:

Número de Compuesto	Estructura	$^1\text{H NMR } \delta$ (delta) (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
B2		Compuesto sintetizado y evaluado (ver Ejemplos Biológicos)

Tabla P1

Los compuestos adicionales en la Tabla P1 a continuación ilustran la presente invención, y son realizaciones preferidas de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención.

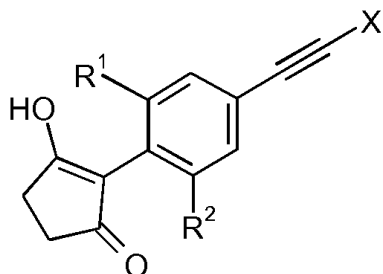
Número de Compuesto	Estructura	$^1\text{H NMR } \delta$ (delta) (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
P1		$^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3) 1.75-1.88 (m, 2H), 1.97 (d, 3H), 2.00-2.06 (m, 3H), 2.10-2.15 (m, 3H), 2.30-2.39 (m, 1H), 2.49 (d, 1H), 2.54-2.62 (m, 2H), 2.65-2.84 (m, 3H), 3.76-3.81 (m, 3H), 6.58 (dt, 1H), 6.78 (s, 1H)

Los compuestos de las siguientes **Tablas 1 a 46** también son realizaciones particulares y/o preferidas de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención.

En su mayoría, estos compuestos generalmente pueden prepararse mediante método(s) similar(es) a los divulgados en los Ejemplos que figuran anteriormente en la presente y/o divulgados en la sección "Procesos para la preparación

de los compuestos” que figura anteriormente en la presente utilizando materiales de partida apropiados y/o de forma análoga.

La Tabla 1 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



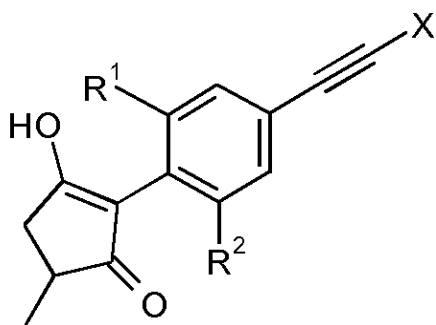
5 en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

Tabla 1

Número de Compuesto	R ¹	R ²	X
1.01	flúor	metoxi	metilo
1.02	flúor	etoxi	metilo
1.03	flúor	trifluorometoxi	metilo
1.04	flúor	difluorometoxi	metilo
1.05	flúor	2,2,2-trifluoroetoxi	metilo
1.06	flúor	2-metoxietoxi	metilo
1.07	flúor	etinilo	metilo
1.08	flúor	metoxi	cloro
1.09	flúor	etoxi	cloro
1.10	flúor	trifluorometoxi	cloro
1.11	flúor	difluorometoxi	cloro
1.12	flúor	2,2,2-trifluoroetoxi	cloro
1.13	flúor	2-metoxietoxi	cloro
1.14	flúor	etinilo	cloro
1.15	bromo	metoxi	metilo
1.16	bromo	etoxi	metilo
1.17	bromo	trifluorometoxi	metilo
1.18	bromo	difluorometoxi	metilo
1.19	bromo	2,2,2-trifluoroetoxi	metilo
1.20	bromo	2-metoxietoxi	metilo
1.21	bromo	etinilo	metilo
1.22	bromo	metoxi	cloro
1.23	bromo	etoxi	cloro

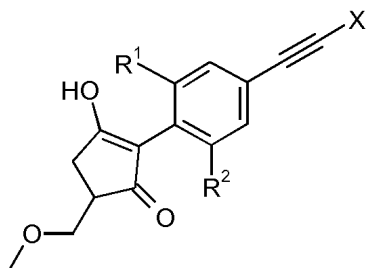
Número de Compuesto	R ¹	R ²	X
1.24	bromo	trifluorometoxi	cloro
1.25	bromo	difluorometoxi	cloro
1.26	bromo	2,2,2-trifluoroetoxi	cloro
1.27	bromo	2-metoxietoxi	cloro
1.28	bromo	etinilo	cloro

La Tabla 2 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

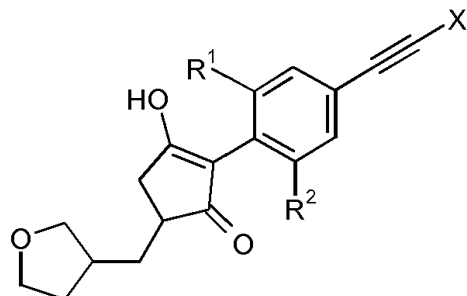
La Tabla 3 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



5

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

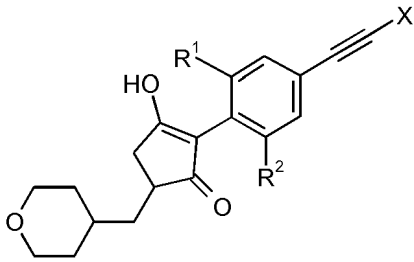
La Tabla 4 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

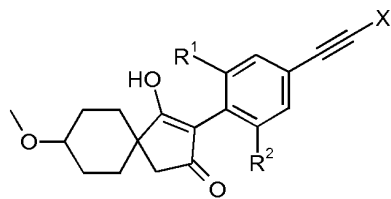
10

La Tabla 5 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



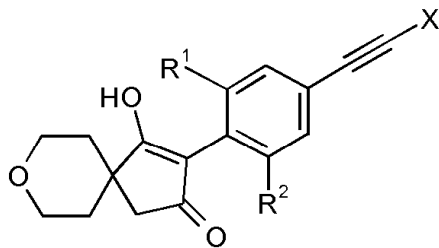
en donde X, R¹ y, R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 6 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

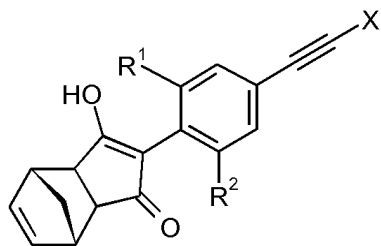
La Tabla 7 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

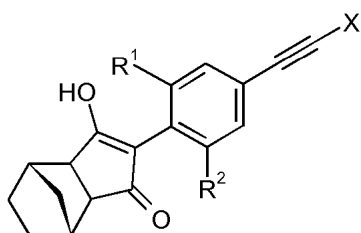
La Tabla 8 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula

10



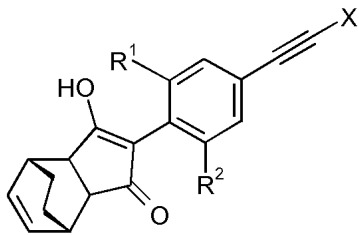
en donde X, R1 y R2 son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 9 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



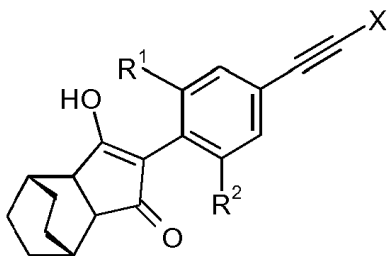
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 10 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



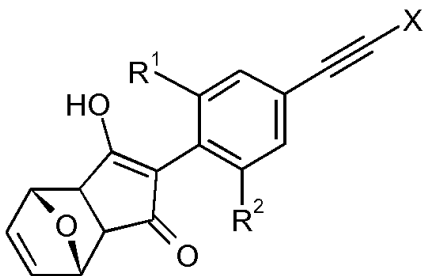
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

5 La Tabla 11 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



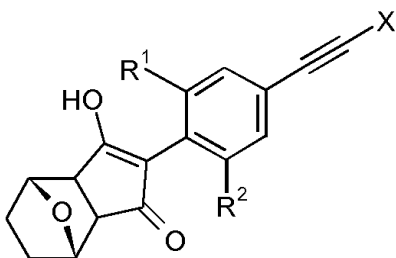
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 12 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



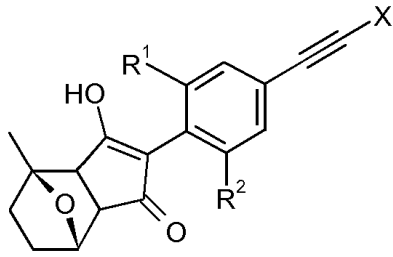
10 en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 13 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



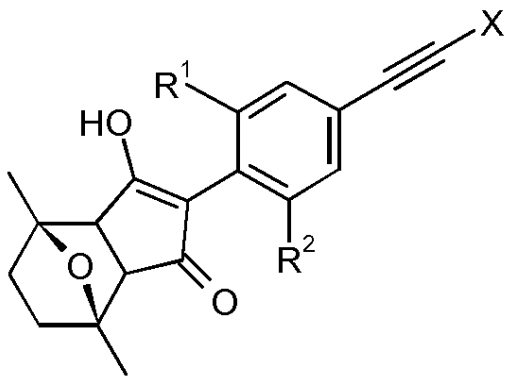
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 14 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



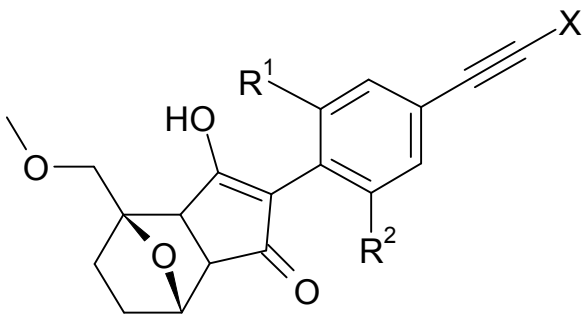
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 15 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



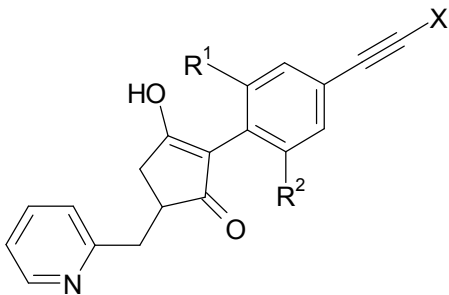
5 en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 16 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

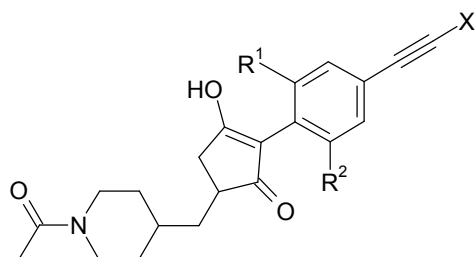
La Tabla 17 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



10

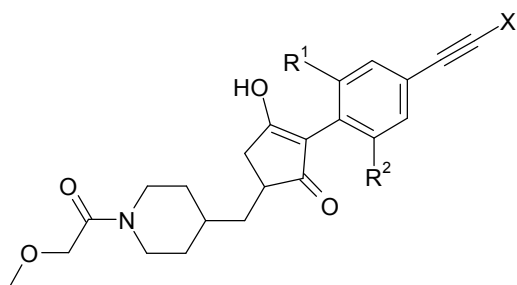
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 18 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



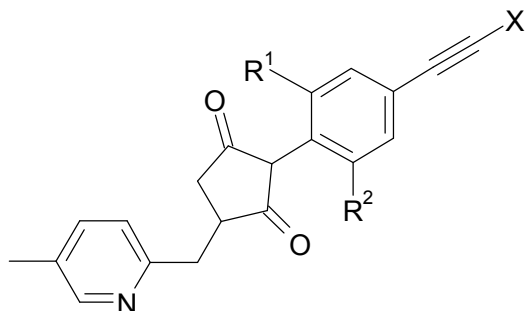
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 19 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



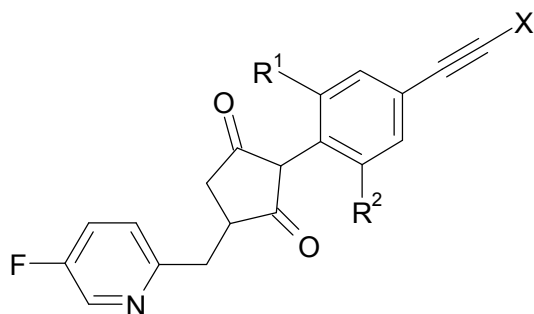
5 en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 20 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

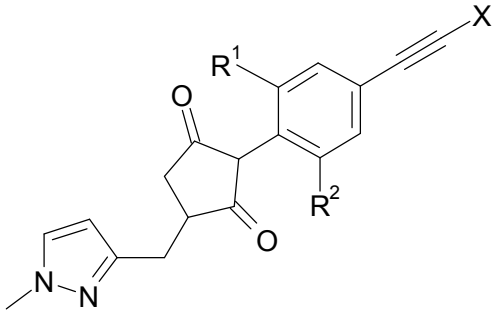
La Tabla 21 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



10

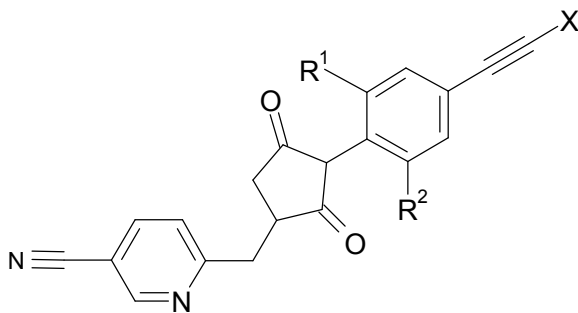
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 22 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



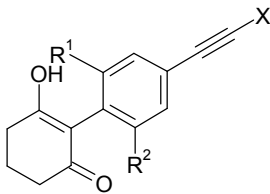
en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 23 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



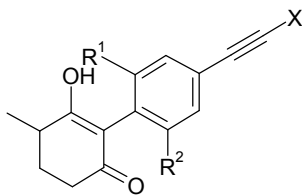
5 en donde X, R¹ y R² son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 24 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

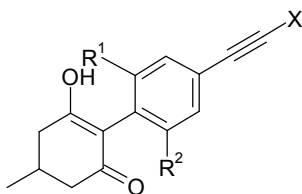
La Tabla 25 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



10

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

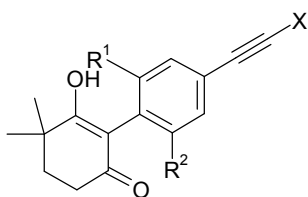
La Tabla 26 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

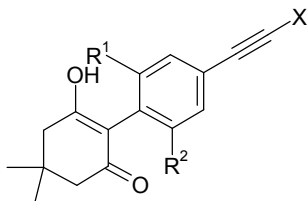
15

La Tabla 27 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



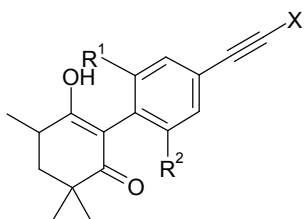
en donde R_1 , R_2 y X son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 28 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



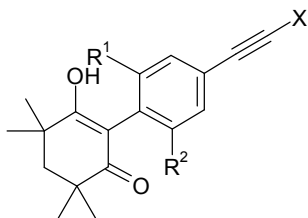
5 en donde R_1 , R_2 y X son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 29 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



en donde R_1 , R_2 y X son tal como se definen en la Tabla 1.

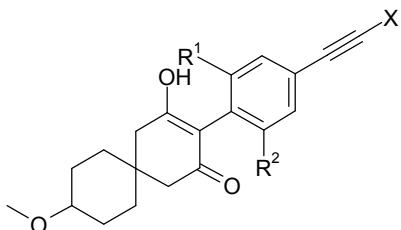
La Tabla 30 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



10

en donde R_1 , R_2 y X son tal como se definen en la Tabla 1.

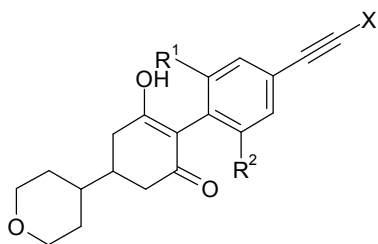
La Tabla 31 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



en donde R_1 , R_2 y X son tal como se definen en la Tabla 1.

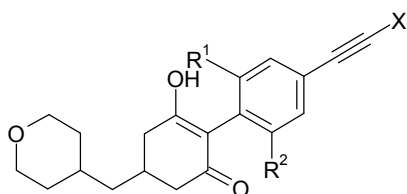
15

La Tabla 32 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



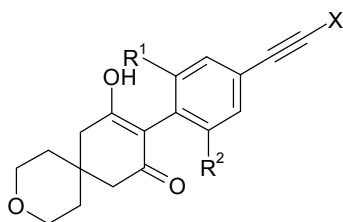
en donde R₁, R₂ y X son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 33 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



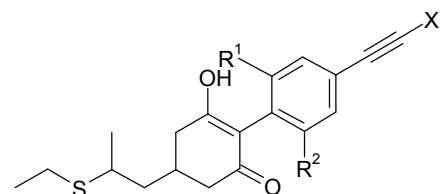
5 en donde R₁, R₂ y X son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 34 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

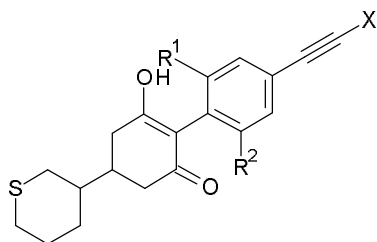
La Tabla 35 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



10

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

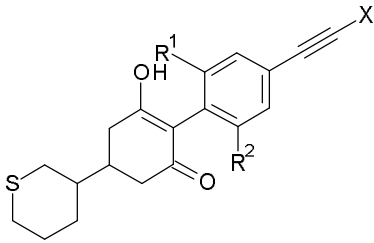
La Tabla 36 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

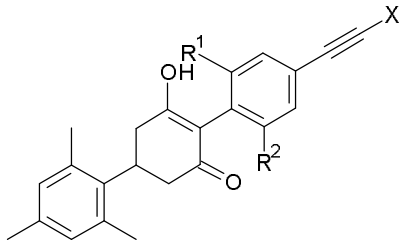
15

La Tabla 37 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



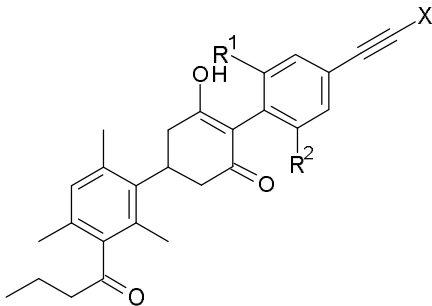
en donde R₁, R₂ y X son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 38 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



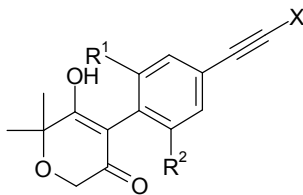
5 en donde R₁, R₂ y X son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 39 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

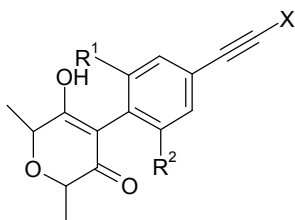
La Tabla 40 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



10

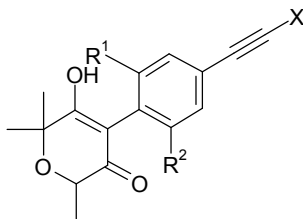
en donde R₁, R₂ y X son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 41 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



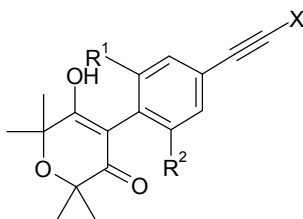
en donde R₁, R₂ y X son tal como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 42 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

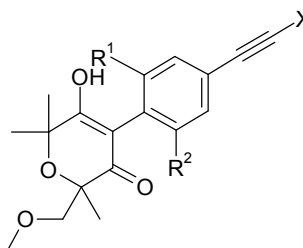
La Tabla 43 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



5

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

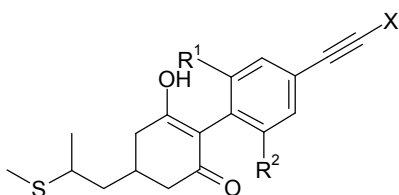
La Tabla 44 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

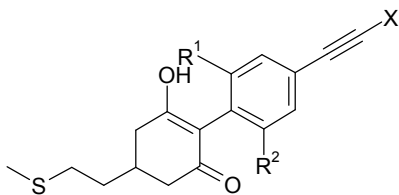
10

La Tabla 45 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



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

La Tabla 46 abarca 28 compuestos de la siguiente fórmula



15

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

EJEMPLOS BIOLÓGICOS

EJEMPLO BIOLÓGICO 1 – Ensayo de invernadero para actividad herbicida

5 Se sembraron semillas de una variedad de especies vegetales 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 vivero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una disolución de pulverización acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico (el herbicida de prueba) en disolución de acetona / agua (50:50) que contenía 0,5 % de Tween 20 (monolaurato de sorbitano de polioxietileno, CAS Reg. N.º 9005-64-5). Las plantas de prueba se cultivaron entonces en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad) y se regaron dos veces al día. 13 días después de la aplicación del herbicida de prueba, para pre- y post-emergencia, la prueba se evaluó visualmente para el porcentaje de fitotoxicidad a cada planta (donde 100 % = daño total a la planta; 0 % = ningún daño a la planta).
10 Generalmente, cada herbicida de prueba se prueba solo en 1 planta por especie de planta para cada tasa de aplicación y se prueba para cada momento de aplicación.

** La "tierra estándar" en el Ejemplo biológico 1 es normalmente una "arena" o tipo "marga arenosa" de tierra.

Ejemplo biológico 1A: Aplicación post-emergencia - Resultados de la actividad herbicida (porcentaje de fitotoxicidad)

15 Malezas de prueba:

Malezas dicotiledóneas: ABUTH = *Abutilon theophrasti*; AMARE = *Amaranthus retroflexus*.

Malezas monocotiledóneas gramíneas: SETFA = *Setaria faberi*; ALOMY= *Alopecurus myosuroides*; ECHCG = *Echinochloa crus-galli*; ZEAMX = *Zea mays* (maíz, por ejemplo, maíz espontáneo). Para el Compuesto A16, se usó la mala hierba monocotiledónea gramínea LOLPE (*Lolium perenne*) en la prueba en lugar de ALOMY.

20 Los resultados se muestran en la tabla a continuación.

Compuesto No.	Tasa de aplicación (g/ha)	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ZEAMX	LOLPE
A8	250	70	0	100	90	100	100	-
A8	30	0	0	80	70	100	100	-
A9	250	30	20	80	20	70	90	-
A9	30	0	0	70	0	60	70	-
A10	250	0	0	90	80	80	90	-
A10	30	0	0	70	40	50	40	-
A11	250	10	50	60	10	10	20	-
A11	30	0	30	30	0	0	20	-
A12	250	0	0	0	0	20	30	-
A14	250	0	10	70	40	20	80	-
A16	250	70	10	90	-	100	100	90
A16	30	0	0	70	-	90	90	70
B2	250	0	0	60	10	30	40	-
B1	30	50	0	70	20	70	90	
B1	8	50	0	70	0	20	80	

Puede verse que el compuesto A1, que tiene un resto 2-fluoro-6-metoxi-4-(prop-1-inil)-fenilo, es un herbicida más potente contra las malezas monocotiledóneas gramíneas /plantas SETFA, ALOMY, ECHCG y ZEAMX que el compuesto B1, que tiene un resto 2-fluoro-6-metoxi-4-etinil-fenilo, cuando se aplica post-emergencia a 30 y 8 g/ha en las condiciones indicadas.

25 **Ejemplo biológico 1B: Aplicación pre-emergencia - Resultados de la actividad herbicida (porcentaje de fitotoxicidad)**

Malezas de prueba:

Malezas dicotiledóneas: ABUTH = *Abutilon theophrasti*; AMARE = *Amaranthus retroflexus*.

Malezas monocotiledóneas gramíneas: SETFA = *Setaria faberi*; ALOMY = *Alopecurus myosuroides*; ECHCG = *Echinochloa crus-galli*; ZEAMX = *Zea mays* (maíz, por ejemplo, maíz espontáneo). Para el Compuesto A16, se usó la mala hierba monocotiledónea gramínea LOLPE (*Lolium perenne*) en la prueba en lugar de ALOMY.

5

Compuesto No.	Tasa de aplicación (g/ha)	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ZEAMX	LOLPE
A8	250	70	0	100	90	100	100	-
A8	30	0	0	80	70	100	100	-
A9	250	30	20	80	20	70	90	-
A9	30	0	0	70	0	60	70	-
A10	250	0	0	90	80	80	90	-
A10	30	0	0	70	40	50	40	-
A11	250	10	50	60	10	10	20	-
A11	30	0	30	30	0	0	20	-
A12	250	0	0	0	0	20	30	-
A14	250	0	10	70	40	20	80	-
A16	250	70	10	90	-	100	100	90
A16	30	0	0	70	-	90	90	70
B2	250	0	0	60	10	30	40	-

Nota: A [-] en la tabla anterior indica que el compuesto no se evaluó en dicha planta.

EJEMPLO BIOLÓGICO 2 – Ensayo de invernadero para actividad herbicida

10 Se sembraron semillas de una variedad de vegetales de prueba monocotiledóneos y dicotiledóneos en suelo estándar en macetas. Las plantas se cultivan 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, tanto de día como de noche; 16 horas de luz; 65% de humedad).

15 Una "formulación instantánea", conocida como "IF50", que contiene 50 g/litro (es decir, 5% p/v) del ingrediente activo "técnico" (es decir, sin formular) se prepara disolviendo el 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 pequeña cantidad variable de acetona para asistir a la disolución, antes de la adición de 0.2% v/v de 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 de pulverización 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 de pulverización se pulveriza luego sobre las plantas, después de un día de cultivación (para pre-emergencia) o después de aproximadamente 12 días de cultivo (para post-emergencia).

20 *Tabla:* Composición de la mezcla de disolventes orgánicos y emulsionante para ser utilizada como base para la formulación instantánea (IF50).

Componente	Proveedor	Descripción química	Número de Registro CAS	Cantidad / %p/p
Emulsogen EL360™	Clariant	etoxilato de aceite de ricino (como emulsion-ante)	61791-12-6	11.12
N-metilpirrolidona	gran disponibilidad	1-metil-2-pirrolidona	872-50-4	44.44
Éter glicólico Dowanol DPM™	Dow	monometil éter de dipropilenglicol	34590-94-8	44.44

Las plantas de prueba luego se cultivan en un vivero en condiciones controladas en un vivero (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. 14 o 15 días después de la aplicación del herbicida (14 o 15 DDA) (para post-emergencia), o 20 días después de la aplicación del herbicida (20 DDA) (para pre-emergencia), las plantas de prueba son evaluadas visualmente y un puntaje de fitotoxicidad porcentual evaluado se proporciona para cada aplicación herbicida en cada especie de planta (donde 100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta).

Algunas de las plantas de prueba típica son las siguientes:

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

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

Malezas monocotiledóneas gramíneas de clima frío ("estación fría"): *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE), *Poa annua* (POAAN), *Bromus tectorum* (BROTE)

Malezas monocotiledóneas gramíneas 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), *Brachiaria plantaginea* (BRAPL), *Zea mays* (ZEAMX, maíz, por ejemplo, maíz espontáneo), *Panicum miliaceum* (PANMI)

Ejemplo biológico 2 – Resultados de la actividad herbicida post-emergencia

Número de compuesto	Tasa de aplicación (g/ha)	TRZAW	ZEAMX	GLXMA	BRSNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL
A8	250 g/ha	70	100	30	60	10	70	70	80	100	100	100	100	100
A8	125 g/ha	50	100	10	40	10	50	30	30	90	100	100	100	100

Nota: Datos adicionales del Ejemplo biológico 2 son del siguiente modo: El Compuesto A8 de la presente invención mostró fitotoxicidad frente a *Poa annua* (POAAN) del 80 %, cuando se aplicó post-emergencia a 250 g/ha. El Compuesto A8 de la presente invención mostró fitotoxicidad frente a *Bromus tectorum* (BROTE) del 70 %, cuando se aplicó post-emergencia a 250 g/ha. El Compuesto A8 de la presente invención mostró fitotoxicidad frente a *Panicum miliaceum* (PANMI) del 100 % y 100 %, cuando se aplicó post-emergencia a 250 y 125 g/ha.

EJEMPLO BIOLÓGICO 3

Ensayo para el Ejemplo Biológico 3 – Ensayo de invernadero para actividad herbicida utilizando varios sistemas adyuvantes

Materiales y métodos

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

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

5 Plantas: La aplicación herbicida se realiza en las siguientes etapas de crecimiento para plantas que incluyen, entre otras, una o más de las siguientes plantas (normalmente la aplicación herbicida se realiza en al menos las siguientes plantas: DIGSA, ELEIN, SETFA, ZEAMX, GLXMA Nikko y GLXMA TMG133, y a menudo también BRADC o BRAPP):

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

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

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

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

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

Sorghum halepense (anual) (SORHA) – etapa de crecimiento 12 o 13

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

15 Variedad cultivada de *Zea mays* (ZEAMX, maíz, por ejemplo, puede existir como maíz espontáneo) “Garland” – etapa de crecimiento 12 o 13

Variedad cultivada de *Glycine max* (GLXMA, soja) “Nikko” – etapa de crecimiento: 1ª trifoliada

20 Variedad cultivada de *Glycine max* (GLXMA, soja) VTMG133” – que es una variedad cultivada de la soja tolerante al glifosato Roundup Ready™ TMG133 (normalmente disponible de Monsanto en Brasil) - etapa de crecimiento: 1ª trifoliada.

Composiciones herbicidas evaluadas:

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

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

Sistema adyuvante 1A: 0.5% v/v de Adigor™* y 12.5% v/v IPA (alcohol isopropílico).

Sistema adyuvante 2: 0.5% v/v de Hexamoll™ DINCH **, 1.0% v/v de AMS (sulfato de amonio) y 12.5% v/v de IPA (alcohol isopropílico).

30 Sistema adyuvante 3: 0.5% v/v de tris-(2-etilhexil) fosfato (“TEHP”), 1.0% v/v de AMS (sulfato de amonio) y 12.5% v/v de IPA (alcohol isopropílico).

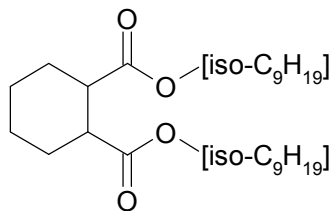
* Adigor™ (actualmente comercializado en muchos países por Syngenta) es un concentrado emulsionable que consiste en:

35 (i) alcoholes etoxilados, que normalmente incluyen alcoholes más altos etoxilados (por ejemplo, etoxilados de alcoholes en donde los alcoholes están dentro del rango de C₁₂-C₂₂); y

(ii) una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, que normalmente incluye (por ejemplo, incluye 50% o más en peso de los hidrocarburos aromáticos pesados de) una mezcla de naftalenos, cada uno de los cuales es sustituido por uno o más alquilos en donde el/los alquilo(s) en total tiene(n) 1-4 átomos de carbono por molécula de naftaleno (por ejemplo, Solvesso 200 ND™); y

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

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



(
, No. de Registro CAS 166412-78-8), y es normalmente comercializado por BASF. Se cree que "isononilo" en este contexto significa una mezcla de dos o más isómeros de C₉H₁₉.

Método:

5 Semillas de las plantas de maleza (incluidas espontáneas) que normalmente incluyen, entre otras, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Eleusine indica* (ELEIN), *Setaria faberi* (SETFA), *Zea mays* (ZEAMX, maíz) y a veces también [*Brachiaria decumbens* (BRADC) o *Brachiaria platyphylla* (BRAPP)], se siembran en bandejas de semillas (cubetas) que contienen suelo de marga de arcilla (pH 7.0, 2.2% de materia orgánica, "Mezcla de cubeta A"); y la semilla de soja se siembra 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 mencionadas anteriormente.

10 Las soluciones herbicidas de prueba se preparan mezclando las alícuotas apropiadas de la(s) sustancia(s) de prueba y uno de los sistemas adyuvantes indicados anteriormente *** en agua desionizada para proporcionar la concentración deseada de tratamiento.

15 La aplicación de herbicida se realiza como un pulverizador foliar, usando una rociadora de pista. Luego de la aplicación de herbicida, las plantas se riegan dos veces al día durante la duración de la prueba.

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

20 *** Sistema adyuvante = AdigorTM o Hexamoll DINCHTM o tris-(2-etilhexil) fosfato cada uno a 0.5% v/v, y 12.5% v/v de IPA (alcohol isopropílico) y 1.0% v/v de AMS (sulfato de amonio); o 0.5% v/v de AdigorTM y 12.5% v/v IPA (alcohol isopropílico); todos los porcentajes son concentraciones finales en la mezcla de pulverización acuosa.

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

25 Los compuestos A8, A11 y A17, que son compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención, se evaluaron en un método de prueba básicamente tal como se describió anteriormente.

El compuesto A8 se evaluó usando 0.5% v/v de AdigorTM + 12.5% v/v de sistema adyuvante de IPA. Los compuestos A11 y A17 se evaluaron usando 0.5% v/v de tris-(2-etilhexil) fosfato + 1.0% v/v de AMS + 12.5% v/v de sistema adyuvante de IPA. Los compuestos A8, P1, P2 y P4 se evaluaron usando 0.5% v/v de AdigorTM + 1.0% v/v de AMS + 12.5% v/v de sistema adyuvante de IPA.

30 Los porcentajes de daño herbicida/control de plantas, 14 Días Después de la Aplicación (DDA) del herbicida (o, en una minoría de casos, a los 15 DDA), para los compuestos evaluados y para algunas de las plantas evaluadas, se encontraban en los siguientes rangos de porcentaje. Al menos para los Compuestos A8 y A17, los resultados de fitotoxicidad mostrados en el presente documento son el promedio de 2 repeticiones (para las malas hierbas gramíneas, maíz y soja).

35 *Control de Brachiaria decumbens (BRADC), una maleza gramínea de clima cálido (estación cálida)*

A los 14 DDA (o a los 14 o 15 DDA para A11), Compuestos A8, A11 y A17 mostraron un control porcentual de (fitotoxicidad en) *Brachiaria decumbens* (BRADC) de 0%, cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

Control de Digitaria sanguinalis (DIGSA), una maleza gramínea de clima cálido (estación cálida)

40 A los 14 DDA, el Compuesto A8 mostró un control porcentual de (fitotoxicidad en) *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) de 65%, cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

A los 14 o 15 DDA, el Compuesto A11 mostró un control porcentual de *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) de 0%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

45 A los 14 DDA, el Compuesto A17 mostró un control porcentual de *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) de 0%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

Control de Eleusine indica (ELEIN), una maleza gramínea de clima cálido (estación cálida)

A los 14 DDA, el Compuesto A8 mostró un control porcentual de (fitotoxicidad en) *Eleusine indica* (ELEIN) de 40%, cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

5 A los 14 o 15 DDA, el Compuesto A11 mostró un control porcentual de *Eleusine indica* (ELEIN) de 0%, cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

A los 14 DDA, el Compuesto A17 mostró un control porcentual de *Eleusine indica* (ELEIN) de 0%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

Control de Setaria faberi (SETFA), una maleza gramínea de clima cálido (estación cálida)

10 A los 14 el DDA, el Compuesto A8 mostró un control porcentual de (fitotoxicidad en) *Setaria faberi* (SETFA) de 75%, cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

A los 14 o 15 DDA, el Compuesto A11 mostró un control porcentual de *Setaria faberi* (SETFA) 0%, cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

A los 14 DDA, el Compuesto A17 mostró un control porcentual de *Setaria faberi* (SETFA) de 0%, cuando se aplicaron post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

15 *Control de Zea mays (ZEAMX, maíz), una planta gramínea de clima cálido (estación cálida)*

Zea mays (ZEAMX, maíz) está presente a menudo como maleza "espontánea" (maíz espontáneo) en campos donde se plantó como un cultivo en estaciones de cultivo anteriores y donde el presente cultivo de campo no es maíz.

A los 14 DDA, el Compuesto A8 mostró un control porcentual de (fitotoxicidad en) *Zea mays* (ZEAMX, maíz) de 65%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

20 A los 14 o 15 DDA, el Compuesto A11 mostró un control porcentual de *Zea mays* (ZEAMX, maíz) de 0%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

A los 14 DDA, el Compuesto A17 mostró un control porcentual de *Zea mays* (ZEAMX, maíz) de 0%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 8g/ha.

Fitotoxicidad en la variedad de cultivo Glycine max (GLXMA, soja) "Nikko"

25 A los 14 DDA, el Compuesto A8, mostró una porcentual de fitotoxicidad en *Glicine max* (GLXMA, soja) cultivar "Nikko" de 30%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120g/ha.

A los 14 o 15 DDA, el Compuesto A11 mostró una porcentual de fitotoxicidad en *Glicine max* (GLXMA, soja) cultivar „Nikko“ de 5% y 5%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120 y 240 g/ha respectivamente.

30 A los 14 DDA, el Compuesto A17 mostró una porcentual de fitotoxicidad en *Glicine max* (GLXMA, soja) cultivar „Nikko“ de 5% y 7.5%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120 y 240 g/ha respectivamente.

Fitotoxicidad en la variedad de cultivo Glycine max (GLXMA, soja) "TMG133"

35 Variedad cultivada de *Glycine max* (GLXMA, soja) "TMG133" es una variedad cultivada de la soja tolerante al glifosato Roundup Ready™ TMG133 y normalmente es comercializada por Monsanto en Brasil.

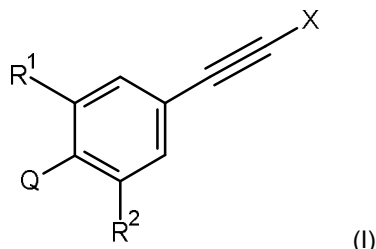
A los 14 DDA, el Compuesto A8 mostró una porcentual de fitotoxicidad en *Glicine max* (GLXMA, soja) cultivar "TMG133" de 17.5%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120g/ha.

40 A los 14 o 15 DDA, el Compuesto A11 mostró una porcentual de fitotoxicidad en *Glicine max* (GLXMA, soja) cultivar „TMG133“ de 5% y 5%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120 y 240 g/ha respectivamente.

A los 14 DDA, el Compuesto A17 mostró una porcentual de fitotoxicidad en *Glicine max* (GLXMA, soja) cultivar „TMG133“ de 5% y 7.5%, cuando se aplicó post-emergencia a una tasa de aplicación de 120 y 240 g/ha respectivamente.

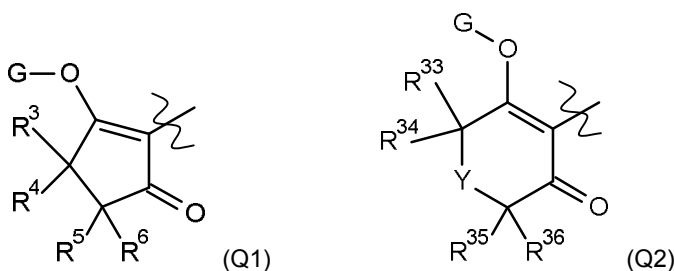
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



en donde:

- 5 X es metilo o cloro;
 R¹ es flúor o bromo;
 R² es etinilo, alcoxiC₁-C₃-, haloalcoxiC₁-C₃- o alcoxiC₁-C₃-alcoxiC₁-C₃-; y
 Q es un grupo de fórmula Q1 o Q2:



10 en la que:

R³, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₅, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, fluoroalquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃;

15 R⁶ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, R^{6AA}-C≡C-CH₂-, fluoroalquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alquilitio C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃-sulfonilalquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃-sulfonilalquilo C₁-C₃, cicloalquilo C₃-C₄, o un heterociclilo monocíclico de 4, 5 o 6 miembros sin sustituir que tiene un heteroátomo de anillo independientemente seleccionado de oxígeno, azufre y nitrógeno, y unido en un átomo de carbono del anillo dentro del heterociclilo,

o R⁶ es T-(CH₂)_m-CH(R⁷)-, en la que m es 0 o 1 y o bien R⁷ es hidrógeno o bien R⁷ y R⁵ juntos son un enlace, y T es un heterociclilo opcionalmente sustituido como se define más adelante;

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

25 o R⁶ es cicloalquil C₃-C₆-alquil C₁-C₂-; o es cicloalquil C₄-C₆-alquil C₁-C₂-, sustituido en un átomo de carbono del anillo de cicloalquilo que no es el átomo de carbono del anillo unido al resto de -alquil C₁-C₂- y que no está unido directamente al átomo de carbono del anillo unido al resto -alquil C₁-C₂-, con uno o dos sustituyentes de anillo que independientemente son: =NO-R¹⁰, oxo (=O), alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₂, 2-(alcoxi C₁-C₃)-etoxi, cicloalquiloxi C₃-C₅, (cicloalquil C₃-C₅)metoxi, alqueniil C₂-C₃-CH₂-oxi, alquilo C₁-C₃ o fluoroalquilo C₁-C₂; o benciloxi en el que el anillo de fenilo está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes que son independientemente alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E}, S(O)R^{6E}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxil, alquenilo C₂-C₃, -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquinilo C₂-C₃, -C≡C-R^{6AA}, alcoxi C₁-C₃, trifluoroalcoxi C₁-C₂, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro ;

35 o R⁶ es bencilo opcionalmente sustituido en su anillo de fenilo con uno o dos sustituyentes que independientemente son: alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E}, S(O)R^{6E}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxil, alquenilo C₂-C₃, -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquinilo C₂-C₃, -C≡C-R^{6AA}, alcoxi C₁-C₃, trifluoroalcoxi C₁-C₂, ciclopropiloxi, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro; o R³ y R⁴ tomados conjuntamente son -(CH₂)_{n1}- o -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}- y R⁵ y R⁶ son como se han definido anteriormente,

o R^5 y R^6 tomados conjuntamente son $-(CH_2)_{n1}-$ o $-(CH_2)_{n2}X^1-(CH_2)_{n3}-$ y R^3 y R^4 son como se han definido anteriormente

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

- 5 T es un heterocíclico monocíclico de 4 a 7 miembros o bicíclico condensado de 8 a 11 miembros, que tiene uno o dos heteroátomos de anillo independientemente seleccionados de oxígeno, azufre y nitrógeno; y en el que T está opcionalmente sustituido con 1 o 2 sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , $-S$ -alquilo C_1-C_3 , $-S(O)$ alquilo C_1-C_3 , $-S(O)_2$ alquilo C_1-C_3 , u oxo (=O), y/o está opcionalmente sustituido con un alquilo C_1-C_4 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_4 , trifluoroalcoxi C_1-C_2 ; o un $R^9-C(O)-$, o un sustituyente alquilo $C_1-C_2-S(O)_2-$ en un nitrógeno del anillo si está presente, y/o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre del anillo si está presente;

- 15 Het es un heteroarilo, unido en un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alquil $C_1-C_3-C(O)-$, fluoroalquil $C_1-C_2-C(O)-$, $-C(O)-N(R^{6H})(R^{6J})$, SR^{6E} , $S(O)R^{6E}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, $-N(R^{6F})(R^{6G})$, hidroxil, alquenilo C_2-C_3 , $-C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2})$, alquinilo C_2-C_3 , $-C\equiv C-R^{6AA}$, alcoxi C_1-C_3 , trifluoroalcoxi C_1-C_2 , ciclopropiloxil, $CH_2=CH-CH_2-O-$, $HC\equiv C-CH_2-O-$, halógeno, ciano o nitro; y/o, en el caso de un anillo de heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace $C=N$ del anillo, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace $C=N$ del anillo con un sustituyente alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alquil $C_1-C_3-C(O)-$, fluoroalquil $C_1-C_2-C(O)-$ o alquilo $C_1-C_2-S(O)_2-$;

- 20 en la que:

R^{6AA} es fluoroalquilo C_1 , flúor, cloro o bromo;

- 25 R^{6BB} , R^{6C1} y R^{6C2} son independientemente hidrógeno, metilo, fluoroalquilo C_1 , flúor o cloro; a condición de que R^{6BB} , R^{6C1} y R^{6C2} contengan en total no más de un átomo de carbono, y R^{6BB} , R^{6C1} y R^{6C2} comprendan en total no más de un cloro; y siempre que $-C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2})$ no sea alquenilo C_2-C_3 ; R^{6E} sea alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1 o $-N(R^{6H})(R^{6J})$;

R^{6F} es $-C(O)-$ alquilo C_1-C_2 , $-C(O)-$ fluoroalquilo C_1 , $-S(O)_2$ -alquilo C_1-C_2 , $-S(O)_2$ -fluoroalquilo C_1 , alquilo C_1-C_2 o fluoroalquilo C_1 ;

R^{6G} y R^{6J} son independientemente hidrógeno, metilo o fluoroalquilo C_1 ; y

R^{6H} es hidrógeno, alquilo C_1-C_2 , o fluoroalquilo C_1 ; y

- 30 R^9 es alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 unido en un átomo de carbono que participa en el doble enlace $C=C$, fluoroalquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 -metil-, alcoxi C_1-C_3 , ciclopropilo, furanilo, morfolin-4-ilo, isoxazol-3-ilo, 5-metil-isoxazol-3-ilo, pirazol-5-ilo, 3-metilpirazol-5-ilo, 1-metilpirazol-5-ilo, 1,3-dimetilpirazol-5-ilo; o fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 sustituyentes que son independientemente metilo, etilo, fluoroalquilo C_1 , metoxil, fluoroalcoxi C_1 , flúor, cloro, S -alquilo C_1-C_3 , $S(O)$ alquilo C_1-C_3 , o $S(O)_2$ alquilo C_1-C_3 ;

- 35 R^{10} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , fluoroalquilo C_1-C_2 , 2-(alcoxi C_1-C_3)-etilo, cicloalquilo C_3-C_5 (cicloalquil C_3-C_5)metilil;

X^1 es O, S, $S(O)$, $S(O)_2$, NH, N(alquilo C_1-C_3), N(alcoxi C_1-C_3), C(H)(alquilo C_1-C_2), C(alquilo C_1-C_2)₂, C(H)(alcoxi C_1-C_3) o C(Me)(alcoxi C_1-C_2);

n_1 es 2, 3, 4 o 5; y n_2 y n_3 son independientemente 1, 2 o 3 a condición de que $n_2 + n_3$ sea 2, 3 o 4;

R^{11} y R^{18} son ambos hidrógeno, o R^{11} y R^{18} se toman conjuntamente y forman un puente $-O-$ o $-alquilenil-$ C_1-C_2 ; y

- 40 R^{12} y R^{17} son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 ;

R^{13} , R^{14} y R^{15} son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 , a condición de que uno, dos o todos de R^{13} , R^{14} y R^{15} sean hidrógeno;

- 45 R^{16} es hidrógeno; alquilo C_1-C_3 ; alcoxi C_1-C_2 -alquilo C_1-C_2 ; fenilo opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alquil $C_1-C_3-C(O)-$, fluoroalquil $C_1-C_2-C(O)-$, $-C(O)-N(R^{6H})(R^{6J})$, SR^{6E} , $S(O)R^{6E}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, $-N(R^{6F})(R^{6G})$, hidroxil, alquenilo C_2-C_3 , $-C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2})$, alquinilo C_2-C_3 , $-C\equiv C-R^{6AA}$, alcoxi C_1-C_3 , trifluoroalcoxi C_1-C_2 , ciclopropiloxil, $CH_2=CH-CH_2-O-$, $HC\equiv C-CH_2-O-$, halógeno, ciano o nitro; o un heteroarilo de 5 miembros o de 6 miembros, unido en un carbono del anillo y opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_2 , alquil $C_1-C_3-C(O)-$, fluoroalquil $C_1-C_2-C(O)-$, $-C(O)-N(R^{6H})(R^{6J})$, SR^{6E} , $S(O)R^{6E}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, $-N(R^{6F})(R^{6G})$, hidroxil, alquenilo C_2-C_3 , $-C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2})$, alquinilo C_2-C_3 , $-C\equiv C-R^{6AA}$, alcoxi C_1-C_3 , trifluoroalcoxi C_1-C_2 , ciclopropiloxil, $CH_2=CH-CH_2-O-$, $HC\equiv C-CH_2-O-$, halógeno, ciano o nitro;

R¹⁹ y R²² son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂; y R²⁰ y R²¹ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂; o R²⁰ y R²¹ tomados conjuntamente son oxo (=O), =N-O-R¹⁰, o =CH₂;

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

en donde en Q2:

10 R³³, R³⁴, R³⁵ y R³⁶, 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 monocíclico de 4, 5 o 6 miembros insustituido que tiene un heteroátomo del anillo que se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno, estando dicho heterociclilo unido a un átomo de carbono del anillo dentro del heterociclilo;

15 siempre que no más de uno de R³³, R³⁴, R³⁵ y R³⁶ sea alqueno, alquino, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfinilalquilo, alquilsulfonylalquilo, cicloalquilo o heterociclilo;

o R³³ y R³⁴ tomados conjuntamente son -(CH₂)_{n31}- o -(CH₂)_{n32}-X³¹-(CH₂)_{n33}- y R³⁵ y R³⁶ son como se han definido anteriormente, o R³⁵ y R³⁶ tomados conjuntamente son -(CH₂)_{n31}- o -(CH₂)_{n32}-X¹-(CH₂)_{n33}- y R³³ y R³⁴ son como se han definido anteriormente;

20 X³¹ es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C₁-C₂), N(alcoxi C₁-C₂-), C(H)(alquilo C₁-C₂), C(alquilo C₁-C₂)₂ o C(H)(alcoxi C₁-C₂-);

n31 es 2, 3, 4 o 5;

n32 y n33 son independientemente 1, 2 o 3 a condición de que n32 + n33 sea 2, 3 o 4;

o R³⁴ y R³⁵ tomados conjuntamente son -C(R^{37c})=C(R^{37d})-;

en la que R^{37c} y R^{37d} son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂; y

25 Y es O, S, S(O), S(O)₂, N(alquilC₁-C₂), N(alcoxiC₁-C₂), C(O), CR³⁸R³⁹ o -CR³¹⁰R³¹¹CR³¹²R³¹³-; y

30 R³⁸ y R³⁹ son, independientemente entre sí: hidrógeno, alquiloC₁-C₆, 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 independientemente son alquiloC₁-C₃ o fluoroalquiloC₁-C₂; y en donde un resto CH₂ del anillo de un cicloalquiloC₄-C₆ se reemplaza opcionalmente 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); cicloalquiloC₃-C₆ sustituido por un sustituyente que es alcoxiC₁-C₃ y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente que es alquiloC₁-C₂; cicloalquenoC₅-C₆ o cicloalquenoC₅-C₆ sustituido por uno o dos alquiloC₁-C₃ sustituyentes; cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- o cicloalquilC₃-C₆alquiloC₁-C₂- sustituido por uno o dos sustituyentes del anillo que independientemente son alquiloC₁-C₃ o fluoroalquiloC₁-C₂; y en donde un resto CH₂ del anillo de un cicloalquilC₄-C₆alquiloC₁-C₂- se reemplaza opcionalmente por un átomo de oxígeno o azufre o por un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilC₁-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 del anillo que es alcoxiC₁-C₃ y opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente del anillo que es alquiloC₁-C₂; o HetA o HetA-CH₂;

40 en donde HetA es un heteroarilo, unido a un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes del carbono del anillo que son independientemente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)-, -C(O)-N(R^{6H})(R^{6J}), SR^{6E}, S(O)R^{6E}, -S(O)₂-R^{6E}, -N(R^{6F})(R^{6G}), hidroxil, alquenoC₂-C₃, -C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2}), alquinoC₂-C₃, -C≡C-R^{6AA}, alcoxiC₁-C₃, fluoroalcoxiC₁-C₂, ciclopropiloxil, CH₂=CH-CH₂-O-, HC≡C-CH₂-O-, halógeno, ciano o nitro; y/o, en el caso de un anillo heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un enlace doble del anillo C=N por un sustituyente alquiloC₁-C₃, fluoroalquiloC₁-C₂, alquilC₁-C₃-C(O)-, fluoroalquiloC₁-C₂-C(O)- o alquiloC₁-C₂-S(O)₂;

50 siempre que no más de uno de R³⁸ y R³⁹ sea un cicloalquilo opcionalmente sustituido, un cicloalquilo opcionalmente sustituido en donde un resto CH₂ del anillo ha sido 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 cicloalqueno opcionalmente sustituido, un cicloalquil-alquilo- opcionalmente sustituido, un cicloalquil-alquilo- opcionalmente sustituido en donde un resto CH₂ del anillo ha sido 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 HetA o HetA-CH₂;

o R³⁸ es hidrógeno o alquiloC₁-C₂ y R³⁹ es alcoxiC₁-C₂;

o R³⁸ y R³⁹ tomados juntos son -(CH₂)_{n37}- o -(CH₂)_{n38}-X³²-(CH₂)_{n39};

en donde X³² es O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(alquiloC₁-C₃), N(fluroalquiloC₁-C₂), N[C(O)alquiloC₁-C₃], N[C(O)fluroalquiloC₁-C₂], N(alcoxiC₁-C₂), C(H)(alquiloC₁-C₃), C(alquiloC₁-C₂)₂ o C(H)(alcoxiC₁-C₃);

5 n37 es 2, 3, 4, 5 o 6; y

n38 y n39 son independientemente 0, 1, 2 o 3 siempre que n38 + n39 sea 2, 3, 4 o 5; y

R³¹⁰, R³¹¹, R³¹² y R³¹³ son independientemente entre sí hidrógeno o alquiloC₁-C₄ siempre que no más de uno de R³¹⁰, R³¹¹, R³¹² y R³¹³ sea alquiloC₃-C₄;

10 y en la que R^{6AA}, R^{6BB}, R^{6C1}, R^{6C2}, R^{6E}, R^{6F}, R^{6G}, R^{6H} y R^{6J} son como se definen anteriormente en este documento para cuando Q es Q1; y

y en donde:

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

15 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(alquilC₁-C₂)- (en cada uno de los cuales el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro), o heteroarilo-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, fluroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluroalcoxiC₁, 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, fluroalquiloC₁, alcoxiC₁-C₂, fluroalcoxiC₁, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro); o alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH₂-, alcoxiC₁-C₆-C(O)-CH=CH-, alquen-1-ilo-C₂-C₇CH₂-, alquen-1-il-C₂-C₇CH(alquiloC₁-C₂)-, fluroalquen-1-iloC₂-C₄-CH₂-, alquin-1-iloC₂-C₇-CH₂- o alquin-1-ilC₂-C₇-CH(alquiloC₁-C₂)-;

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

25 R^a es H, alquiloC₁-C₂₁, alquenoC₂-C₂₁, alquinoC₂-C₁₈, fluroalquiloC₁-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxialquiloC₁-C₅(C₁-C₅), alquenoilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinoilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅tioalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfinalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfonalquilo(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-alquil(C₁-C₅)carbonil-N-alquil(C₁-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, fluroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluroalcoxiC₁-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, fluroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfino, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fluroalquenoC₂-C₅, cicloalquilC₃-C₆; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C₁-C₃, fluroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro;

40 R^b es alquiloC₁-C₁₈, alquenoC₃-C₁₈, alquinoC₃-C₁₈, fluroalquiloC₂-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₂-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxialquiloC₁-C₅(C₁-C₅), alquenoilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinoilC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅tioalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfinalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfonalquilo(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-alquil(C₁-C₅)carbonil-N-alquil(C₁-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, fluroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfino, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), heteroarilalquiloC₁-C₅ (en donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluroalcoxiC₁-C₃, alquilC₁-C₃tio, alquilC₁-C₃sulfino, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fluroalquenoC₃-C₅, cicloalquilC₃-C₆; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquiloC₁-C₃, fluroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C₁-C₃, fluroalquiloC₁-C₃, alcoxiC₁-C₃, fluroalcoxiC₁-C₃, halógeno, ciano o nitro; y

55 R^c y R^d son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC₁-C₁₀, alquenoC₃-C₁₀, alquinoC₃-C₁₀, fluroalquiloC₂-C₁₀, cianoalquiloC₁-C₁₀, nitroalquiloC₁-C₁₀, aminoalquiloC₁-C₁₀, alquilC₁-C₅aminoalquilo(C₁-C₅), dialquilC₂-C₈aminoalquilo(C₁-C₅), cicloalquilC₃-C₇alquilo(C₁-C₅), alcoxialquiloC₁-C₅(C₁-C₅), alquenoilC₃-

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

- 5 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), alcoxialquiloC₁-C₅(C₁-C₅), alquenoC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquinoC₃-C₅oxialquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅tioalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfinalquilo(C₁-C₅), alquilC₁-C₅sulfonalquilo(C₁-C₅), alquidenoC₂-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*-alquil(C₁-C₅)carbonil-*N*-alquil(C₁-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, 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), 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-C₃sulfonilo, 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-C₃sulfonilo, alquilC₁-C₃sulfonilo, halógeno, ciano o nitro), fluoroalquenoC₃-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; 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;

y en donde "heteroarilo" significa un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo anular y que consiste en un anillo simple o dos anillos fusionados;

y en la que "arilo" significa fenilo o naftilo;

- 30 y en la que "heterociclilo" significa un anillo orgánico monocíclico de 4, 5, 6 o 7 miembros o un sistema de anillos orgánicos bicíclico condensado de 8, 9, 10 o 11 miembros que está completamente saturado y que tiene uno o dos heteroátomos de anillo independientemente seleccionados de oxígeno, azufre y nitrógeno;

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

- 35 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde G es hidrógeno; un metal agrícolamente aceptable, o un grupo amonio o sulfonio agrícolamente aceptable; o G es -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b.

3. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno; o,

R³ y R⁵ son hidrógeno, y R⁴ y R⁶ tomados conjuntamente son -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- o -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-.

4. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que:

- 40 T es un heterociclilo monocíclico de 4, 5 o 6 miembros, que tiene un heteroátomo de anillo independientemente seleccionado de oxígeno, azufre y nitrógeno;

y en el que el heterociclilo T está opcionalmente sustituido con un sustituyente R⁹-C(O)- o alquilo C₁-C₂-S(O)₂- en un nitrógeno del anillo si está presente, o está opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un azufre del anillo si está presente;

- 45 y en el que T está unido en un anillo átomo de carbono al resto -(CH₂)_m-CH(R⁷)- o -CH(R⁷)-; y

en T, un heteroátomo de anillo no está directamente unido al átomo de anillo que es la posición de unión al resto -(CH₂)_m-CH(R⁷)- o -CH(R⁷)-; y

R⁹ es alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, metoximetil- o ciclopropilo.

5. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:

- 50 Het es un heteroarilo, unido en un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido con 1 o 2 sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fluoroalquilo C₁, trifluoroalcoxi C₁-C₂, alquil C₁-C₂-C(O)-, fluoroalquil C₁-C(O)-, S-alquilo C₁-C₂, etinilo, prop-1-inilo, flúor, cloro o ciano;

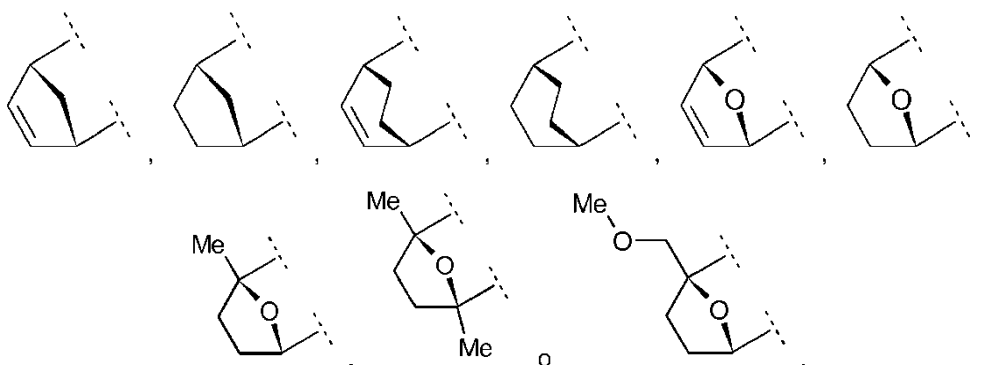
y/o, en el caso de un anillo de heteroarilo de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno del anillo que no participa en un doble enlace C=N del anillo, el heteroarilo está opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno del anillo que no participa en el doble enlace C=N del anillo con un sustituyente alquilo C₁-C₂, fluoroalquilo C₁, metil-C(O)- o fluoroalquilo C₁-C(O)-.

5 6. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

en el que Het es un heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, unido en un carbono del anillo, seleccionado de: piridinilo, pirazolilo, imidazolilo, pirazinilo, pirimidinilo y piridazinilo; opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo;

10 y en el que, en Het, cualquier átomo de carbono del anillo, que esté directamente unido al átomo del anillo que es el punto de unión al resto -CH(R⁸)-, está sin sustituir.

7. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, cuando R⁴ y R⁶ tomados conjuntamente son -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- o -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-, entonces R⁴ y R⁶ tomados conjuntamente son:



15

8. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que R³³, R³⁴, R³⁵ y R³⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂; a condición de que no más de uno de R³³, R³⁴, R³⁵ y R³⁶ sea alcoxilquilo.

9. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que:

20 R³⁸ y R³⁹, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₃; o

R³⁸ es hidrógeno o alquilo C₁-C₂; y

R³⁹ es:

alcoxi C₁-C₂;

alquilil C₂-C₃-CH₂-;

25 alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃;

alquilil C₁-C₃-alquilo C₁-C₃;

alquil C₁-C₃-sulfinilalquilo C₁-C₃;

alquil C₁-C₃-sulfonilalquilo C₁-C₃;

30 cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalquilo C₃-C₆ sustituido con uno o dos sustituyentes que independientemente son alquilo C₁-C₃ o fluoroalquilo C₁-C₂; y en el que un resto CH₂ de anillo de un cicloalquilo C₄-C₆ está opcionalmente sustituido con un átomo de oxígeno o de azufre o con un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C₁-C₃), N(fluoroalquilo C₁-C₂), N[C(O)alquilo C₁-C₃], N[C(O)fluoroalquilo C₁-C₂] o N(alcoxi C₁-C₂);

cicloalquilo C₃-C₆ sustituido con un sustituyente que es alcoxi C₁-C₃ y opcionalmente adicionalmente sustituido con un sustituyente que es alquilo C₁-C₂;

35 cicloalquil C₃-C₆-metil- o cicloalquil C₃-C₆-metil- sustituido con uno o dos sustituyentes de anillo que independientemente son alquilo C₁-C₃ o fluoroalquilo C₁-C₂; y en el que un resto CH₂ de anillo de un cicloalquil C₄-C₆-metil- está opcionalmente sustituido con un átomo de oxígeno o azufre o con un resto S(O), S(O)₂, NH, N(alquilo C₁-C₂), N(fluoroalquilo C₁-C₂), N[C(O)alquilo C₁-C₃], N[C(O)fluoroalquilo C₁-C₂] o N(alcoxi C₁-C₂);

cicloalquil C₃-C₆-metil- sustituido con un sustituyente de anillo que es alcoxi C₁-C₃ y opcionalmente adicionalmente sustituido con un sustituyente de anillo que es alquilo C₁-C₂; o HetA o HetA-CH₂-,

5 en el que HetA es un heteroarilo, unido en un carbono del anillo, que está opcionalmente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes de carbono del anillo que son independientemente alquilo C₁-C₃, fluoroalquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₃-C(O)-, fluoroalquil C₁-C₂-C(O)-, hidroxil (incluyendo cualquier tautómero de oxo), alqueno C₂-C₃, alquinilo C₂-C₃, alcoxi C₁-C₃, trifluoroalcoxi C₁-C₂, halógeno, ciano o nitro;

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

10. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que Y es O o CR³⁸R³⁹.

11. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que:

R¹ es flúor,

X es metilo,

15 R² es OR^{2A}, en el que R^{2A} está seleccionado de metilo, etilo y difluorometilo, y

o bien Q es Q1, en el que R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno, y R⁶ es hidrógeno o propargilo, y G es hidrógeno,

o bien Q es Q2, en el que Y es CR³⁸R³⁹, y R³⁸ y R³⁹ son cada uno independientemente hidrógeno o metilo, y

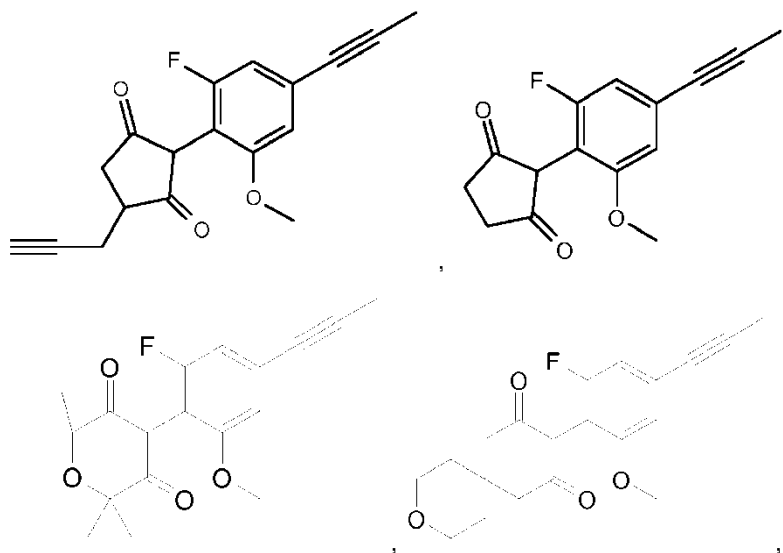
R³⁴ y R³⁵ tomados conjuntamente son -C(R^{37c})=C(R^{37d})- en la que R^{37c} y R^{37d} son como se definen en la reivindicación 1.

20 12. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que:

Q es un grupo de fórmula Q1, o

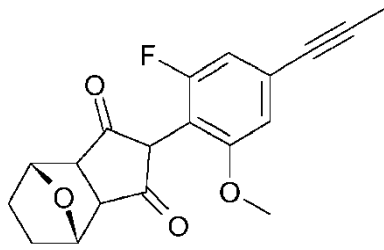
Q es un grupo de fórmula Q2 e Y es O.

13. Un compuesto según cualquier reivindicación precedente, que es el compuesto A8, A9, A10, A14 o A16:



25

o



en cada caso opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

14. Una composición herbicida que comprende:

- (i) un compuesto de fórmula (I), tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y
- 5 (ii) un portador, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable; y
- (iii) opcionalmente uno o más herbicidas adicionales y/u opcionalmente un protector.

15. Un método para controlar malezas monocotiledóneas gramíneas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I), tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, o una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 14, a las malezas y/o a las plantas y/o al locus de las mismas.

10