

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 093**

51 Int. Cl.:

C07D 231/16 (2006.01)
A01N 31/06 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/54 (2006.01)
C07C 49/597 (2006.01)
C07D 213/61 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2014 PCT/EP2014/061509**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14195327**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2014 E 14727566 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3004063**

54 Título: **Compuestos de 2-(fenil-sustituido)-ciclopentano-1,3-diona herbicidamente activos y sus derivados**

30 Prioridad:

05.06.2013 GB 201310047

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

23.11.2018

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (100.0%)
Syngenta Jealott's Hill, International Research
Centre
Bracknell, Berkshire RG42 6EY, GB**

72 Inventor/es:

**ASPINALL, IAN, HENRY;
JEANMART, STEPHANE, ANDRÉ, MARIE;
SCUTT, JAMES, NICHOLAS y
TAYLOR, JOHN, BENJAMIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 691 093 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 2-(fenil-sustituido)-ciclopentano-1,3-diona herbicidamente activos y sus derivados

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de ciclopentanodiona herbicidamente activos, específicamente a compuestos de 2-(fenil-sustituido)-ciclopentano-1,3-diona y sus derivados (por ejemplo, sus derivados de tautómeros de enol cetona), a procesos para su preparación, a composiciones herbicidas que comprenden dichos compuestos y a su uso en el control de malezas, como malezas monocotiledóneas gramíneas, especialmente en cultivos de plantas útiles o en la inhibición del crecimiento de plantas indeseadas.

En WO2011/151199 se divulgan derivados de pirrolidina espiroheterocíclicos útiles como pesticidas.

En US 4,338,122 (cesionario Union Carbide Corp.) se divulgan compuestos de 2-aril-1,3-ciclopentanodiona que muestran actividad acaricida y herbicida. En WO 96/01798 (Bayer AG) y su patente derivada US 5,840,661 se divulgan derivados de 2-aril-ciclopentano-1,3-diona y su uso como pesticidas y herbicidas. En WO 96/03366 (Bayer AG) y su patente derivada US 5,808,135 se divulgan derivados de 2-(2,4,6-trimetilfenil)ciclopentano-1,3-diona fusionados y su uso como pesticidas y herbicidas.

En WO 99/43649 A1 (Bayer AG) se divulgan, entre otros, cetoenoles cíclicos (4-aril-fenil)-sustituidos o (4-heteroaril-fenil)-sustituidos, incluidos varios tipos de dionas cíclicas y sus derivados. En WO 99/48869 A1 (Bayer AG) se divulgan, entre otros, cetoenoles cíclicos (3-aril-fenil)-sustituidos o (3-heteroaril-fenil)-sustituidos, incluidos varios tipos de dionas cíclicas y sus derivados.

En WO 01/17972 A2 (Syngenta Participations AG) se divulgan derivados de heterociclos (4-metil-fenil)-sustituidos (como 4-metil-2,6-dietil-fenil-sustituido) (p. ej., dionas heterocíclicas) o de ciclopentano-1,3-diona adecuados para su uso como herbicidas. En WO 01/74770 (Bayer AG), su equivalente US 2003/0216260 A1, y su patente derivada AU 782557 (AU 200144215C) se divulgan cetoenoles cíclicos C2-fenil-sustituidos y su uso como pesticidas y herbicidas.

En WO 03/013249 A1 (Bayer AG) y en su equivalente US 2005/0054535 A1 se divulgan composiciones herbicidas selectivas que comprenden (a) un cetoenol cíclico (fenil-sustituido)-sustituido y (b) un compuesto que mejora la compatibilidad de las plantas de cultivo, en particular, cloquintocet-mexilo o mefenpir-dietilo. En WO 03/013249 A1 y US 2005/0054535 A1, el cetoenol cíclico (cuyo tautómero es una diona cíclica) puede, por ejemplo, ser una 2-(fenil-sustituido)-ciclopentano-1,3-diona o un derivado (por ejemplo, derivado éster o carbonato) de la misma.

En WO 2007/068427 A2 (Bayer CropScience AG) y en su equivalente US 2009/0227563 A1 se divulga una composición que comprende (a) un cetoenol cíclico (fenil-sustituido)-sustituido como un herbicida y (b) una sal de fosfonio y/o amonio para potenciar la actividad. En WO 2007/068427 A2 y US 2009/0227563 A1, el cetoenol cíclico (cuyo tautómero es una diona cíclica) puede, por ejemplo, ser una 2-(fenil-sustituido)-ciclopentano-1,3-diona o un derivado (por ejemplo, derivado éster o carbonato) de la misma.

En WO 2009/019005 A2 (Syngenta Limited) se divulgan derivados de ciclopentanodiona bicíclicos fusionados y conectados por oxígeno, específicamente 10-oxatriciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-dionas y sus derivados, que se encuentran sustituidos por fenilo sustituido y que presentan actividad herbicida.

En WO 2010/000773 A1 (Syngenta Limited) se divulgan 5-(heterociclilalquil)-3-hidroxi-2-fenil-ciclopent-2-enonas y ciertos derivados de estas, como herbicidas.

En WO 2010/069834 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited) se divulgan ciclopentano-1,3-dionas que tienen sustituyentes de heteroarilmetilo y 2-(fenilo-sustituido) en el anillo de ciclopentano y sus derivados que contienen grupos protectores; estos compuestos se divulgan como poseedores de propiedades herbicidas.

En WO 2011/007146 A1 (Syngenta Limited) se divulgan ciertos derivados de 2-(fenilo-sustituido)-ciclopentano-1,3-diona que presentan propiedades herbicidas y/o que inhiben el crecimiento de plantas, en los que en la posición 4 de la ciclopentano-1,3-diona existe un sustituyente A-CHR⁴- en el que A es cicloalquiloC₃-C₇ insustituido o sustituido o A es opcionalmente fenilo sustituido.

Otros compuestos de ciclopentano-1,3-diona sustituidos por fenilo sustituido y que presentan actividad herbicida se describen en WO 2010/089210 A1 y WO 2010/102848 A1 (ambos de Syngenta Limited).

En WO 2010/102758 A2 (Bayer CropScience AG) se divulgan cetoenoles cíclicos (haloalquilmetoxi)-fenil-sustituidos como agentes de control de plagas y/o como herbicidas.

La solicitud PCT de tramitación conjunta con la presente PCT/EP2012/074118, presentada el 30 de noviembre de 2012 y publicada el 6 de junio de 2013 como WO 2013/079672 A1 (Syngenta Limited y Syngenta Participations AG) divulga que ciertos compuestos diona de pirrolidina espiroheterocíclicos sustituidos, que tienen un grupo de cabeza alquilfenilo, tienen propiedades herbicidas.

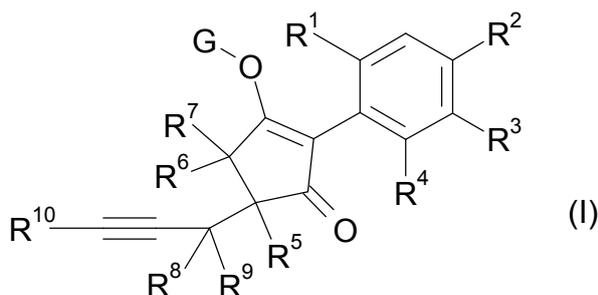
La solicitud PCT de tramitación conjunta con la presente PCT/EP2012/074172, presentada el 30 de noviembre de 2012 y publicada el 6 de junio de 2013 como WO 2013/079708 A1 (Syngenta Limited y Syngenta participations AG)

divulga compuestos ciclopentano-1,3-diona y derivados (por ejemplo, derivados bicíclicos fusionados y/o espirocíclicos) de los mismos, que están sustituidos en la posición 2 de la ciclopentano-1,3-diona con un fenilo que está sustituido él mismo en la posición 4 con (específicamente) prop-1-inilo o cloroetilino y en la posición 2 con (específicamente) metilo o cloro, y derivados del tautómero cetoenólico de dichas ciclopentanodionas, que tiene actividad herbicida y/o propiedades inhibitoras del crecimiento vegetal, especialmente en el control de malezas monocotiledóneas gramíneas y/o cuando se utiliza después de la emergencia.

Se han descubierto compuestos de 2-(fenilo-sustituido)-ciclopentano-1,3-diona y derivados de tautómeros de enol cetona de dichas ciclopentano-1,3-dionas, que tienen un sustituyente alquil-metilo o similar en la ciclopentano-1,3-diona y que tienen actividad herbicida y/o propiedades de inhibición de crecimiento de plantas, especialmente en el control de malezas monocotiledóneas gramíneas y/o cuando se utilizan después de la emergencia, que se encuentran comprendidos en la presente invención.

Algunos de los compuestos ejemplificados en la siguiente fórmula (I) de acuerdo con la presente invención son eficaces frente a malezas monocotiledóneas gramíneas y al parecer son selectivos para el control de malezas monocotiledóneas gramíneas (por ejemplo, gramíneas de clima cálido) cuando se aplican después de la emergencia en cultivos de soja y/o (en algunos casos) en cultivos de remolacha azucarera y/o trigo de invierno (por ejemplo, remítase a los Ejemplos biológicos 2 y 3 y los Compuestos ejemplificados más adelante en la presente para consultar los detalles). Es decir: al parecer, algunos de los compuestos ejemplificados de acuerdo con la invención tienen una fitotoxicidad después de la emergencia inferior en soja y/o remolacha azucarera y/o trigo de invierno que en ciertas malezas monocotiledóneas gramíneas de clima cálido (remítase a, por ejemplo, los Ejemplos biológicos 2 y 3 para consultar los detalles).

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



donde:

R¹ es metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi; y

tanto (a): R² es R^{2A} y R³ es R^{3A};

o (b): R² es R^{2B} y R³ es R^{3B};

donde: R^{3A} es hidrógeno; y

R^{2A} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son independientemente halógeno, alquilo_{C1-C2}, fluoro_{C1-C2}alquilo, metoximetilo, vinilo, etinilo, alcoxi_{C1-C3}, fluoro_{C1-C2}alcoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metoximetilo, vinilo, etinilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o nitro;

o R^{2A} es heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son independientemente halógeno, alquilo_{C1-C2}, fluoro_{C1-C2}alquilo, metoximetilo, vinilo, etinilo, alcoxi_{C1-C3}, fluoro_{C1-C2}alcoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metoximetilo, vinilo, etinilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o nitro;

y donde

R^{2B} es hidrógeno; y

cada R^{3B} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son independientemente halógeno, alquilo_{C1-C2}, fluoro_{C1-C2}alquilo, metoximetilo, vinilo, etinilo, alcoxi_{C1-C2}, fluoro_{C1-C2}alcoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metoximetilo, vinilo, etinilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o nitro;

o R^{3B} es heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son independientemente halógeno, alquilo_{C1-C2}, fluoro_{C1-C2}alquilo, metoximetilo, vinilo, etinilo, alcoxi_{C1-C2}, fluoro_{C1-C2}alcoxi, metiltio,

metilsulfinilo, metilsulfonilo, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metoximetilo, vinilo, etinilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o nitro;

y donde

5 R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_2} alcoxi, alcoxi C_{1-C_2} -alcoxi C_{1-C_3} -, o fluoroalcoxi C_{1-C_3} -; y

R^5 , R^6 y R^7 , independientemente respecto del otro, son hidrógeno, alquilo C_{1-C_5} (en particular alquilo C_{1-C_4} , por ejemplo, alquilo C_{1-C_2}), alqueno C_{2-C_3} (en particular etenilo- CH_2 -), alquino C_{2-C_3} (en particular etinilo- CH_2 -), fluoro C_{1-C_2} alquilo o alcoxi C_{1-C_2} alquilo C_{1-C_2} ;

siempre que: o (i) al menos dos de R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno; y

10 R^8 y R^9 son hidrógeno; y

R^{10} es hidrógeno o metilo;

y donde:

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

G es $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$,

15 donde X^a , X^b , X^c son oxígeno; y donde

R^a es H, alquilo $C_{1-C_{21}}$, alqueno $C_{2-C_{21}}$, alquino $C_{2-C_{18}}$, fluoro $C_{1-C_{10}}$ alquilo, ciano $C_{1-C_{10}}$ alquilo, nitro $C_{1-C_{10}}$ alquilo, amino $C_{1-C_{10}}$ alquilo, 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}), alqueno C_{3-C_5} oxialquilo(C_{1-C_5}), alquino 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}) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alquilo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alcoxi, 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}) (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alquilo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alcoxi, alquil C_{1-C_3} tio, alquil C_{1-C_3} sulfinilo, alquil C_{1-C_3} sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoro C_{2-C_5} alqueno, cicloalquilo C_{3-C_8} ; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alquilo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alcoxi, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alquilo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alcoxi, halógeno, ciano o nitro;

R^b es alquilo $C_{1-C_{18}}$, alqueno $C_{3-C_{18}}$, alquino $C_{3-C_{18}}$, fluoro $C_{2-C_{10}}$ alquilo, ciano $C_{1-C_{10}}$ alquilo, nitro $C_{1-C_{10}}$ alquilo, amino $C_{2-C_{10}}$ alquilo, 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}), alqueno C_{3-C_5} oxialquilo(C_{1-C_5}), alquino 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}) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alquilo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alcoxi, 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} (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alquilo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alcoxi, alquil C_{1-C_3} tio, alquil C_{1-C_3} sulfinilo, alquil C_{1-C_3} sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoro C_{3-C_5} alqueno, cicloalquilo C_{3-C_8} ; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alquilo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alcoxi, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alquilo, alcoxi C_{1-C_3} , fluoro C_{1-C_3} alcoxi, halógeno, ciano o nitro;

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

y donde el compuesto de fórmula (I) está opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (p. ej., sal de metal, sulfonio o amonio agrícolamente aceptable) del mismo.

En las definiciones de sustituyentes de los compuestos de fórmula I, cada grupo funcional alquilo tanto solo o como parte de un grupo más grande (por ejemplo, alcoxi, alquiltio, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, o dialquilaminocarbonilo, et al.) puede ser de cadena recta o ramificada. Comúnmente, el alquilo es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, sec-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, *n*-pentilo, neopentilo, o *n*-hexilo. Los grupos

alquilo pueden ser, por ejemplo, grupos alquiloC₁-C₆ (excepto cuando se haya definido de manera más precisa), pero son preferentemente grupos alquiloC₁-C₄ o alquilC₁-C₃ (excepto cuando se haya definido de manera más precisa), y, más preferentemente, son grupos alquiloC₁-C₂ como metilo.

5 Las fracciones alqueno y alquino pueden tener forma de cadena recta o ramificada, y las fracciones alqueno, donde sea apropiado, pueden ser tanto de configuración (E)- como (Z)-. El alqueno o alquino son típicamente alquenoC₂-C₃ o alquinoC₂-C₃ como vinilo, alililo, etinilo, propargilo o prop-1-ino. Las fracciones alqueno y alquino pueden contener uno o más enlaces dobles y/o triples en cualquier combinación; pero preferentemente contiene solo un enlace doble (para alqueno) o solo un enlace triple (para alquino).

10 Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo. Los halógenos preferidos son flúor, cloro o bromo. Más preferentemente, en varios aspectos y/o realizaciones de la invención, halógeno es flúor o cloro.

15 Los grupos fluoroalquilo son grupos alquilo que están sustituidos con 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 fluoroC₁-C₃alquilo o fluoroC₁-C₂alquilo (preferentemente fluoroC₁alquilo), como CF₃, CHF₂, CH₂F, CH₃CHF-, CF₃CH₂-, CHF₂CH₂-, CH₂FCH₂-, CHF₂CF₂- o (CH₃)₂CF-. Fluoroalcoxi es típicamente fluoroC₁-C₃alcoxi o fluoroC₁-C₂alcoxi (preferentemente fluoroC₁alcoxi), 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.

20 El término "heteroarilo" como se usa en la presente significa un sistema anillo aromático que contiene al menos un heteroátomo en el anillo y que consiste tanto en un anillo simple o en dos anillos fusionados. Preferentemente, los anillos simples contendrán heteroátomos de 1, 2 o 3 heteroátomos en el anillo y los sistemas bicíclicos 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el anillo que se seleccionarán preferentemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Comúnmente, 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, bencisofurilo, benzotienilo, bencisotienilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo, bencimidazolilo, 2,1,3-benzoxadiazolo, quinolinilo, isoquinolinilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, naftiridinilo, benzotriazinilo, purinilo, pteridinilo o indolizino; opcionalmente presente, donde sea químicamente posible, como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

30 El término "heterociclilo" como se usa en la presente, excepto cuando se establezca lo contrario, significa un anillo orgánico monocíclico de 4, 5, 6 o 7 (en particular 5, 6 o 7) miembros o un sistema de anillo orgánico bicíclico fusionado de 8, 9, 10 o 11 (en particular 8, 9 o 10) miembros, que está completamente saturado, y que tiene uno o dos (preferentemente uno) heteroátomos del anillo que se selecciona independientemente de oxígeno, azufre y nitrógeno. Donde el heterociclilo tiene dos heteroátomos del anillo, preferentemente, los dos heteroátomos del anillo están separados por al menos dos átomos de carbono del anillo. Preferentemente, el heterociclilo está unido a un átomo de carbono del anillo con el heterociclilo. En particular, el heterociclilo puede ser tetrahidrofurano, tetrahidropirano, tetrahidrotiofeno, 1,4-dioxano, 1,4-ditiano, morfolino, tiomorfolino, pirrolidino, piperidino o piperazino; más particularmente tetrahidrofurano (por ejemplo, tetrahidrofurano-2-ilo o particularmente tetrahidrofurano-3-ilo), tetrahidropirano (por ejemplo, tetrahidropirano-2-ilo, tetrahidropirano-3-ilo o particularmente tetrahidropirano-4-ilo), morfolino, pirrolidino (por ejemplo, pirrolidino-2-ilo o particularmente pirrolidino-3-ilo), piperidino (por ejemplo, piperidino-2-ilo, piperidino-3-ilo o particularmente piperidino-4-ilo) o piperazino. En una realización particular, el heterociclilo, cuando está opcionalmente sustituido, está opcionalmente sustituido por 1 o 2 (por ejemplo, 1) sustituyentes anillo-carbono que son independientemente alquiloC₁-C₃ (por ejemplo, alquiloC₁-C₂), fluoroC₁-C₂alquilo u oxo (=O), y/o está opcionalmente sustituido por un sustituyente alquiloC₁-C₃ (por ejemplo, alquiloC₁-C₂), fluoroC₁-C₂alquilo o alcoxiC₁-C₃ (por ejemplo, alquiloC₁-C₂ o fluoroC₁-C₂alquilo) en un anillo de nitrógeno si está presente, y/o está opcionalmente sustituido por uno o dos sustituyentes oxo (=O) en un anillo de azufre si está presente.

Preferentemente, un cicloalquilo es ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. (Cicloalquil)alquilo es preferentemente (cicloalquil)metilo como (C₃-C₆cicloalquil)metilo en particular ciclopropilmetilo. Preferentemente, cicloalqueno es ciclopenteno o ciclohexeno.

50 La invención también se refiere a las sales agrícolamente aceptables que los compuestos de fórmula I pueden formar con bases de metal de transición, metal alcalino y metal alcalinotérreo, aminas, bases de amonio cuaternario o bases de sulfonio terciario.

55 Junto con los formadores de sales de metal de transición, el metal alcalino y metal alcalinotérreo, se debe hacer mención especial a los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, y preferentemente los hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de sodio y potasio.

Los ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sal de amonio incluyen amoníaco y alquilC₁-C₁₈aminas primarias, secundarias y terciarias, hidroxilC₁-C₄alquilaminas y alcoxi C₂-C₄alquil-aminas, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros butilamina, *n*-amilamina, isoamilamina, hexilamina,

heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiltilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiltilamina, hexilheptilamina, hexiltilamina, 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, allilamina, *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 y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenilendiaminas, bencidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas; pero esencialmente trietilamina, isopropilamina y di-isopropilamina.

Las bases preferidas de amonio cuaternario adecuadas para la formación de sales corresponden, por ejemplo, a la Fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$, donde R_a , R_b , R_c y R_d son cada uno independientemente de los otros hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 . Pueden obtenerse otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Las bases preferidas de sulfonio terciario adecuadas para la formación de sales corresponden, por ejemplo, a la Fórmula $[SR_e R_f R_g]OH$, donde R_e , R_f y R_g son cada uno independientemente de los otros alquilo C_1 - C_4 . Se prefiere especialmente el hidróxido de trimetilsulfonio. Las bases de sulfonio adecuadas pueden obtenerse mediante la reacción de tioéteres, en particular dialquilsulfuros, with alquilhaluros, seguido de conversión en una base adecuada, por ejemplo un hidróxido, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Debería entenderse que en esos compuestos de fórmula I, 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 parte a través de la unidad $O=C=C=O$.

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

Los grupos lábiles en G (por ejemplo, a modo no taxativo, los grupos lábiles donde G es $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$, entre otros) en general se seleccionan para permitir su eliminación, típicamente mediante uno o más procesos bioquímicos, químicos o físicos, para producir el correspondiente compuesto de fórmula (I) donde G es H, antes, durante o después (preferentemente durante o después) de la aplicación del compuesto de fórmula (I) al área tratada (por ejemplo, el campo) o las plantas. Los ejemplos de estos procesos incluyen la escisión enzimático o de otro tipo en o sobre la planta (por ejemplo, escisión de fracciones éster y/o carbonato), hidrólisis química y/o fotólisis. En ocasiones algunos compuestos portadores de estos grupos G ofrecen determinadas ventajas o diferentes propiedades químicas, como una penetración mejorada y/o más consistente y/o diferente de la cutícula de las plantas que se someten a tratamiento, mayor y/o diferente tolerancia de ciertos cultivos, mejor y/o diferente compatibilidad o estabilidad en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, protectores de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas, o menores y/o diferentes propiedades de filtración en los suelos.

Los valores particulares preferidos (incluidos los más preferidos, los especialmente preferidos, entre otros) adecuados de los sustituyentes del compuesto de fórmula (I), en particular y a modo no taxativo: G , R^1 , R^2 , R^{2A} , R^{2AA} , R^{2B} , R^3 , R^{3A} , R^{3B} , R^4 , R^{4A} , R^{4B} , R^{4C} , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{11B} , R^{12} , R^{12A} , R^{12AA} , R^{12B} , R^{13} , R^{13A} , R^{13AA} , R^{13B} , R^{14} , R^{14A} , R^{14B} , R^{15} , R^{16} , 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 , y/o X^f , se establecen a continuación (y/o de manera general en la presente), y pueden tomarse solos o en conjunto con uno o más de cualquier otro valor adecuado y/o particular preferido (incluidos los más preferidos, los especialmente preferidos, entre otros) de los sustituyentes del compuesto de fórmula (I), en cualquiera de sus combinaciones posibles.

Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, G es hidrógeno; un metal agrícola aceptable (por ejemplo, un metal alcalino o metal alcalinotérreo agrícola aceptable), o un grupo sulfonio o amonio agrícola aceptable; o G es $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$, donde X^a , R^a , X^b , X^c y R^b son como se define en la presente. Más preferentemente, G es hidrógeno, o un metal alcalino agrícola aceptable (por ejemplo, litio, sodio o potasio) o un metal alcalinotérreo agrícola aceptable (por ejemplo, calcio o magnesio), o $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$.

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

Preferentemente, R^a es alquilo C_1 - C_{10} (por ejemplo, alquilo 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 , cicloalquil C_3 - C_6 -metilo-, alcoxi C_1 - C_4 alquilo C_1 - C_4 , fenil-metilo- (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1 - C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxi C_1 - C_2 , fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano); fenilo o fenilo sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1 - C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxi C_1 - C_2 , fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano; o heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1 - C_2 , fluoro C_1 alquilo,

alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano.

Más preferentemente, R^a es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo, alquiloC₁-C₆), alquenoC₂-C₆ (por ejemplo, alquenoC₂-C₄), alquinoC₂-C₆ (por ejemplo, alquinoC₂-C₄), cicloalquiloC₃-C₆, o alcoxiC₁-C₄C₁-C₄alquilo.

5 Preferentemente, R^b es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo, alquiloC₁-C₆), alquenoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo, alquenoC₂-C₃-CH₂-), alquenoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo, alquenoC₂-C₃-CH(Me)-), alquinoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo, alquinoC₂-C₃-CH₂-), alquinoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo, alquinoC₂-C₃-CH(Me)-), cicloalquiloC₃-C₆, cicloalquilC₃-C₆-metilo-, alcoxiC₁-C₄alquiloC₁-C₄, fenil-metilo- (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano); fenilo o fenilo sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; o heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano.

10 Más preferentemente, R^b es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo, alquiloC₁-C₆), alquenoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo, alquenoC₂-C₃-CH₂-), alquenoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo, alquenoC₂-C₃-CH(Me)-), alquinoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo, alquinoC₂-C₃-CH₂-), alquinoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo, alquinoC₂-C₃-CH(Me)-), cicloalquiloC₃-C₆, o alcoxiC₁-C₄alquiloC₁-C₄.

15 Preferentemente, X^a, X^b y X^c son oxígeno (y/o X^c es azufre); y

20 R^a es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo, alquiloC₁-C₆), alquenoC₂-C₆ (por ejemplo, alquenoC₂-C₄), alquinoC₂-C₆ (por ejemplo, alquinoC₂-C₄), cicloalquiloC₃-C₆, cicloalquilC₃-C₆-metilo-, alcoxiC₁-C₄alquiloC₁-C₄, fenil-metilo- (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano); fenilo o fenilo sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; o heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano;

y

25 R^b es alquiloC₁-C₁₀ (por ejemplo, alquiloC₁-C₆), alquenoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo, alquenoC₂-C₃-CH₂-), alquenoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo, alquenoC₂-C₃-CH(Me)-), alquinoC₂-C₅-CH₂- (por ejemplo, alquinoC₂-C₃-CH₂-), alquinoC₂-C₄-CH(Me)- (por ejemplo, alquinoC₂-C₃-CH(Me)-), cicloalquiloC₃-C₆, cicloalquilC₃-C₆-metilo-, alcoxiC₁-C₄alquiloC₁-C₄, fenil-metilo- (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano); fenilo o fenilo sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; o heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano.

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

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

Más preferentemente, G es hidrógeno.

40 Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R¹ es metilo, etilo, ciclopropilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.

Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R¹ es metilo, etilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.

Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R¹ es metilo, flúor, cloro, bromo, difluorometoxi o trifluorometoxi.

45 Incluso más preferentemente, R¹ es metilo, flúor, cloro o bromo.

Aún más preferentemente, R¹ es metilo, flúor o cloro.

Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R¹ es flúor o cloro.

En la invención, tanto (a): R² es R^{2A} y R³ es R^{3A}; o (b): R² es R^{2B} y R³ es R^{3B}.

Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R² es R^{2A} y R³ es R^{3A}.

50 Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención,

R^{2A} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alquilo, alcoxiC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alcoxi, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea alquiloC₁₋₂, alcoxiC₁₋₂ o nitro;

5 o R^{2A} es heteroarilo monocíclico de 6 miembros o 5 miembros (por ejemplo, piridin-2-ilo, piridin-3-ilo, pirimidin-2-ilo, pirimidin-5-ilo, piridazin-3-ilo, o pirazol-1-ilo) opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alquilo, alcoxiC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alcoxi, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea alquiloC₁₋₂, alcoxiC₁₋₂ o nitro.

10 Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención,

R^{2A} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alquilo, alcoxiC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alcoxi, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea alquiloC₁₋₂, alcoxiC₁₋₂ o nitro;

15 o R^{2A} es heteroarilo monocíclico de 6 miembros o 5 miembros (por ejemplo, piridin-2-ilo, piridin-3-ilo, pirimidin-2-ilo, pirimidin-5-ilo, piridazin-3-ilo, o pirazol-1-ilo) opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alquilo, alcoxiC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alcoxi, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea alquiloC₁₋₂, alcoxiC₁₋₂ o nitro.

20 Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención,

R^{2A} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), fluoroC₁alquilo, fluoroC₁alcoxi o ciano;

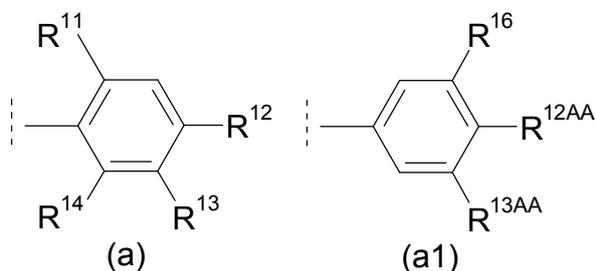
25 o R^{2A} es heteroarilo monocíclico de 6 miembros o 5 miembros (por ejemplo, piridin-2-ilo, piridin-3-ilo, pirimidin-2-ilo, pirimidin-5-ilo, piridazin-3-ilo, o pirazol-1-ilo) opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), fluoroC₁alquilo, fluoroC₁alcoxi o ciano.

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

30 R^{2A} es fenilo sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente flúor, cloro o bromo (preferentemente que son independientemente flúor o cloro);

o R^{2A} es heteroarilo monocíclico de 6 miembros o 5 miembros (por ejemplo, piridin-2-ilo, piridin-3-ilo, pirimidin-2-ilo, pirimidin-5-ilo, piridazin-3-ilo, o pirazol-1-ilo) sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente flúor, cloro o bromo (preferentemente que son independientemente flúor o cloro).

35 Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando R^{2A} es fenilo opcionalmente sustituido, R^{2A} tiene la subfórmula (a) o (a1):



, en la que:

R¹¹ es hidrógeno, flúor o cloro;

40 R¹² es halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alquilo, alcoxiC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alcoxi, ciano o nitro;

R¹³ es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alquilo, alcoxiC₁₋₂, fluoroC₁₋₂alcoxi, ciano o nitro; y

R¹⁴ es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁₋₂,

fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro;

siempre que uno o más (preferentemente dos o más) de R¹¹, R¹³ y R¹⁴ son hidrógeno; y siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de R¹², R¹³ y R¹⁴ sean alquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂ o nitro; y

R^{12AA} es hidrógeno, flúor o cloro (en particular hidrógeno o flúor);

5 R^{13AA} es flúor o cloro (en particular flúor); y

R¹⁶ es hidrógeno, flúor o cloro (en particular hidrógeno o flúor);

siempre que cuando R^{12AA} es flúor o cloro, R¹⁶ es flúor o cloro; y

siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de R^{13AA} y R¹⁶ sean cloro.

10 Más preferentemente, cuando R^{2A} es fenilo opcionalmente sustituido, R^{2A} tiene la subfórmula (a). Siendo R^{2A} de la subfórmula (a1) menos preferido que de la subfórmula (a).

En las realizaciones preferidas o más preferidas mencionadas anteriormente donde R^{2A} tiene la subfórmula (a), preferentemente, dos o más de R¹¹, R¹³ y R¹⁴ son hidrógeno.

Más preferentemente, R¹¹ es hidrógeno.

15 Preferentemente, R¹² es halógeno (en particular flúor, cloro o bromo) o fluoroC₁alquilo (por ejemplo, trifluorometilo), fluoroC₁alcoxi (por ejemplo, difluorometoxi o trifluorometoxi), o ciano. Más preferentemente, R¹² es halógeno; Incluso más preferentemente flúor, cloro o bromo.

Más preferentemente, R¹² es flúor o cloro.

Preferentemente, R¹³ es hidrógeno, flúor o cloro; más preferentemente hidrógeno o flúor.

Más preferentemente, R¹³ es hidrógeno.

20 Preferentemente, R¹⁴ es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), o fluoroC₁alquilo (por ejemplo, trifluorometilo).

Más preferentemente, R¹⁴ es hidrógeno o halógeno; Incluso más preferentemente hidrógeno, flúor, cloro o bromo.

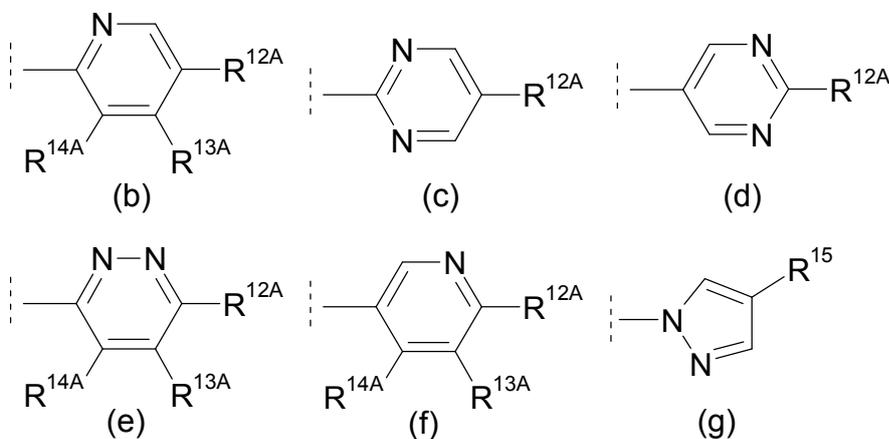
Más preferentemente, R¹⁴ es hidrógeno, flúor o cloro; en particular hidrógeno o flúor.

Para los anteriormente preferidos R¹¹, R¹², R¹³ y/o R¹⁴ presentan, por ejemplo, tal como se mencionó anteriormente:

25 uno o más (preferentemente dos o más) de R¹¹, R¹³ y R¹⁴ son hidrógeno; y

tanto uno como ninguno (por ejemplo, no más de uno) de R¹², R¹³ y R¹⁴ son alquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂ o nitro.

30 Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando R^{2A} es heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido (por ejemplo, monocíclico de 6 miembros o heteroarilo de 5 miembros, en particular piridin-2-ilo, piridin-3-ilo, pirimidin-2-ilo, pirimidin-5-ilo, piridazin-3-ilo, o pirazol-1-ilo), R^{2A} tiene la subfórmula (b), (c), (d), (e), (f) o (g):



en la que:

R^{12A} es halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro;

R^{13A} es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro; y

5 R^{14A} es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro;

siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de R^{12A}, R^{13A} y R^{14A} sean alquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂ o nitro;

10 y R¹⁵ es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), metilo, fluoroC₁alquilo (por ejemplo, trifluorometilo), fluoroC₁alcoxi (por ejemplo, difluorometoxi o trifluorometoxi), o ciano.

En las realizaciones preferidas mencionadas anteriormente donde R^{2A} tiene la subfórmula (b), (e) o (f), preferentemente, uno o ambos de R^{13A} y R^{14A} son hidrógeno.

15 Preferentemente, R^{12A} es halógeno (en particular flúor, cloro o bromo) o fluoroC₁alquilo (por ejemplo, trifluorometilo), fluoroC₁alcoxi (por ejemplo, difluorometoxi o trifluorometoxi), o ciano. Más preferentemente, R^{12A} es halógeno; incluso más preferentemente flúor, cloro o bromo.

Más preferentemente, R^{12A} es flúor o cloro; en particular cloro.

Preferentemente, R^{13A} es hidrógeno, flúor o cloro; más preferentemente hidrógeno o flúor.

Más preferentemente, R^{13A} es hidrógeno.

20 Preferentemente, R^{14A} es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), o fluoroC₁alquilo (por ejemplo, trifluorometilo).

Más preferentemente, R^{14A} es hidrógeno o halógeno; incluso más preferentemente hidrógeno, flúor, cloro o bromo.

Más preferentemente, R^{14A} es hidrógeno, flúor o cloro; en particular hidrógeno o flúor.

25 Para los anteriormente preferidos R^{12A}, R^{13A} y/o R^{14A} presentan, por ejemplo, como se mencionó anteriormente: tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno), más preferentemente ninguno, de R^{12A}, R^{13A} y R^{14A} son alquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂ o nitro.

Preferentemente, R¹⁵ es hidrógeno, flúor, cloro, metilo, fluoroC₁alquilo (por ejemplo, trifluorometilo), o fluoroC₁alcoxi (por ejemplo, difluorometoxi o trifluorometoxi).

Más preferentemente R¹⁵ es flúor o cloro, en particular cloro.

30 Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando R^{2A} es heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido (por ejemplo, monocíclico de 6 miembros o heteroarilo de 5 miembros, en particular piridin-2-ilo opcionalmente sustituido, pirimidin-2-ilo o pirazol-1-ilo), R^{2A} tiene la subfórmula (b), (c) o (g), en particular (b) o (c), como se define en la presente.

35 Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^{2A} tiene la subfórmula (a), (b), (c) o (g), en particular de subfórmula (a), (b) o (c), como se define en la presente. Más preferentemente, en esta realización, R² es R^{2A} y R³ es R^{3A}.

En otra realización particular (b) de la invención, R² es R^{2B} y R³ es R^{3B}.

Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención,

40 cada R^{3B} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea alquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂ o nitro;

45 o R^{3B} es heteroarilo es monocíclico de 6 miembros (por ejemplo, piridin-2-ilo, o pirimidin-2-ilo) opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea alquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂ o nitro.

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

cada R^{3B} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), metilo, fluoroC₁alquilo, metoxi, fluoroC₁alcoxi o ciano, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metilo o metoxi;

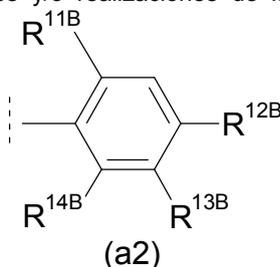
5 o R^{3B} es heteroarilo es monocíclico de 6 miembros (por ejemplo, piridin-2-ilo, o pirimidin-2-ilo) opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), metilo, fluoroC₁alquilo, metoxi, fluoroC₁alcoxi o ciano, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metilo o metoxi.

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

cada R^{3B} es fenilo sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente flúor, cloro o bromo (preferentemente que son independientemente flúor o cloro);

15 R^{3B} es heteroarilo es monocíclico de 6 miembros (por ejemplo, piridin-2-ilo o pirimidin-2-ilo) sustituido por 1, 2 o 3 (preferentemente 1 o 2) sustituyentes que son independientemente flúor, cloro o bromo (preferentemente que son independientemente flúor o cloro).

Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando R^{3B} es fenilo



opcionalmente sustituido, R^{3B} tiene la subfórmula (a2):

en la que

R^{11B} es hidrógeno, flúor, cloro, metilo, fluoroC₁alquilo, metoxi o fluoroC₁alcoxi;

20 R^{12B} es halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro;

R^{13B} es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro; y

25 R^{14B} es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquiloC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁-C₂alcoxi, ciano o nitro;

siempre que uno o más (preferentemente dos o más) de R^{11B} , R^{13B} y R^{14B} son hidrógeno; y siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de R^{12B} , R^{13B} y R^{14B} son alquiloC₁-C₂, alcoxiC₁-C₂ o nitro.

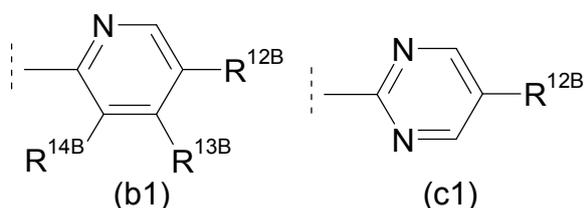
Preferentemente, R^{11B} es hidrógeno, flúor, cloro, metilo o metoxi; más preferentemente hidrógeno, flúor o cloro.

30 Preferentemente, R^{12B} es flúor, cloro, fluoroC₁alquilo, metoxi o fluoroC₁alcoxi; más preferentemente flúor o cloro; más preferentemente cloro.

Preferentemente, R^{13B} es hidrógeno o flúor; más preferentemente hidrógeno.

Preferentemente, R^{14B} es hidrógeno o flúor; más preferentemente hidrógeno.

35 Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, cuando R^{3B} es heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido (por ejemplo, heteroarilo es monocíclico de 6 miembros, en particular piridin-2-ilo o pirimidin-2-ilo), R^{3B} tiene la subfórmula (b1) o (c1):



en la que:

R^{12B} es halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1-C_2 alquilo, alcoxi C_1-C_2 , fluoro C_1-C_2 alcoxi, ciano o nitro;

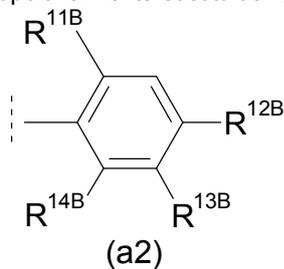
5 R^{13B} es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1-C_2 alquilo, alcoxi C_1-C_2 , fluoro C_1-C_2 alcoxi, ciano o nitro; y

R^{14B} es hidrógeno, halógeno (en particular flúor, cloro o bromo, más particularmente flúor o cloro), alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1-C_2 alquilo, alcoxi C_1-C_2 , fluoro C_1-C_2 alcoxi, ciano o nitro;

siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de R^{12B} , R^{13B} y R^{14B} sean alquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 o nitro.

10 Preferentemente, en subfórmula (b1) o (c1), R^{12B} es flúor, cloro, fluoro C_1 alquilo, metoxi o fluoro C_1 alcoxi; más preferentemente flúor o cloro; más preferentemente cloro. Preferentemente, en subfórmula (b1) o (c1), R^{13B} es hidrógeno o flúor; más preferentemente hidrógeno. Preferentemente, en subfórmula (b1) o (c1), R^{14B} es hidrógeno, flúor o cloro; más preferentemente hidrógeno o flúor.

15 Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^{3B} es fenilo opcionalmente sustituido. En esta realización, entonces, incluso más preferentemente, R^{3B} tiene la subfórmula (a2):



, en la que R^{11B} , R^{12B} , R^{13B} y R^{14B} son como se define en la presente.

En la invención, R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, alcoxi C_1-C_3 (por ejemplo, metoxi, etoxi, *n*-propoxi o isopropoxi), fluoro C_1-C_2 alcoxi (por ejemplo, monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi; o más particularmente fluoro C_1 alquilo-metoxi- como trifluorometil-metoxi- o difluorometil-metoxi-), alcoxi C_1-C_2 -alcoxi C_1-C_3 -, o fluoroalcoxi C_1 -alcoxi C_1-C_3 -.

20 A continuación, figuran las preferencias para R^4 . La mayoría de las preferencias para R^4 son particularmente preferidas y/o particularmente aplicables cuando R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} (que es particularmente preferido).

Preferentemente, cuando R^4 es alcoxi C_1-C_2 -alcoxi C_1-C_3 - o fluoroalcoxi C_1 -alcoxi C_1-C_3 -, R^4 es $R^{4A}O-CH(R^{4B})-CH(R^{4C})-O-$;

25 donde R^{4A} es alquilo C_1-C_2 (en particular metilo) o fluoro C_1 alquilo (por ejemplo, trifluorometilo);

y R^{4B} y R^{4C} son independientemente hidrógeno o metilo, siempre que uno o ambos de R^{4B} y R^{4C} sea hidrógeno.

Preferentemente, R^{4A} es metilo o fluoro C_1 alquilo, más preferentemente metilo.

Preferentemente, ambos R^{4B} y R^{4C} son hidrógeno.

30 Más preferentemente, cuando R^4 es alcoxi C_1-C_2 -alcoxi C_1-C_3 - o fluoroalcoxi C_1 -alcoxi C_1-C_3 - (en particular cuando R^4 es $R^{4A}O-CH(R^{4B})-CH(R^{4C})-O-$), R^4 es $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi, *n*-propoxi, fluoro C_1-C_2 alcoxi (por ejemplo, monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi; o más particularmente fluoro C_1 alquilo-metoxi- como trifluorometil-metoxi- o difluorometil-metoxi-), o $R^{4A}O-CH(R^{4B})-CH(R^{4C})-O-$ (en particular $MeO-CH_2-CH_2-O-$).

35 Preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^4 es metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi, *n*-propoxi, fluoro C_1-C_2 alcoxi (por ejemplo, monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi; o más particularmente fluoro C_1 alquilo-metoxi- como trifluorometil-metoxi- o difluorometil-metoxi-), o $R^{4A}O-CH(R^{4B})-CH(R^{4C})-O-$ (en particular $MeO-CH_2-CH_2-O-$).

40 Alternativa o adicionalmente, preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, etinilo, cloro, metoxi, etoxi, *n*-propoxi, fluoro C_1-C_2 alcoxi (por ejemplo, monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi; o más particularmente fluoro C_1 alquilo-metoxi- como trifluorometil-metoxi- o difluorometil-metoxi-), o $R^{4A}O-CH(R^{4B})-CH(R^{4C})-O-$ (en particular $MeO-CH_2-CH_2-O-$).

Más preferentemente, R^4 no es hidrógeno. Esto se prefiere especialmente cuando R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} (que se prefiere).

5 Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^4 es metilo, etilo, etinilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, *n*-propoxi, fluoro C_{1-2} alcoxi (por ejemplo, monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi; o más particularmente fluoro C_{1-2} alquilo-metoxi- como trifluorometil-metoxi- o difluorometil-metoxi-), o MeO-CH₂-CH₂-O-.

Incluso más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^4 es metilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, fluoro C_{1-2} alquilo-metoxi- (en particular trifluorometil-metoxi- o difluorometil-metoxi-), o MeO-CH₂-CH₂-O-.

10 Aún más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^4 es metilo, cloro o metoxi.

Aún más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^4 es metilo o metoxi.

Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^4 es metoxi.

15 A continuación, las preferencias para R^4 , que son particularmente preferidas y/o particularmente aplicables cuando R^2 es R^{2B} y R^3 es R^{3B} (que es menos preferido). En esta realización, preferentemente, R^4 es hidrógeno, metilo, flúor o cloro, en particular hidrógeno, metilo o flúor. En esta realización, más preferentemente, R^4 es hidrógeno.

También se divulgan compuestos donde:

20 R^1 es metilo, flúor, cloro, bromo, difluorometoxi o trifluorometoxi (o más preferentemente, R^1 es metilo, flúor, cloro o bromo; o Incluso más preferentemente, R^1 es metilo, flúor o cloro); y

tanto (a): R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} ;

o (b): R^2 es R^{2B} y R^3 es R^{3B} ;

y donde:

R^{3A} es hidrógeno o metilo (o más preferentemente, R^{3A} es hidrógeno); y

25 R^{2A} es metilo, $-C\equiv C-R^{2AA}$ (en particular, $-C\equiv C-R^{2AA}$ donde R^{2AA} es hidrógeno), cloro o bromo (o más preferentemente, R^{2A} es metilo o $-C\equiv C-R^{2AA}$ donde R^{2AA} es hidrógeno);

o R^{2A} tiene la subfórmula (a) o (a1) como se define en la presente, por ejemplo, anteriormente (más preferentemente con las preferencias como se definen en la presente, por ejemplo, anteriormente);

30 o R^{2A} tiene la subfórmula (b), (c), (d), (e), (f) o (g) como se define en la presente, por ejemplo, anteriormente (más preferentemente con las preferencias como se definen en la presente, por ejemplo, anteriormente);

(o, incluso más preferentemente, R^{2A} tiene la subfórmula (a), (b), (c) o (g), aún más preferentemente de subfórmula (a), (b) o (c), como se define en la presente, por ejemplo, anteriormente, en particular con las preferencias como se definen en la presente, por ejemplo, anteriormente);

y R^{2B} es hidrógeno o metilo (o más preferentemente, R^{2B} es hidrógeno); y

35 cada R^{3B} tiene la subfórmula (a2) como se define en la presente, por ejemplo, anteriormente (más preferentemente con las preferencias como se define en la presente, por ejemplo, anteriormente);

o R^{3B} tiene la subfórmula (b1) o (c1) como se define en la presente, por ejemplo, anteriormente (más preferentemente con las preferencias como se define en la presente, por ejemplo, anteriormente);

40 (o, incluso más preferentemente, R^{3B} tiene la subfórmula (a2) como se define en la presente, por ejemplo, anteriormente, en particular con las preferencias como se definen en la presente, por ejemplo, anteriormente);

y donde:

cuando R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} (que es particularmente preferido), R^4 es metilo, etilo, etinilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, *n*-propoxi, fluoro C_{1-2} alcoxi (por ejemplo, monofluorometoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi; o más particularmente fluoro C_{1-2} alquilo-metoxi- como trifluorometil-metoxi- o difluorometil-metoxi-), o MeO-CH₂-CH₂-O-;

45 (o, más preferentemente, cuando R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} (que es particularmente preferido), R^4 es metilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, fluoro C_{1-2} alquilo-metoxi- (en particular trifluorometil-metoxi- o difluorometil-metoxi-), o MeO-CH₂-CH₂-O-;

o, incluso más preferentemente, cuando R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} (que es particularmente preferido), R^4 es metilo, cloro o metoxi;

y, cuando R^2 es R^{2B} y R^3 es R^{3B} (que es menos preferido), R^4 es hidrógeno, metilo, flúor o cloro, en particular hidrógeno, metilo o flúor (o más preferentemente, cuando R^2 es R^{2B} y R^3 es R^{3B} , R^4 es hidrógeno).

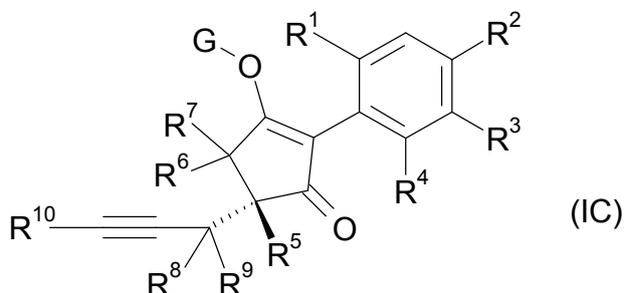
- 5 Tal como se ha mencionado anteriormente, más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} .

Más preferentemente, por ejemplo, en todos los aspectos y/o realizaciones de la invención, todos los R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno.

- 10 En una realización más particularmente preferida de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es cualquiera de (por ejemplo, cualquiera de) los compuestos A1 a A29 o A30 a A41, como se describe y/o ilustra en la presente, ya sea como un compuesto libre (es decir, un compuesto que no se encuentra sustancialmente en forma de sal) y/o (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) presente como su sal agroquímicamente aceptable (p. ej., sal de metal, sulfonio o amonio agrícolamente aceptable) del mismo.
- 15 De forma alternativa, también en una realización más particularmente preferida de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es cualquiera de (por ejemplo, cualquiera de) los compuestos A42 o A45, como se describe y/o ilustra en la presente, presente ya sea como un compuesto libre (es decir, un compuesto que no se encuentra de sustancialmente en forma de sal) y/o (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) presente como su sal agroquímicamente aceptable (p. ej., sal de metal, sulfonio o amonio agrícolamente aceptable) del mismo.

- 20 En otra realización preferida de la invención (que, por ejemplo, puede aplicarse a todos los aspectos y/o realizaciones de la invención), el compuesto de fórmula (I) es cualquiera de (por ejemplo, cualquiera de) los compuestos divulgados en cualquiera de las tablas 1 a 60, como se describe y/o ilustra en la presente, ya sea como un compuesto libre (es decir, un compuesto que no se encuentra de sustancialmente en forma de sal) y/o (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) presente como su sal agroquímicamente aceptable (p. ej., sal de metal, sulfonio o amonio agrícolamente aceptable) del mismo.
- 25

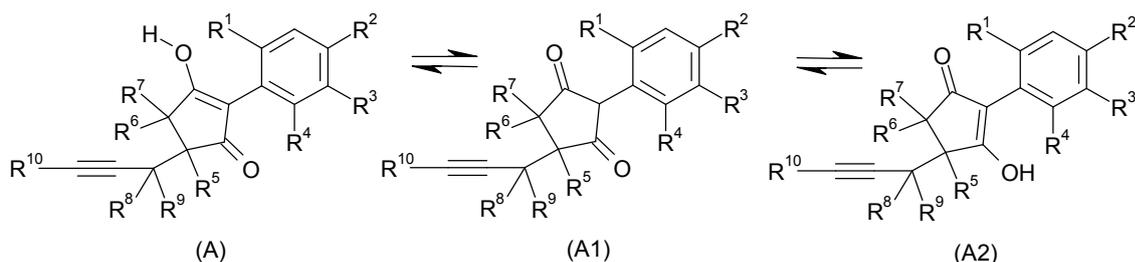
En todas las realizaciones o aspectos de la invención, se prefiere que el compuesto de fórmula (I) sea un compuesto de fórmula (IC):



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} y G son como se define en la presente,

- 30 y donde un 40% o más (en particular, un 45% o más) de la molaridad del compuesto de fórmula (IC) presenta la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R^5 y $-CR^8R^9-C\equiv C-R^{10}$. Por ejemplo, esta definición amplia de la fórmula (IC) incluye compuestos que son sustancialmente racémicos en el átomo de carbono del anillo unido a R^5 y $-CR^8R^9-C\equiv C-R^{10}$, y también incluye compuestos enriquecidos con isómero(s) que presentan la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R^5 y $-CR^8R^9-C\equiv C-R^{10}$.
- 35 Más preferentemente, más de un 50% (aún más preferentemente más de un 70% o más de un 80%, más preferentemente más de un 90% o más de un 95%) de la molaridad del compuesto de fórmula (IC) presenta la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R^5 y $-CR^8R^9-C\equiv C-R^{10}$. Esta definición más preferida de la fórmula (IC) incluye compuestos enriquecidos con isómero(s) que presentan la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R^5 y $-CR^8R^9-C\equiv C-R^{10}$.
- 40 En función de la naturaleza de los sustituyentes, G, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} , los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas isoméricas o tautoméricas.

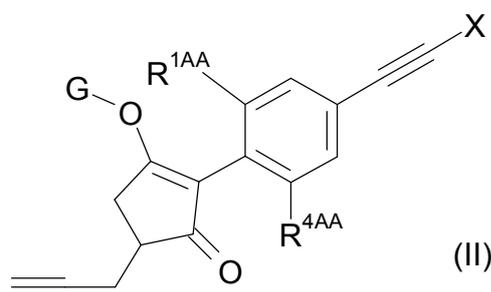
Por ejemplo, cuando G es hidrógeno, los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas tautoméricas (de las fórmulas (A), (A1) y (A2)), como se muestra a continuación:



Asimismo, cuando los sustituyentes contienen enlaces dobles, pueden existir isómeros cis y trans.

La presente invención abarca todos dichos isómeros y/o sus tautómeros y/o mezclas en todas las proporciones. Estos isómeros y/o tautómeros se encuentran dentro del alcance de los compuestos de fórmula (I) reivindicados.

- 5 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un compuesto de fórmula (II):



donde:

X es metilo o cloro;

- 10 R^{1AA} es metoxi, etoxi, fluoroC₁alcoxi (por ejemplo, difluorometoxi o trifluorometoxi), etilo, n-propilo, ciclopropilo o etinilo;

R^{4AA} es hidrógeno, metoxi, etoxi, fluoroC₁alcoxi (por ejemplo, difluorometoxi o trifluorometoxi), o etilo; y

G es hidrógeno, un metal agrícolamente aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable; o G es C(O)-R^{AA} o -C(O)-X^{CC}-R^{BB};

donde X^{CC} es oxígeno o azufre;

- 15 R^{AA} es alquiloC₁-C₁₀, alquenoC₂-C₆, alquinoC₂-C₆, cicloalquiloC₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₆-metilo, alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃; fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; o fenil-metilo, en el que el fenilo está sustituido opcionalmente con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; y

- 20 R^{BB} es alquiloC₁-C₁₀, alquenoC₂-C₅-CH₂-, alquenoC₂-C₄-CH(Me)-, alquino C₂-C₅-CH₂-, alquinoC₂-C₄-CH(Me)-, cicloalquiloC₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₆-metilo-, alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃; fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; o fenil-metilo- en el que el fenilo está opcionalmente sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano;

y donde el compuesto de fórmula (II) está presente opcionalmente como una de sus sales agroquímicamente aceptables (por ejemplo, sal de metal, sulfonio o amonio agrícolamente aceptable) del mismo.

Preferentemente, X es metilo. Esto es firmemente preferido.

- 30 Preferentemente, R^{1AA} es metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, etilo o n-propilo. Más preferentemente, R^{1AA} es metoxi, etilo o n-propilo. Incluso más preferentemente, R^{1AA} es metoxi o etilo. De la forma más preferente, R^{1AA} es metoxi.

Preferentemente, R^{4AA} es hidrógeno, metoxi o etilo. Más preferentemente, R^{4AA} es hidrógeno o metoxi. De la forma más preferente, R^{4AA} es hidrógeno.

Preferentemente, R^{AA} es alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_2 alquilo C_1-C_2 ; o fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxi C_1-C_2 , fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano.

5 Preferentemente, R^{BB} es alquilo C_1-C_6 , alqueno $C_2-C_5-CH_2-$, alquino $C_2-C_5-CH_2-$, cicloalquilo C_3-C_6 ; o fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxi C_1-C_2 , fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano.

Preferentemente, G es hidrógeno, un metal agrícolamente aceptable (por ejemplo, un metal alcalino o metal alcalinotérreo agrícolamente aceptable) o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable. De la forma más preferente, G es hidrógeno.

De forma particularmente preferente, en el compuesto de fórmula (II):

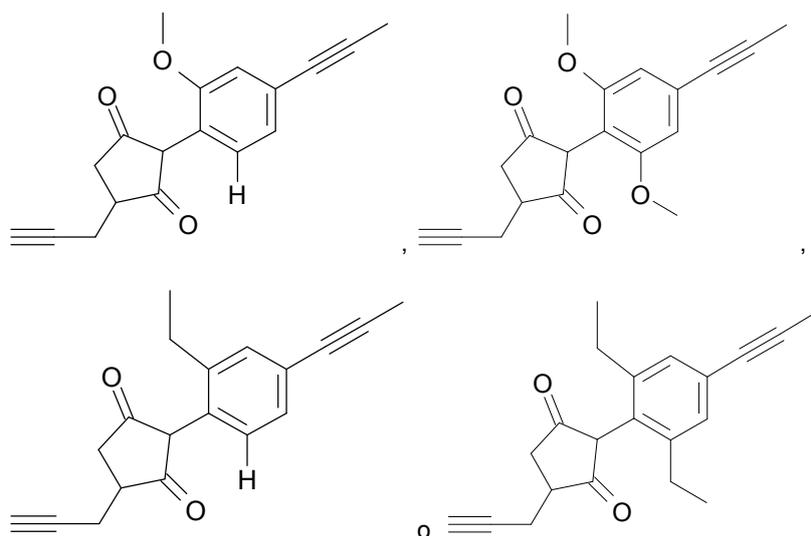
10 X es metilo;

R^{1AA} es metoxi, etilo o n-propilo (más preferentemente, R^{1AA} es metoxi o etilo; o de la forma más preferente metoxi);

R^{4AA} es hidrógeno, metoxi o etilo (más preferentemente, R^{4AA} es hidrógeno o metoxi; o de la forma más preferente hidrógeno); y

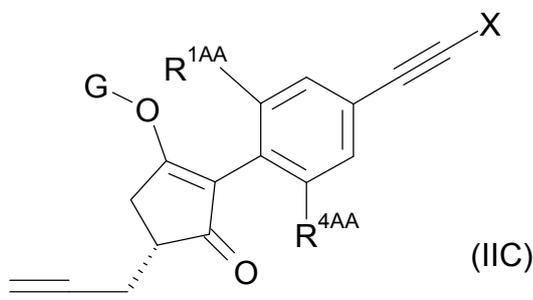
15 G es hidrógeno, un metal agrícolamente aceptable, o un grupo sulfonio o amonio agrícolamente aceptable (de la forma más preferente, G es hidrógeno).

De forma particularmente preferente, el compuesto de fórmula (II) es uno de los siguientes compuestos:



20 en cada caso presentes opcionalmente como una de sus sales agroquímicamente aceptables (por ejemplo, sal de metal, sulfonio o amonio agrícolamente aceptable) del mismo.

Preferentemente, el compuesto de fórmula (II) es un compuesto de fórmula (IIC):



donde, X, R^{1AA} , R^{4AA} y G son tal como se definen en la presente,

25 y donde un 40% o más (en particular, un 45% o más, preferentemente más de un 50%, más preferentemente más de un 70% o más de un 90%) en molaridad del compuesto de fórmula (IIC) tiene la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a $-CH_2-C\equiv C-H$.

Un aspecto adicional de la invención proporciona una composición herbicida que comprende:

- (i) un compuesto de fórmula (II) tal como se define en la presente, y
- (ii) un vehículo, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable; y
- (iii) opcionalmente uno o más herbicidas adicionales y/u opcionalmente un protector.

5 Un aspecto adicional de la invención proporciona un método para controlar malezas monocotiledóneas gramíneas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar (por ejemplo, después de la emergencia) un compuesto de fórmula (II), tal como se define en la presente, o una composición herbicida que comprende un compuesto de este tipo (por ejemplo, tal como se define en la presente), a las malezas y/o a las plantas y/o su locus. En este aspecto, preferentemente, los cultivos de plantas útiles comprenden trigo, cebada, centeno, triticale, caña de azúcar, soja, cacahuete, cultivos de legumbres, algodón, colza, girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha forrajera, patata
10 y/o verduras dicotiledóneas. En este aspecto, preferentemente, las malezas monocotiledóneas gramíneas comprenden (por ejemplo, son) las malezas monocotiledóneas gramíneas particulares o preferidas tal como se definen en la presente, por ejemplo, para los compuestos de fórmula (I).

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

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

Un compuesto de fórmula I, donde G es:

20 $-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$, $-C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$, $-CH_2-X^f-R^h$; o fenil- CH_2- o fenil- CH (alquilo C_{1-2}) (en cada uno de los cuales el fenilo se encuentra opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-2} , fluoro C_1 alquilo, alcoxi C_{1-2} , fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro), o heteroaril- CH_2- o heteroaril- CH (alquilo C_{1-2}) (en cada uno de los cuales el heteroarilo se encuentra opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-2} , fluoro C_1 alquilo, alcoxi C_{1-2} , fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro), o fenil- $C(O)-CH_2-$ (donde el fenilo se encuentra opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_{1-2} , fluoro C_1 alquilo, alcoxi C_{1-2} , fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro, bromo, ciano o nitro); o alcoxi $C_{1-6}-C(O)-CH_2-$, alquilo $C_{1-6}-C(O)-CH_2-$, alcoxi $C_{1-6}-C(O)-CH=CH-$, alqueno $C_2-C_7-1-il-CH_2-$, alqueno $C_2-C_7-1-il-CH$ (alquilo C_{1-2})-, fluoro C_2-C_4 alqueno-1-il- CH_2- , alquino $C_2-C_7-1-il-CH_2-$, o alquino $C_2-C_7-1-il-CH$ (alquilo C_{1-2});

puede prepararse mediante el tratamiento del compuesto de fórmula (A), que es un compuesto de fórmula I donde G es H,

30 (a) con un reactivo G1-Z, donde G1-Z es un agente alquilante (donde G1 es un grupo orgánico de conformidad con G dentro del compuesto de fórmula (I) y que se encuentra unido por un átomo de carbono que no es carbonilo ni tiocarbonilo) como un haluro orgánico (donde Z = halógeno como cloro, bromo o yodo); donde el haluro orgánico (por ejemplo, cloro) puede típicamente ser un haluro de alquilo sustituido (por ejemplo, cloruro) como un clorometil alquil éter $Cl-CH_2-X^f-R^h$ donde X^f es oxígeno, un clorometil alquil sulfuro $Cl-CH_2-X^f-R^h$ donde X^f es azufre, un haluro de bencilo adecuado opcionalmente sustituido (por ejemplo, cloruro) como $Cl-CH_2$ [fenilo opcionalmente sustituido], [fenilo opcionalmente sustituido]- $C(O)-CH_2$ [halógeno, por ejemplo, Cl], alcoxi $C_{1-6}-C(O)-CH_2$ [halógeno, por ejemplo, Cl], alcoxi $C_{1-6}-C(O)-CH=CH$ [halógeno, por ejemplo, Cl], un haluro de alqueno o alquino adecuado (por ejemplo, cloruro) como alqueno $C_2-C_7-1-il-CH_2$ [halógeno, por ejemplo, Cl] o alquino $C_2-C_7-1-il-CH_2$ [halógeno, por ejemplo, Cl] u otro haluro orgánico adecuado para preparar un grupo G unido a (carbono que no sea carbonilo, tiocarbonilo) (o G1); o

45 (b) [por ejemplo, para preparar grupos G unidos a carbonilo-carbono o a tiocarbonilo-carbono] con un agente acilante como ácido carboxílico, $HO-C(X^a)R^a$, donde X^a es oxígeno, un cloruro ácido, $Cl-C(X^a)R^a$, donde X^a es oxígeno o un anhídrido ácido, $[R^aC(X^a)]_2O$, donde X^a es oxígeno, o un isocianato, $R^cN=C=O$, o un cloruro de carbamoilo, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (donde X^d es oxígeno y con la condición de que ni R^c ni R^d sean hidrógeno) o un cloruro de tiocarbamoilo $Cl-(X^d)-N(R^c)-R^d$ (donde X^d es azufre y con la condición de que ni R^c ni R^d sean hidrógeno), o un cloroformato, $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (donde X^b y X^c son oxígeno) o un clorotioformato $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (donde X^b es oxígeno y X^c es azufre) o un cloroditioformato $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (donde X^b y X^c son azufre) o un isotiocianato, $R^cN=C=S$; o

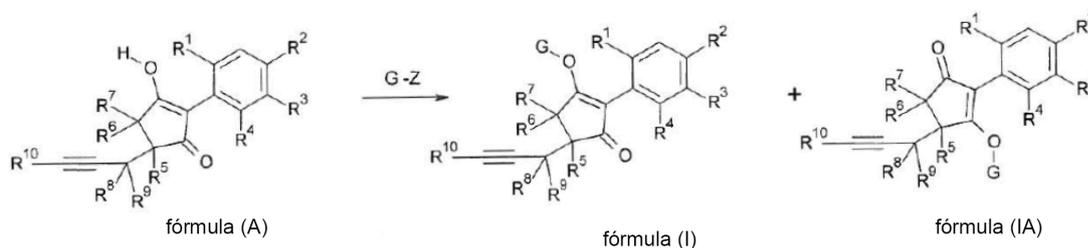
(c) mediante tratamiento secuencial con disulfuro de carbono y un agente alquilante; o

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

(e) con un agente sulfonante como cloruro de sulfonilo $Cl-SO_2-R^e$, preferentemente en presencia de al menos un equivalente de base.

Donde los sustituyentes R^6 y R^7 no son iguales a los sustituyentes R^5 y $-CR^8R^9-C\equiv C-R^{10}$, las reacciones descritas anteriormente pueden producir, además de un compuesto de fórmula (I), un segundo compuesto de fórmula (IA).

La presente invención abarca un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (IA), junto con mezclas de estos compuestos en cualquier proporción.



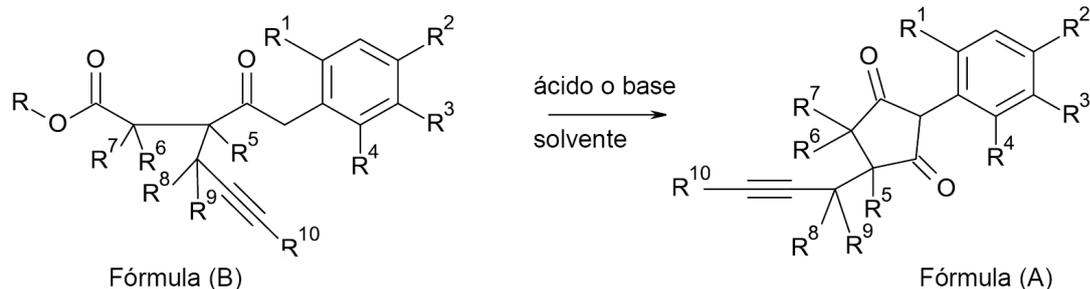
5 La O-alkilación de 1,3-dionas cíclicas es conocida; los métodos adecuados se describen, por ejemplo, en T. Wheeler, US4436666. Los procedimientos alternativos fueron informados por M. Pizzorno y S. Albonico, *Chem. Ind. (London)*, (1972), 425-426; H. Born *et al.*, *J. Chem. Soc.*, (1953), 1779-1782; 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; y/o P. K. Zubaidha *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2004), 45, 7187-7188.

10 La O-acilación de 1,3-dionas cíclicas puede realizarse, por ejemplo, mediante procedimientos similares a los descritos, por ejemplo, por R. Haines, US4175135 y por T. Wheeler, US4422870, US4659372 y US4436666. Típicamente, las dionas de fórmula (A) pueden tratarse con un agente 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, como un carbonato o hidróxido de metal alcalino o un hidruro metálico o una base orgánica como una amina terciaria o un alcóxido metálico. Los ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio o hidruro de sodio y las bases orgánicas adecuadas incluyen trialkilaminas, como trimetilamina o trietilamina, piridinas u otras bases de aminas como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Las bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan para ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres como tetrahidrofurano o 1,2-dimetoxietano o disolventes halogenados como diclorometano o cloroformo. Ciertas bases, como piridina o trietilamina, pueden emplearse exitosamente como base y disolvente. Para los casos donde el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación se efectúa preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento conocido como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida o *N,N'*-carbodiimidazol y opcionalmente en presencia de una base como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado como tetrahidrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Los 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/o K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127(24), 8872-8888.

15 La fosforilación de 1,3-dionas cíclicas puede efectuarse, por ejemplo, mediante el uso de haluro de fosforilo o haluro de tiofosforilo y una base, por ejemplo, mediante procedimientos análogos a los descritos por L. Hodakowski, US4409153.

20 La sulfonilación de un compuesto de fórmula (A) puede lograrse, por ejemplo, mediante el uso de un haluro de alquil o aril sulfonilo, 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.

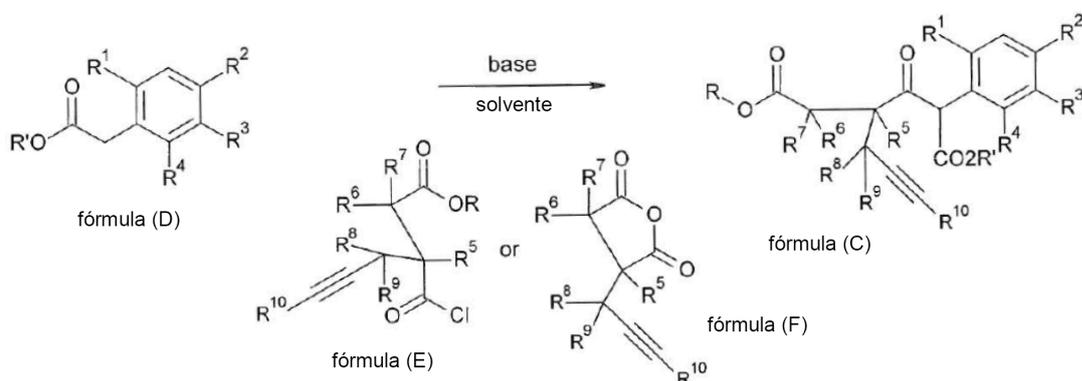
25 El compuesto de fórmula (A) puede prepararse mediante ciclización de un compuesto de fórmula (B), preferentemente en presencia de un ácido o base, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, mediante métodos análogos a los descritos por T. Wheeler, US4209532. Los compuestos de fórmula (B) han sido diseñados particularmente como intermediarios en la síntesis de los compuestos de fórmula I. Los compuestos de fórmula (B) donde R es hidrógeno o alquilo_{C-1-C4} (especialmente metilo, etilo y terc-butilo) pueden ciclizarse en condiciones ácidas, preferentemente en presencia de un ácido fuerte como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado como ácido acético, tolueno o diclorometano. El compuesto de fórmula (B) donde R es alquilo (preferentemente metilo o etilo) también puede ciclizarse en condiciones básicas en presencia de al menos un equivalente de una base fuerte en un disolvente como tetrahidrofurano, tolueno, dimetilsulfóxido o *N,N*-dimetilformamida. Las bases adecuadas incluyen terc-butóxido de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida de sodio o hidruro de sodio. El compuesto de fórmula (B), donde R es alquilo, puede producirse a partir de un compuesto de fórmula (B), donde R es H, mediante esterificación en condiciones conocidas, por ejemplo, mediante tratamiento con un alcohol, R-OH, en presencia de un catalizador ácido.



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



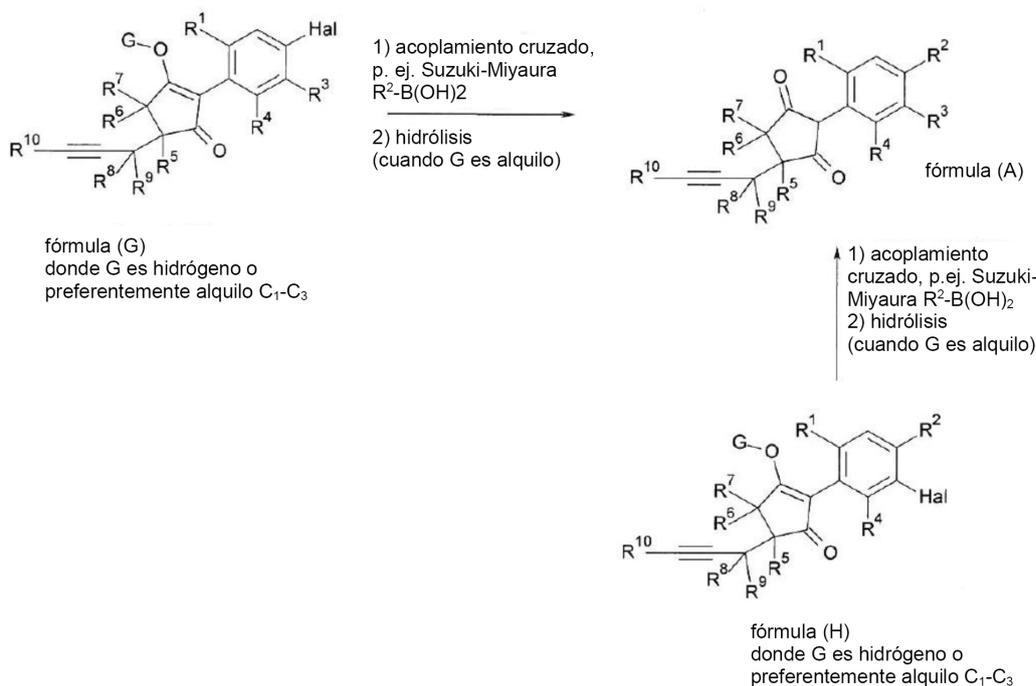
10 El compuesto de fórmula (C) donde R' es como se describe anteriormente y R es un alquilo puede prepararse mediante el tratamiento de un compuesto de fórmula (D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de fórmula (E) donde R es alquilo en condiciones básicas. Las bases adecuadas incluyen terc-butóxido de potasio, bis(trimetil-silil)amida de sodio y diisopropilamida de litio y la reacción se lleva a cabo preferentemente en un disolvente adecuado, como tetrahidrofurano o tolueno, a una temperatura entre -78 °C y 30 °C. En condiciones similares el compuesto de fórmula (C), donde R es H, también puede prepararse a partir de un anhídrido adecuado de fórmula (F) y un compuesto de fórmula (D).



20 Los compuestos de fórmula (E) y fórmula (F) son conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos mediante el uso de métodos conocidos. El compuesto de fórmula (D) puede prepararse a partir de reactivos conocidos mediante el uso de métodos conocidos, véase por ejemplo los métodos descritos en WO08/071405, WO08/110308, WO08/145336, WO09/019015 y WO09/074314.

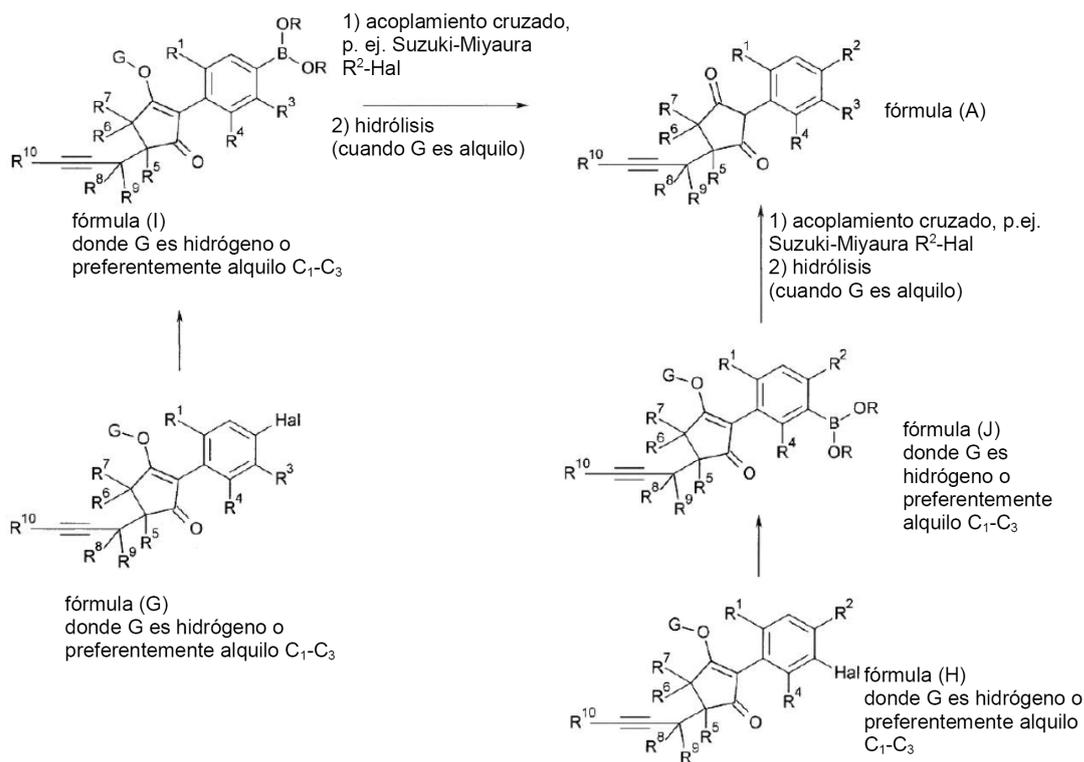
25 En un enfoque adicional, el compuesto de fórmula (A), en particular donde R² es fenilo opcionalmente sustituido; o heteroarilo opcionalmente sustituido, puede prepararse directamente a partir de un compuesto de fórmula (G), donde G es hidrógeno o preferentemente alquiloC₁-C₃, en condiciones de acoplamiento cruzado estándar como acoplamiento de Suzuki-Miyaura. De forma similar, el compuesto de fórmula (A), en particular donde R³ es fenilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, puede prepararse directamente a partir de un

compuesto de fórmula (H) en condiciones de acoplamiento cruzado estándar como acoplamiento de Suzuki-Miyaura. Las condiciones adecuadas para efectuar el acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura de un haluro de arilo de fórmula (G) o fórmula (H) con un ácido aril- o heteroarilborónico de fórmula $R^2-B(OH)_2$, o su sal o éster adecuado, son conocidos en la bibliografía (véase, por ejemplo, K. Billingsley y S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, (2007), 129, 3358-3366; H. Stefani, R. Cella y A. Vieira, *Tetrahedron*, (2007), 63, 3623-3658; N. Kudo, M. Perseghini y G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2006), 45, 1282-1284; A. Roglans, A. Pla-Quintana y M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.*, (2006), 106, 4622-4643; J-H Li, Q-M Zhu e Y-X Xie, *Tetrahedron* (2006), 10888-10895; S. Nolan *et al.*, *J. Org. Chem.*, (2006), 71, 685-692; M. Lysén y K. Köhler, *Synthesis*, (2006), 4, 692-698; K. Anderson y S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2005), 44, 6173-6177; Y. Wang y D. Sauer, *Org. Lett.*, (2004), 6 (16), 2793-2796; I. Kondolff, H. Doucet y M. Santelli, *Tetrahedron*, (2004), 60, 3813-3818; F. Bellina, A. Carpita y R. Rossi, *Synthesis* (2004), 15, 2419-2440; H. Stefani, G. Molander, C-S Yun, M. Ribagorda y B. Biolatto, *J. Org. Chem.*, (2003), 68, 5534-5539; A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 653, 83; G. Molander y C-S Yun, *Tetrahedron*, (2002), 58, 1465-1470; G. Zou, Y. K. Reddy y J. Falck, *Tetrahedron Lett.*, (2001), 42, 4213-7215; S. Darses, G. Michaud and J-P. Genêt, *Eur. J. Org. Chem.*, (1999), 1877-1883; M. Beavers *et al.*, WO2005/012243; *J. Org. Chem.* (1994), 59, 6095-6097; A. Collier y G. Wagner, *Synthetic Communications*, (2006), 36; 3713-3721).

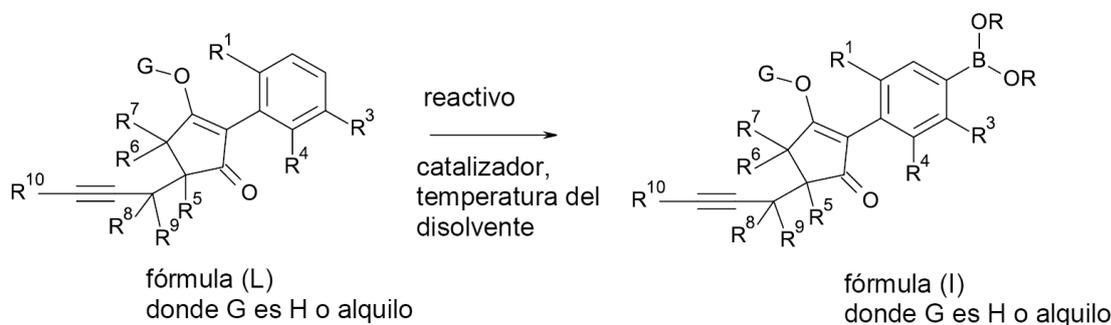


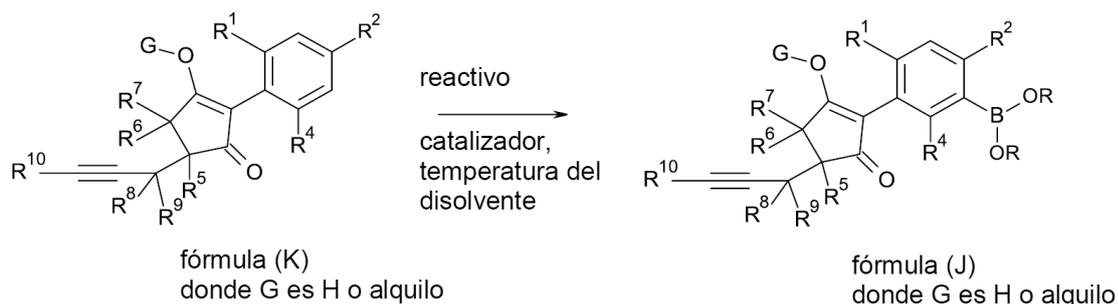
Los compuestos de fórmula (G) (donde G es hidrógeno) y fórmula (H) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse a través de métodos análogos a los descritos para la preparación de los compuestos de fórmula (A) a partir de los compuestos de fórmula (B), comenzando con precursores acíclicos sustituidos adecuadamente.

En un enfoque alternativo los compuestos de fórmula (A) pueden prepararse a partir de los compuestos de fórmula (I) o compuestos de fórmula (J) en condiciones similares. Los compuestos de fórmula (I) y (J) pueden derivarse de los compuestos de fórmula (G) y los compuestos de fórmula (H) respectivamente. Los compuestos de fórmula (G) y fórmula (H) pueden convertirse en compuestos de fórmula (I) y fórmula (J) mediante el uso de química de borilación catalizada por metales de transición (véase, 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).



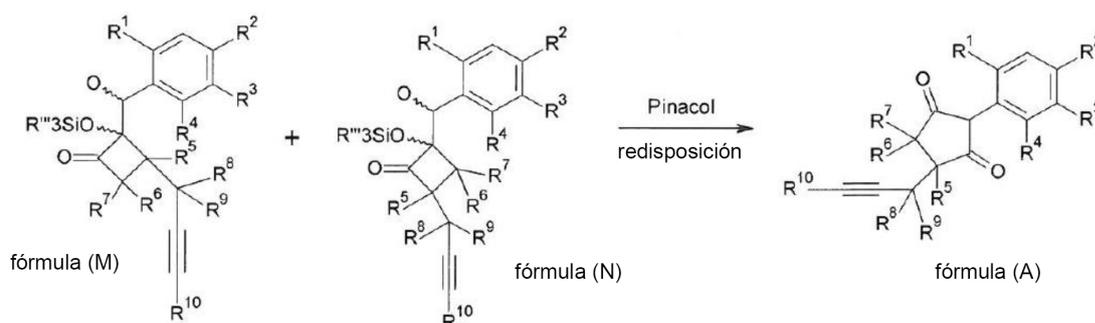
De forma alternativa, el compuesto de fórmula (I) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (L) mediante borilación de C-H con un agente de borilación adecuado, un sistema de catalizador adecuado, en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. De forma similar, el compuesto de fórmula (J) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (K) mediante borilación de C-H con un agente de borilación adecuado, un sistema de catalizador adecuado, en un disolvente adecuado a una temperatura adecuada. Los catalizadores adecuados incluyen dímero de 1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) en combinación con 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridilo, los agentes de borilación adecuados incluyen bis(pinacolato)diboro o pinacol borano y los disolventes adecuados incluyen hexano, octano, tetrahidrofurano y metil *tert*-butil éter. En la bibliografía se conocen ejemplos similares (véase por ejemplo, J. F. Hartwig, *Chemical Society Reviews* (2011), 40(4), 1992-2002 y T. Ishiyama, N. Miyaura, *Pure and Applied Chemistry* (2006), 78(7), 1369-1375). Las condiciones preferidas incluyen tratar el compuesto de fórmula (L) o (K) con un 0.05 a un 10% de dímero de 1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) (con respecto a un compuesto de fórmula (L) o (K)), un 0.05 a un 10% de 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridil (con respecto a un compuesto de fórmula (L) o (K)), y de 1 a 2 equivalentes de bis(pinacolato)diboro (con respecto a un compuesto de fórmula (L) o (K)) en metil *tert*-butil éter a una temperatura entre 50°C y 150°C, opcionalmente bajo irradiación de microondas, como se describe en P. Harrisson, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, *Organic Letters* (2009), 11(16), 3586-3589.



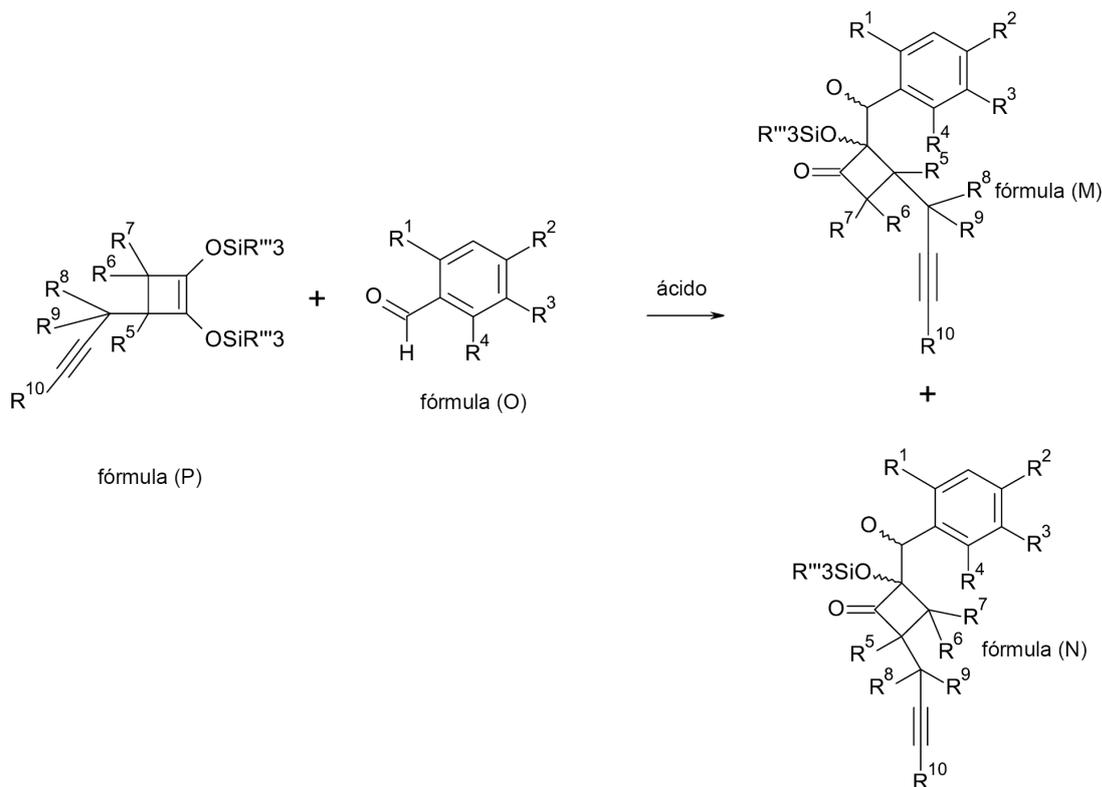


Los compuestos de fórmula (L) y fórmula (K), donde G es hidrógeno, pueden prepararse a través de métodos análogos a los descritos para la preparación de los compuestos de fórmula (A) a partir de los compuestos de fórmula (B), comenzando con precursores acíclicos sustituidos adecuadamente.

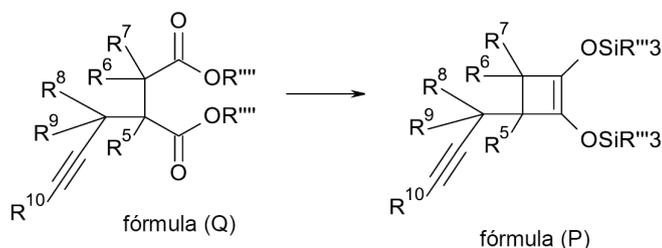
- 5 Asimismo, el compuesto de fórmula (A) puede prepararse mediante redistribución de Pinacol de un compuesto de fórmula (M) o un compuesto de fórmula (N), donde R''' es alquiloC₁-C₄ (preferentemente metilo), en condiciones prácticas o ácidas de Lewis (véase, por ejemplo, Eberhardt, U. *et al.* Chem. Ber. (1983), 116(1), 119-35 y Wheeler, T. N. US4283348). Las condiciones preferidas incluyen la reacción de un compuesto de fórmula (M) o (N) con ácido trifluoroacético a temperatura ambiente.



- 10 El compuesto de fórmula (M) y el compuesto de fórmula (N), donde R''' es alquiloC₁-C₄ (preferentemente metilo), pueden prepararse mediante el tratamiento del compuesto de fórmula (P) con un aldehído de fórmula (O) en presencia de un ácido como trifluoruro de boro, cloruro de titanio o yoduro de magnesio, opcionalmente en un disolvente adecuado como diclorometano a una temperatura entre -80 °C y 30 °C (véase, 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). El compuesto de fórmula (O) es conocido o puede prepararse a partir de reactivos conocidos mediante el uso de métodos conocidos.
- 15



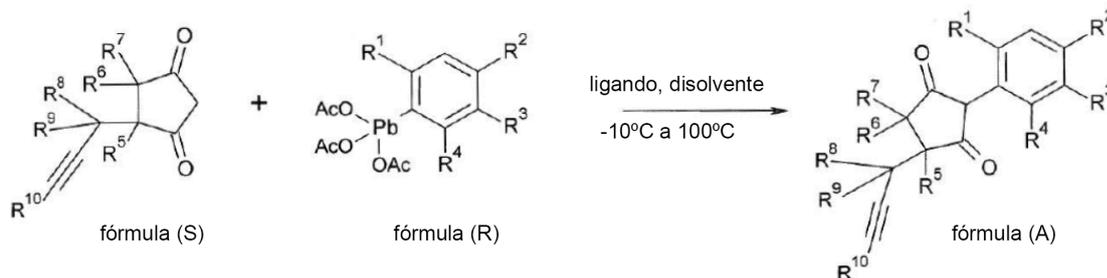
- Los compuestos de fórmula (P), donde R''' es alquilo_{C1-C4}, preferentemente metilo, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (Q), donde R''' es un grupo alquilo, preferentemente metilo, en presencia de cloro trialquilo_{C1-C4} sililo y un metal, preferentemente sodio, en un disolvente adecuado como tolueno o éter dietílico a una temperatura entre 20 °C y 150 °C (véase, 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 (Q) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos mediante el uso de métodos conocidos.

- 10 El compuesto de fórmula (G) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (H) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante química análoga a la redistribución de Pinacol, comenzando con un benzaldehído funcionalizado adecuadamente. De forma similar, el compuesto de fórmula (L) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (K) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante química análoga a la redistribución de Pinacol, comenzando con un benzaldehído funcionalizado adecuadamente.
- 15 En un enfoque adicional, el compuesto de fórmula (A) puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de fórmula (S) con un tricarboxilato de aril plomo, en presencia de un ligando adecuado y en un disolvente adecuado. En la bibliografía se describen reacciones similares (véase, por ejemplo, M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405; J. Pinhey, B. Rowe, *Aust. J. Chem.*, (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1990), 3, 715-20). Preferentemente, el tricarboxilato de aril plomo es un triacetato de aril plomo de fórmula (R).
- 20 Preferentemente el ligando es un nitrógeno que contiene heterociclo como *N,N*-dimetilaminopiridina, 1,10-fenantrolina piridina, biperidina o imidazol y preferentemente se utilizan de uno a diez equivalentes de ligando con respecto a un compuesto de fórmula (S). Más preferentemente, el ligando es *N,N*-dimetilaminopiridina. El disolvente es preferentemente cloroformo, diclorometano o tolueno, más preferentemente cloroformo o una mezcla de cloroformo y tolueno. Preferentemente la reacción se lleva a cabo a una temperatura de -10°C a 100°C, más

preferentemente a 40 a 90°C).

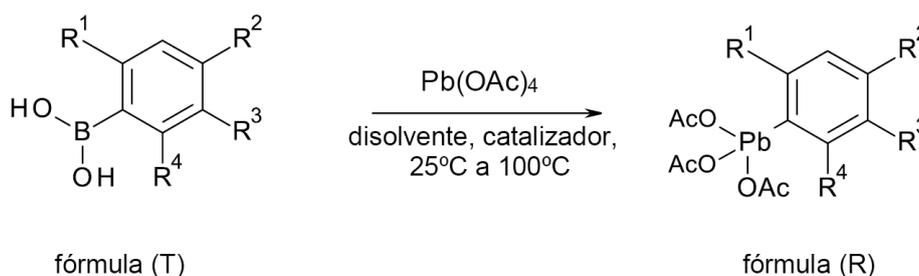


Los compuestos de fórmula (S) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de reactivos conocidos mediante el uso de métodos conocidos. Véase, por ejemplo, M. Gulias, J. R. Rodriguez, L. Castedo J. L. Mascarenas, *Org. Lett.*, Vol. 5, No. 11, 2003.

5

El compuesto de fórmula (R) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (T) mediante el tratamiento con tetraacetato de plomo en un disolvente adecuado, por ejemplo, cloroformo, a 25°C a 100°C (preferentemente de 25 a 50°C) y opcionalmente en presencia de un catalizador como diacetato de mercurio, de conformidad con los procedimientos descritos en la bibliografía (véase, por ejemplo, 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).

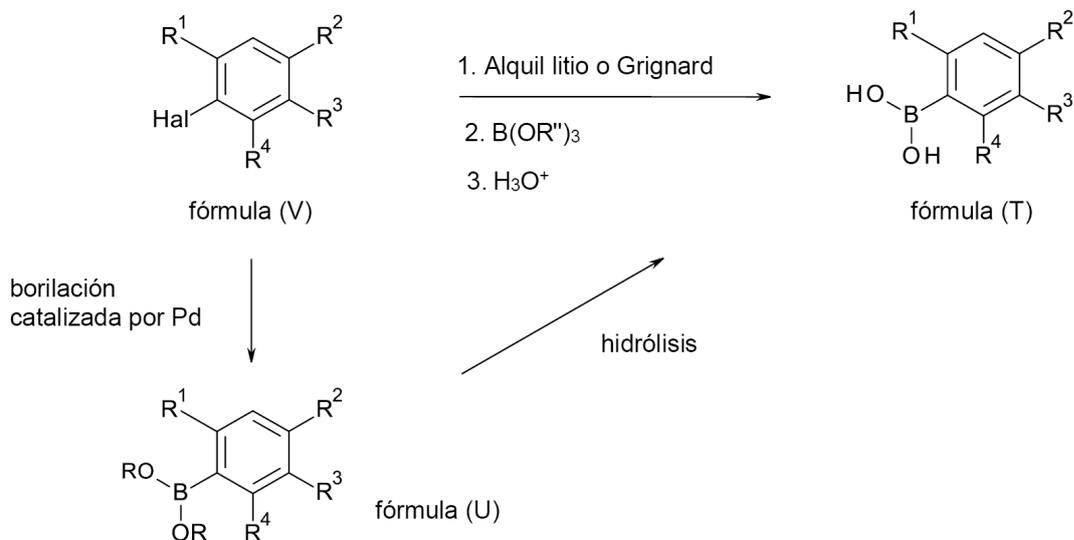
10



El ácido aril borónico de fórmula (T) puede prepararse a partir de un haluro de arilo de fórmula (V) mediante métodos conocidos (véase, 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). Por tanto, el haluro de arilo de fórmula (V) puede tratarse con un alquil litio o Grignard a temperatura baja, y el reactivo de aril magnesio o aril litio obtenido se deja reaccionar con un trialquil borato, $\text{B(OR}''\text{)}_3$, preferentemente trimetilborato, para proporcionar un aril dialquilboronato de fórmula (U) que puede hidrolizarse al ácido borónico deseado de fórmula (T) en condiciones ácidas. De forma alternativa, la misma transformación global del compuesto (U) en el compuesto (T) puede lograrse mediante la reacción de borilación catalizada por paladio en etapas en condiciones conocidas mediante el uso de reactivos conocidos (véase, 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), seguida por hidrólisis del éster de boronato intermedio.

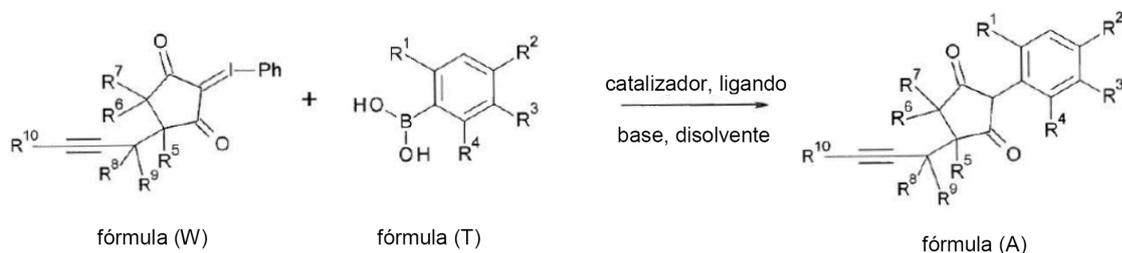
15

20



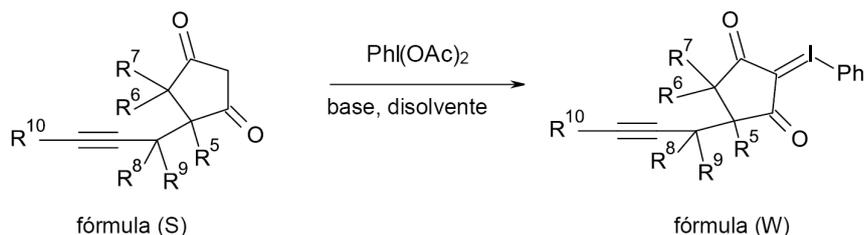
El compuesto de fórmula (G) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (H) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga al aril plomo, comenzando con un tricarboxilato de aril plomo funcionalizado adecuadamente. De forma similar, el compuesto de fórmula (L) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (K) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga al aril plomo, comenzando con un tricarboxilato de aril plomo funcionalizado adecuadamente.

En un enfoque alternativo, el compuesto de fórmula (A) puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de fórmula (W) con un ácido arilborónico de fórmula (T) 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.



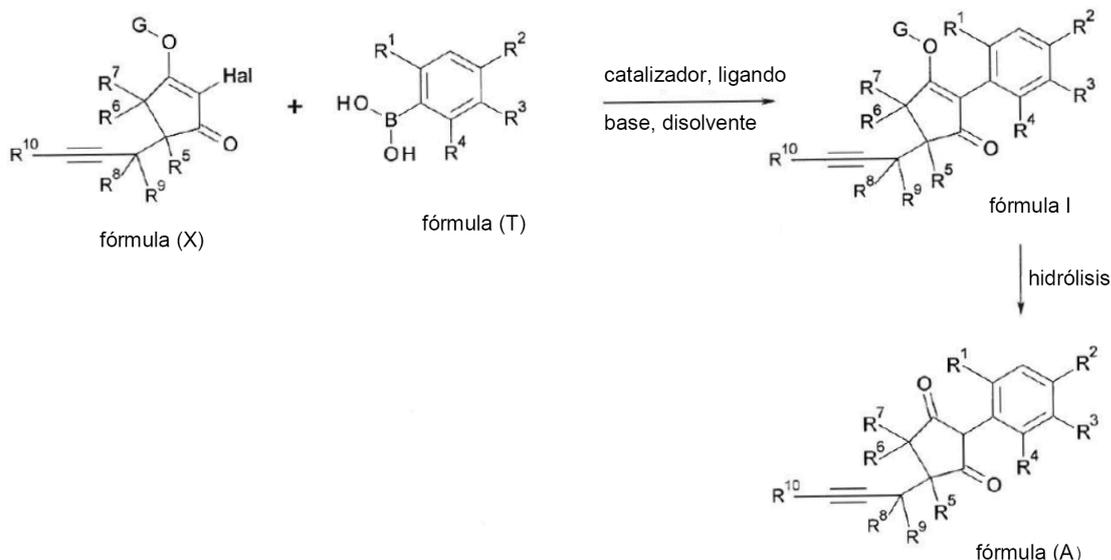
Los catalizadores de paladio adecuados incluyen, por ejemplo, dihaluro de paladio(II), acetato de paladio(II) y sulfato de paladio(II) y es preferentemente acetato de paladio(II). Los ligandos adecuados incluyen trifenilfosfina, triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclohexilfosfina-2',6'-dimetoxibifenilo, 2-diciclohexilfosfina-2',4',6'-triisopropil-bifenilo, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno y 1,2-bis(difenilfosfino)etano. La reacción también puede llevarse a cabo en presencia de otros aditivos, como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. Las bases adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos, especialmente hidróxido de litio. Un disolvente adecuado es 1,2-dimetoxietano acuoso.

El compuesto de fórmula (W) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (S) mediante tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente como un (diacetoxi)yodobenceno o yodosilbenceno y una base como carbonato de sodio acuoso, hidróxido de litio o hidróxido de sodio en un disolvente como agua o un alcohol acuoso como etanol acuoso de conformidad 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:

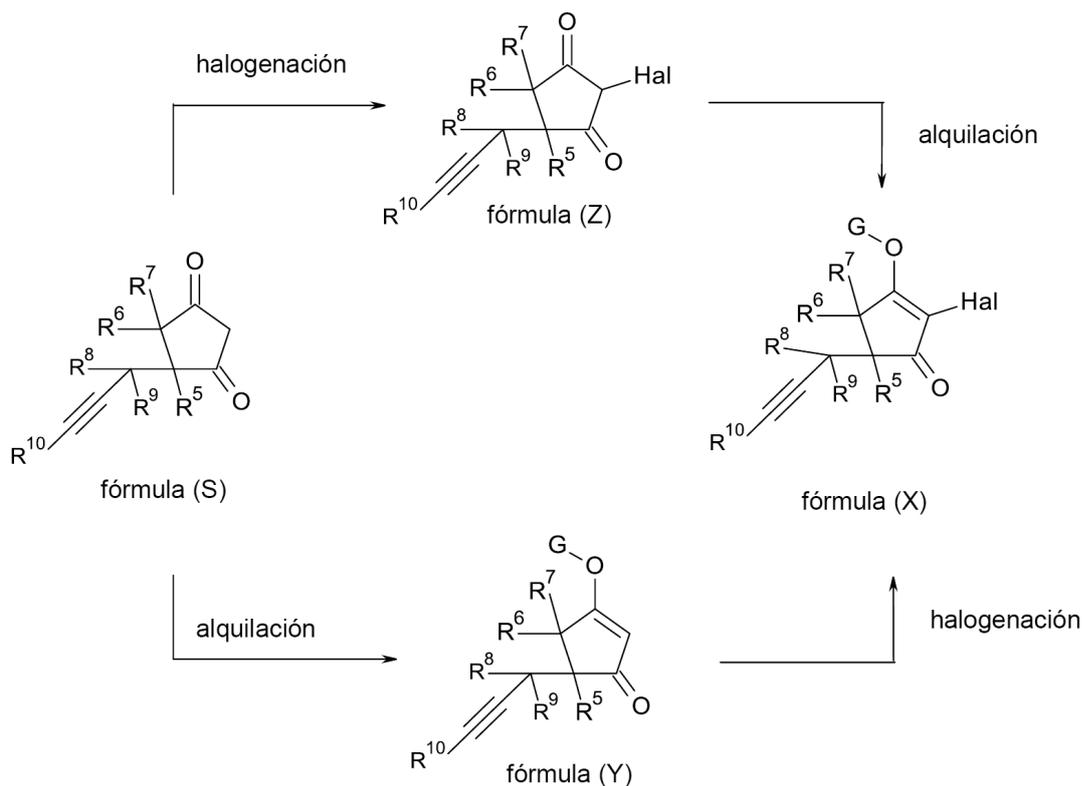


El compuesto de fórmula (G) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (H) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga al ilidio de yodonio, comenzando con un ácido aril borónico funcionalizado adecuadamente. De forma similar, el compuesto de fórmula (L) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (K) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga al ilidio de yodonio, comenzando con un ácido aril borónico funcionalizado adecuadamente.

En un enfoque adicional, el compuesto de fórmula I (donde G es preferentemente alquilo_{C₁₋₄}) puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de fórmula (X) (donde G es preferentemente metilo o etilo y Hal es un halógeno, preferentemente bromo o yodo), con un ácido arilborónico de fórmula (T) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, por ejemplo acetato de paladio (II) al 0.001 a 50% con respecto al compuesto (X), una base, por ejemplo, de 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (X), preferentemente en presencia de un ligando adecuado, por ejemplo, (2-diciclohexilfosfino)-2',6'-dimetoxibifenil al 0.001 a 50% con respecto al compuesto (X) y en un disolvente adecuado, por ejemplo, tolueno, preferentemente entre 25°C y 200°C. En la bibliografía se conocen acoplamientos similares (véase, por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990). El compuesto de fórmula I puede convertirse en un compuesto de fórmula (A) mediante hidrólisis en condiciones conocidas.

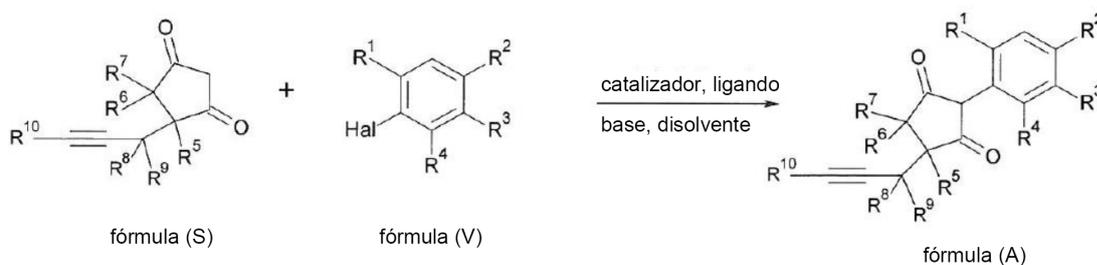


El compuesto de fórmula (X) puede prepararse mediante halogenación de un compuesto de fórmula (S), seguido por la reacción del haluro resultante de fórmula (Z) con un haluro de alquilo_{C₁₋₄} o tri-C₁₋₄-alquilortofornato en condiciones conocidas, por ejemplo mediante los procedimientos de R. Shepherd 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). De forma alternativa, el compuesto de fórmula (X) puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de fórmula (S) con un haluro de alquilo_{C₁₋₄} o un tri-C₁₋₄-alquilortofornato y la halogenación del enol éter de fórmula (Y) en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).



El compuesto de fórmula (G) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (H) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga a Suzuki-Miyaura, comenzando con un ácido aril borónico funcionalizado adecuadamente. De forma similar, el compuesto de fórmula (L) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (K) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga a Suzuki-Miyaura, comenzando con un ácido aril borónico funcionalizado adecuadamente.

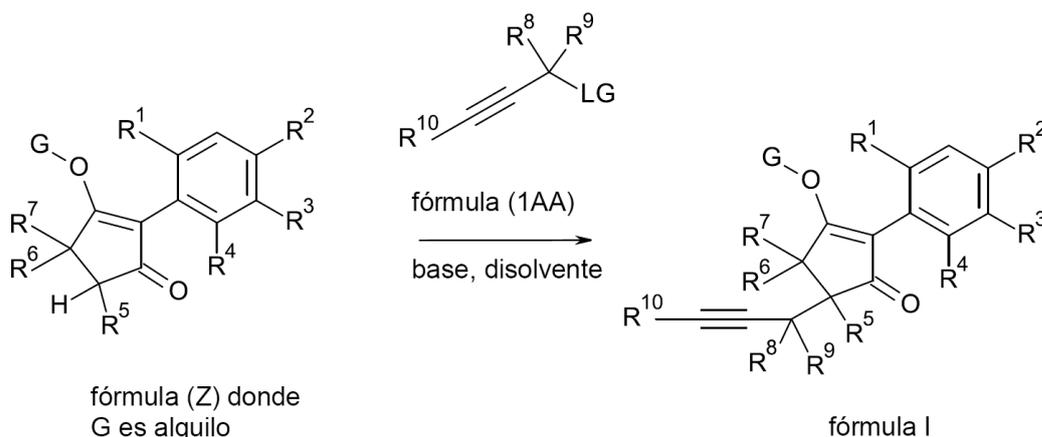
En un enfoque adicional, el compuesto de fórmula (A) puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de fórmula (S) con un compuesto de fórmula (V) en presencia de un catalizador de paladio adecuado, por ejemplo, acetato de paladio(II) al 0.001 a 50% con respecto al compuesto (S) y una base, como por ejemplo, de 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (S), preferentemente en presencia de un ligando adecuado, por ejemplo, (2-diciclohexilfosfino)-2',4',6'-trisisopropilbifenilo al 0.001 a 50% con respecto al compuesto (S) y en un disolvente adecuado, por ejemplo, dioxano, preferentemente entre 25°C y 200°C y opcionalmente bajo calentamiento de microondas. En la bibliografía se conocen acoplamientos similares (véase, por ejemplo, S. Buchwald *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122, 1360-1370; B. Hong *et al.* WO 2005/000233). De forma alternativa, el compuesto de fórmula (A) puede prepararse mediante la reacción del compuesto de fórmula (S) con un compuesto de fórmula (V) en presencia de un catalizador de cobre adecuado (por ejemplo, yoduro de cobre(I) al 0.001 a 50% con respecto al compuesto (S), una base, por ejemplo, de 1 a 10 equivalentes de carbonato de cesio con respecto al compuesto (S), preferentemente en presencia de un ligando adecuado, por ejemplo, L-prolina al 0.001 a 50% con respecto al compuesto (S) y en un disolvente adecuado, por ejemplo, dimetilsulfóxido, preferentemente entre 25°C y 200°C. En la literatura se conocen acoplamientos similares (véase, por ejemplo, Y. Jiang *et al.*, *Synlett*, (2005), 18, 2731-2734, y X. Xie *et al.*, *Organic Letters* (2005), 7(21), 4693-4695).



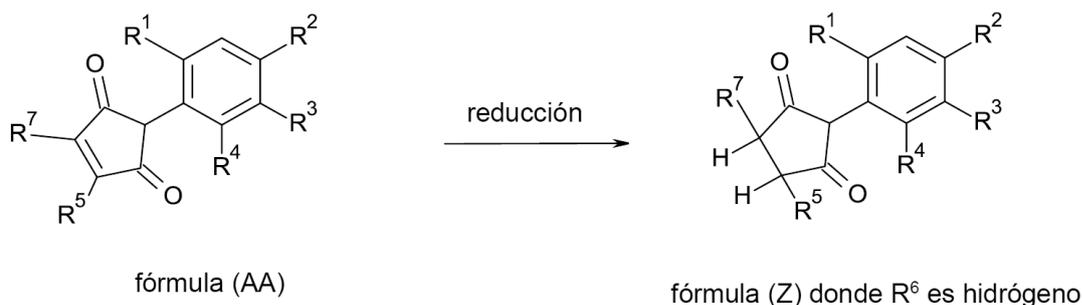
El compuesto de fórmula (G) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (H) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga a la arilación catalizada por paladio, comenzando con un haluro de arilo funcionalizado adecuadamente (o pseudohaluro como triflato, mesilato o tosilato). De forma similar, el

compuesto de fórmula (L) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (K) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga a la arilación catalizada por paladio, comenzando con un haluro de arilo funcionalizado adecuadamente (o pseudohaluro como triflato, mesilato o tosilato).

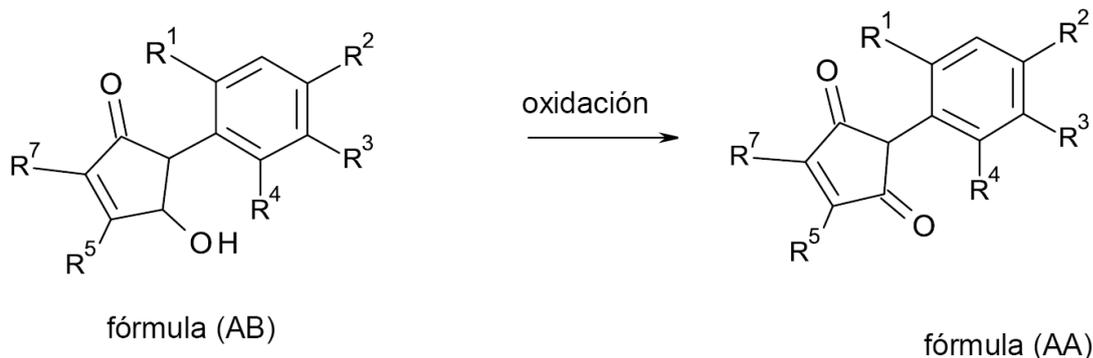
- 5 En un enfoque adicional, los compuestos de fórmula I pueden obtenerse mediante la reacción de un compuesto de fórmula (Z) con un compuesto de fórmula (1AA) donde LG es un grupo saliente como halógeno (preferentemente, yoduro o bromuro) o un alcohol activado, preferentemente, triflato, mesilato o tosilato, en condiciones básicas. Las bases adecuadas incluyen diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de sodio y terc-butóxido de potasio. La reacción se lleva a cabo preferentemente en un disolvente adecuado como tetrahidrofurano a una temperatura entre -80 °C y 30 °C. Se describen reacciones similares en Gulias, M. *et al. Org. Lett.* (2003), 5(11), 1975-1977. Los compuestos de fórmula (AA) son compuestos conocidos o pueden prepararse a partir de compuestos conocidos mediante el uso de reactivos conocidos.



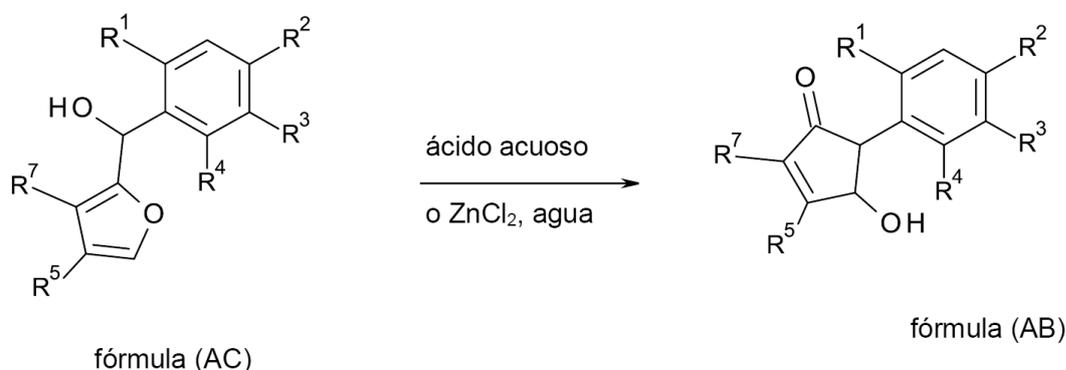
- 15 El compuesto de fórmula (Z) puede prepararse mediante métodos análogos a los descritos anteriormente. De forma alternativa, el compuesto de fórmula (Z), donde R⁶ es hidrógeno, puede prepararse mediante la reducción de un compuesto de fórmula (AA) en condiciones compatibles con el sustrato, por ejemplo, en presencia de borohidruro de sodio y cloruro cuproso, como se describe por M. Narisada, I. Horibe, F. Watanabe and K. Takeda, *Journal of Organic Chemistry* (1989), 54(22), 5308-13.



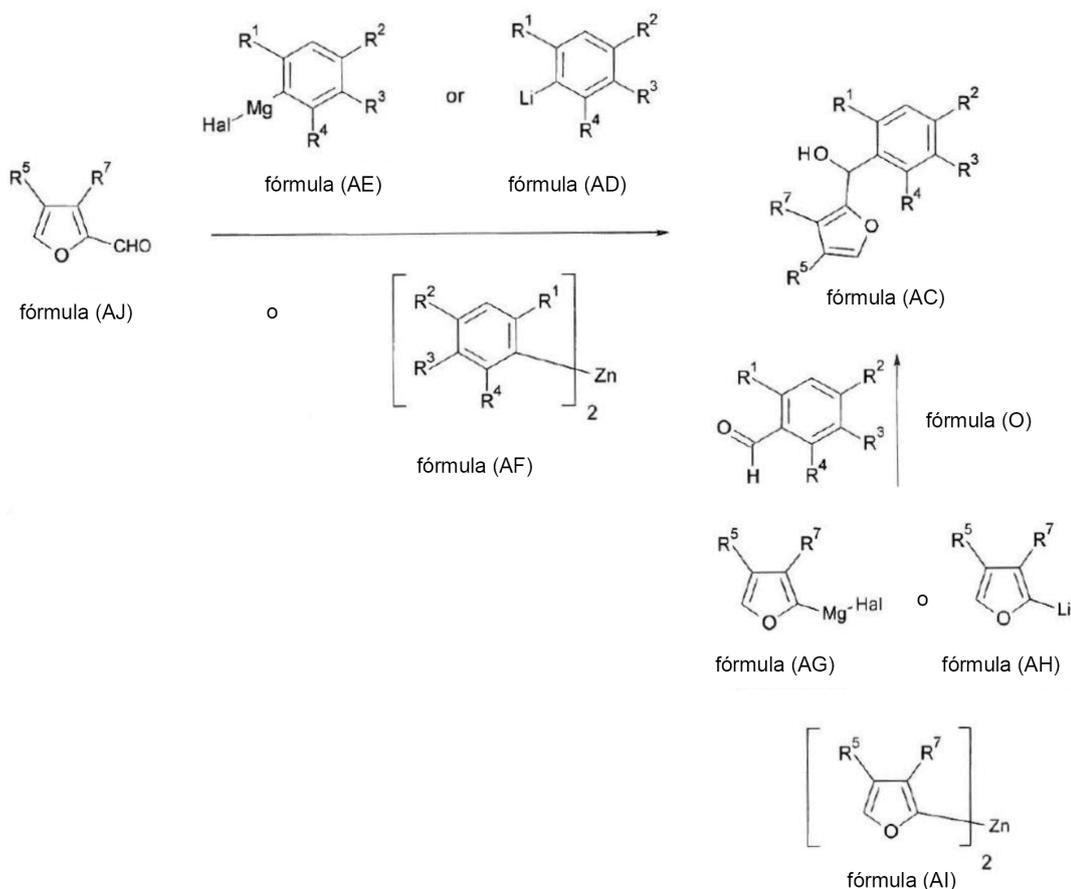
- 20 El compuesto de fórmula (AA) puede prepararse mediante la oxidación de un compuesto de fórmula (AB) en un disolvente adecuado como tolueno, acetona, cloroformo, diclorometano o 1,4-dioxano. Puede utilizarse una amplia variedad de oxidantes para llevar a cabo esta transformación, incluidos los oxidantes inorgánicos como trióxido de cromo, dicromato de piridinio, dióxido de manganeso y alcóxidos de aluminio como isopropóxido de aluminio, así como oxidantes orgánicos como 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona y oxidantes de yodo hipervalentes como 1,1,1,-tris(acetiloxi)-1,1-dihidro-1,2-benciodoxol-3-(1H)-ona (periodinano de Dess-Martin). Los procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, por K. Saito y H. Yamachika, *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).



El compuesto de fórmula (AA) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AC) mediante tratamiento con un catalizador ácido adecuado en presencia de agua y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado.



- 5 Por ejemplo, el compuesto de fórmula (AC) puede convertirse en un compuesto de fórmula (AB) en presencia de una solución acuosa de un ácido como ácido fosfórico o ácido polifosfórico en las condiciones descritas, por ejemplo, por K. Saito y H. Yamachika, US4371711. De forma alternativa, el compuesto de fórmula (AB) puede prepararse a partir de un compuesto de fórmula (AC) mediante redistribución en presencia de un catalizador ácido de Lewis como cloruro de zinc de conformidad con el procedimiento de G. Piancatelli *et al.*, *Tetrahedron*, (1978), 34, 2775.
- 10 El compuesto de fórmula (AC) puede prepararse mediante la adición de un reactivo organometálico de arilo adecuado, como un haluro de arilmagnesio de fórmula (AE) donde Hal es un haluro como cloruro, bromuro o yoduro o un reactivo de arillitio de fórmula (AD) o un reactivo de diarilzinc de fórmula (AF), a un furano-2-carboxaldehído de fórmula (AJ) de acuerdo con procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, G. Panda *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (2005), 46, 3097). De forma alternativa, el compuesto de fórmula (AC) puede prepararse mediante la adición de un reactivo organometálico de 2-furilo adecuado, como haluro de 2-furilmagnesio de fórmula (AG) donde Hal es un haluro como cloruro, bromuro o yoduro o un reactivo de 2-furillitio de fórmula (AH) o un reactivo de 2-furilzinc de fórmula (AI), a un benzaldehído de fórmula (O) de conformidad con procedimientos conocidos. Los reactivos organometálicos de fórmula (AE), fórmula (AD) y fórmula (AF) pueden prepararse mediante métodos conocidos a partir de un compuesto de fórmula (V). De forma similar, los reactivos organometálicos de fórmula (AG), fórmula (AH) y fórmula (AI) pueden prepararse mediante métodos conocidos a partir de furano funcionalizado adecuadamente.
- 20



5 El compuesto de fórmula (G) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (H) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga a la redistribución de alcohol de furfúrico, comenzando con materiales de partida funcionalizados adecuadamente. De forma similar, el compuesto de fórmula (L) (donde G es hidrógeno) o el compuesto de fórmula (K) (donde G es hidrógeno) pueden prepararse mediante el uso de química análoga a la redistribución de alcohol de furfúrico, comenzando con materiales de partida funcionalizados adecuadamente.

Composiciones herbicidas

10 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para su uso en un método para controlar malezas (preferentemente, monocotiledóneas, como malezas monocotiledóneas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, donde la composición comprende un compuesto de fórmula (I) como se define en la presente (por ejemplo, una cantidad herbicidamente eficaz de este) y una sustancia agroquímicamente aceptable sustancialmente inerte (por ejemplo, un vehículo, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, un adyuvante agroquímicamente aceptable, un emulsionante/tensioactivo agroquímicamente aceptable y/u otro aditivo agroquímicamente aceptable).

15 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para su uso en un método para controlar malezas (preferentemente, monocotiledóneas como malezas monocotiledóneas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende un compuesto de fórmula (I) como se define en la presente (por ejemplo, una cantidad herbicidamente eficaz de este) y un vehículo, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

20 En todos los aspectos de la invención, el compuesto de fórmula (I) se encuentra opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como su sal agroquímicamente aceptable (p. ej., sal de metal, sulfonio o amonio agroquímicamente aceptable).

25 En una realización particular, la composición herbicida comprende también uno o más herbicidas adicionales, por ejemplo, como compañero o compañeros de mezcla para el compuesto de fórmula (I) y/o un protector. Remítase a la sección de combinaciones y mezclas de la presente para consultar más detalles de ejemplos de estos.

Los compuestos de fórmula (I) de conformidad con la invención pueden utilizarse como agentes de protección de cultivos en su forma sin modificar, 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 sustancialmente inertes agroquímicamente aceptables (por ejemplo, un vehículo, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, un adyuvante agroquímicamente aceptable, un emulsionante/tensioactivo agroquímicamente aceptable y/u otro aditivo agroquímicamente aceptable).

5 Las formulaciones (composiciones herbicidas) pueden encontrarse en varias formas físicas, por ejemplo, en la forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectantes, gránulos recubiertos o impregnados para su distribución manual o mecánica en sitios diana, gránulos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, gránulos emulsionables, comprimidos dispersables en agua, comprimidos efervescentes, cintas solubles en agua, 10 concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua (EW) o agua en aceite (WO), otros sistemas multifase como productos de aceite/agua/aceite y agua/aceite/agua, fluidos oleosos, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones en cápsulas, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con un disolvente orgánico acuoso o miscible en agua como vehículo), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, en el *Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products*, 5ta edición, 1999. El ingrediente activo puede incorporarse en 15 microfibras o microrodillos formados por polímeros o monómeros polimerizables y que tienen un diámetro de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50 micrones y una relación de aspecto de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1000.

Dichas formulaciones pueden utilizarse directamente o pueden diluirse antes de su uso. Después pueden aplicarse con equipos de pulverización terrestre o aérea u otros equipos de aplicación terrestre como sistemas de riego 20 giratorios centrales o medios de riego por goteo.

Las formulaciones diluidas pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceites o disolventes.

Las formulaciones pueden prepararse, por ejemplo, mediante la mezcla del ingrediente activo con adyuvantes de 25 formulación para obtener composiciones en la 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 cubierta polimérica. Las microcápsulas habitualmente tienen un diámetro de 0.1 a 500 micrones. Estas contienen ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente un 25 a un 95 % del peso de la cápsula. Los ingredientes activos pueden encontrarse presentes en la forma de un material técnico líquido, en la forma de una solución adecuada, en la forma de partículas finas en una dispersión sólida o líquida o en la forma de 30 un sólido monolítico. Las membranas de encapsulación comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno u otros materiales formadores de membrana adecuados similares, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano, resinas aminoplásticas o almidón modificado químicamente u otros polímeros que son conocidos por el entendido en la técnica a este respecto.

De forma alternativa, es posible que se formen las llamadas "microcápsulas" muy finas donde el ingrediente activo 35 se encuentra presente en la forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero en dicho caso la microcápsula no se encuentra encapsulada con una membrana que limita la difusión como se describe en el párrafo anterior.

Los ingredientes activos pueden adsorberse en un vehículo poroso. Esto permite que los ingredientes activos se 40 liberen en sus alrededores en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Otras formas de formulaciones de liberación controlada son los gránulos o polvos donde el ingrediente activo se dispersa o disuelve en una matriz sólida que consiste en un polímero, una cera o una sustancia sólida adecuada de peso molecular más bajo. Los polímeros adecuados son acetatos de polivinilo, poliestirenos, poliolefinas, alcoholes de polivinilo, polivinil pirrolidonas, polivinil pirrolidonas alquiladas, copolímeros de polivinil pirrolidonas y anhídrido maleico y ésteres y sus 45 ésteres medios, ésteres de celulosa modificados químicamente como carboximetil celulosa, metil celulosa, hidroxietil celulosa, los ejemplos de ceras adecuadas son cera de polietileno, cera de polietileno oxidada, ceras de éster como ceras montan, ceras de origen natural como cera de carnaúba, cera de candelilla, cera de abejas, etc. Otros materiales de matriz adecuados para formulaciones de liberación lenta son almidón, estearina, lignina.

Los ingredientes de formulación adecuados (por ejemplo, ingredientes inertes) para la preparación de las composiciones de conformidad con la invención generalmente son aquellos conocidos *per se*.

50 Como vehículo y/o disolvente líquido (por ejemplo, disolvente orgánico), por ejemplo, para su uso en la/s composición(es) herbicidas de conformidad con la invención pueden utilizarse: agua, un disolvente aromático como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno o una mezcla de estos, cumeno, una mezcla de hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición entre 140 y 320 °C (por ejemplo, conocida con varios nombres comerciales como Solvesso[®], Shellsol A[®], Caromax[®], Hydrosol[®]), un vehículo parafínico o isoparafínico como aceite de parafina, aceite mineral, un disolvente de hidrocarburo desaromatizado con un punto de ebullición entre 50 y 320 °C (por ejemplo, conocido con el nombre comercial Exxsol[®]), un disolvente de hidrocarburo no desaromatizado con un punto de ebullición entre 100 55 y 320 °C (por ejemplo, conocido con el nombre comercial Varsol[®]), un disolvente isoparafínico con un punto de ebullición entre 100 y 320 °C (por ejemplo, conocido con los nombres comerciales Isopar[®] o Shellsol T[®]), un hidrocarburo como ciclohexano, tetrahidronaftaleno (tetralina), decahidronaftaleno, alfa-pineno, d-limoneno,

5 hexadecano, isooctano; un disolvente de éster como acetato de etilo, *n*- o *iso*- butil acetato, amil acetato, *i*-bornil acetato, 2-etilhexil acetato, un alquilC₆ – C₁₈ éster de ácido acético (por ejemplo, conocido con el nombre comercial Exxate[®]), etiléster de ácido láctico, propiléster de ácido láctico, butiléster de ácido láctico, bencil benzoato, bencil lactato, dipropilenglicol dibenzoato o un dialquil éster de ácido succínico, maleico o fumárico; un disolvente polar como *N*-metil pirrolidona, *N*-etil pirrolidona, alquilC₃-C₁₈ pirrolidonas, gamma-butirolactona, dimetilsulfóxido, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetilactamida, una dimetilamina de ácido graso C₄-C₁₈, dimetilamina de ácido benzoico, acetonitrilo, acetona, metil etil cetona, metil-isobutil cetona, isoamil cetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metil isobutenil cetona (mesitil óxido), acetofenona, carbonato de etileno, carbonato de propileno o carbonato de butileno;

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

20 acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, 1,4-dioxano, dietilenglicol abietato, clorobenceno, clorotolueno; un éster de ácido graso como metil octanoato, isopropil miristato, metil laurato, metil oleato, una mezcla de metil ésteres de ácido graso C₈-C₁₀, metil éster de aceite de colza, etil éster de aceite de colza, metil éster de aceite de soja, etil éster de aceite de soja; un aceite vegetal (por ejemplo, aceite de colza o aceite de soja); un ácido graso como ácido oleico o ácido linoleico; o un éster de ácido fosfórico o fosfónico como trietil fosfato, un tris-alquil fosfatoC₃-C₁₈, un alquilaril fosfato o bis-octil-octil fosfonato.

El agua generalmente es el vehículo líquido seleccionado para la dilución de los concentrados.

25 Los vehículos sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla de pirofilita, (sílice pirógena o precipitada y opcionalmente funcionalizada o tratada, por ejemplo, silanizada), arcilla de atapulgita, tierra de diatomeas, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorilonita de calcio, cascarrillas de semilla de algodón, harina de trigo, harina de semillas de soja, piedra pómez, aserrín, cáscara de nogal, lignina y materiales similares, como se describe, por ejemplo, en EPA CFR 180.1001. (c) & (d). Los fertilizantes en polvo o granulados también pueden utilizarse como vehículos sólidos.

30 Puede utilizarse de forma ventajosa un gran número de sustancias tensioactivas tanto en formulaciones sólidas como líquidas (composiciones herbicidas), especialmente en aquellas formulaciones (composiciones herbicidas) que pueden diluirse con un vehículo antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, anfotéricas, no iónicas o poliméricas y pueden utilizarse como agentes emulsionantes, humectantes, dispersantes o de suspensión o para otros propósitos. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquil sulfatos, como dietanolamonio lauril sulfato; lauril sulfato de sodio, sales de alquilarilsulfonatos, como dodecilmecenosulfonato de calcio o sodio; productos de adición de óxido de alquilfenol-alquileo, como nonilfenol etoxilatos; productos de adición de óxido de alcohol-alquileo, como tridecil alcohol etoxilato; jabones, como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; dialquil ésteres de sales de sulfosuccinato, como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, como cloruro de lauril trimetilamonio, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloqueo de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y di-alquil fosfato; y otras sustancias descritas por ejemplo, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1981.

45 Otros ingredientes de formulaciones (p. ej., ingredientes inertes) que pueden utilizarse habitualmente en formulaciones (composiciones herbicidas) incluyen, inhibidores de cristalización, sustancias modificadoras de viscosidad, agentes de suspensión, tintes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbedores de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes de complejación, sustancias y/o tampones que neutralizan o modifican el pH, inhibidores de corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas y agentes de compatibilidad y/o solubilizantes; y/o también fertilizantes líquidos y/o sólidos.

Las composiciones herbicidas (formulaciones) pueden comprender además sustancias activas adicionales, por ejemplo otros herbicidas, protectores de herbicidas, reguladores de crecimiento de plantas, fungicidas o insecticidas.

55 Las composiciones herbicidas de conformidad con la invención pueden incluir además un aditivo (comúnmente denominado adyuvante) que comprende un aceite mineral, un aceite de origen vegetal o animal, ésteres de alquilo (p. ej., alquiloC₁-C₆) de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados de aceite/ésteres de aceite. La cantidad de aditivo oleoso (adyuvante oleoso) utilizado en la composición de conformidad con la invención generalmente es de un 0.01 a un 10%, con base en la mezcla en aerosol. Por ejemplo, el aditivo oleoso (adyuvante oleoso) puede agregarse al tanque de pulverización en la concentración deseada después de haberse preparado la mezcla en aerosol. Los aditivos oleosos preferidos (adyuvantes oleosos) comprenden aceites minerales o un aceite de origen

vegetal, por ejemplo, aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionable, como AMIGO® (Loveland Products Inc.), ésteres de alquilo C_1-C_6 de aceites de origen vegetal, por ejemplo, los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, como aceite de pescado o sebo de res. Un aditivo oleoso preferido (adyuvante oleoso) contiene aceite de colza metilado (metiléster de aceite de colza). Otro aditivo oleoso preferido (adyuvante oleoso) contiene, por ejemplo, como componentes activos básicamente un 80% en peso de ésteres de alquilo de aceites de pescado y un 15% en peso de aceite de colza metilado (metiléster de aceite de colza) y además un 5% en peso de emulsionantes habituales y modificadores de pH. Especialmente, los aditivos oleosos preferidos (adyuvantes oleosos) comprenden ésteres de alquilo C_1-C_6 de ácido(s) graso(s) C_8-C_{22} , especialmente éster(es) de metilo de ácido(s) graso(s) C_8-C_{22} (especialmente $C_{12}-C_{18}$); preferentemente el metil éster de ácido láurico, de ácido palmítico o de ácido oleico. Dichos ésteres se conocen como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9), respectivamente. Un derivado de metil éster de ácido graso preferido es AGNIQUE ME 18 RD-F® (por ejemplo, disponible en Cognis). Dichos derivados y otros derivados de aceite se conocen también por el *Compendium of Herbicide Adjuvants*, edición no. 5, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos oleosos mencionados anteriormente (adyuvantes oleosos) puede mejorarse de forma adicional mediante su combinación con sustancias tensioactivas, como tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfotéricos adecuados, por ejemplo, para este fin, se enumeran en las páginas 7 y 8 de la WO 97/34485. Las sustancias tensioactivas preferidas son los tensioactivos aniónicos del tipo dodecilbencilsulfonato, especialmente sus sales de calcio y también los tensioactivos no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Como surfactantes no iónicos, se da preferencia especial a alcoholes grasos $C_{12}-C_{22}$ etoxilados que presentan un grado de etoxilación de 5 a 40. Los ejemplos de tensioactivos disponibles comercialmente son los de tipo Genapol (Clariant). Asimismo se prefieren los tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados por óxido de polialquilo, que se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, como SILWET L-77® y también tensioactivos perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas con relación al aditivo oleoso total (adyuvante oleoso) generalmente es de un 1 a un 50% en peso del aditivo oleoso (adyuvante oleoso). Los ejemplos de aditivos oleosos (adyuvantes oleosos) que consisten en mezclas de aceites y/o aceites minerales y/o sus derivados con tensioactivos son TURBOCHARGE®, ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRIDEX® (Helena Chemical Company).

Las sustancias tensioactivas mencionadas anteriormente pueden utilizarse además en las formulaciones por sí solas, es decir, sin aditivos oleosos (adyuvantes oleosos).

Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso (adyuvante oleoso)/tensioactivo puede contribuir a una mejora adicional en la acción. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes hidrocarbonados aromáticos pesados tales como SOLVESSO® o AROMATIC® (Exxon Corporation). La concentración de tales disolventes puede ser, por ejemplo, de un 10 a un 80% en peso del aditivo oleoso (adyuvante oleoso). Tales aditivos oleosos (adyuvantes oleosos), que pueden encontrarse en una mezcla con disolventes, se describen, por ejemplo, en US 4 834 908. El aditivo oleoso disponible comercialmente divulgado en esta se conoce con el nombre MERGE® (BASF). Otros de estos aditivos oleosos (adyuvantes oleosos) que son preferidos de conformidad con la invención son SCORE® y ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG).

Además de los aditivos oleosos (adyuvantes oleosos) enumerados anteriormente para mejorar la actividad de las composiciones de conformidad con la invención, también es posible agregar formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo, AGRIMAX® de ISP) a la mezcla en aerosol. También pueden utilizarse las formulaciones de redes sintéticas, como, por ejemplo, poli(acrilamida), compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, BOND®, COURIER® o EMERALD®).

Un adyuvante oleoso (aditivo oleoso) particularmente preferido, p. ej., para su uso en las composiciones herbicidas de la invención, es un concentrado emulsionable que consta de:

(i) alcoholes etoxilados, que preferentemente incluyen alcoholes grasos $C_{12}-C_{22}$ etoxilados (preferentemente que tienen un grado de etoxilación de desde 5 hasta 40); y

(ii) una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, que preferentemente incluye (o más preferentemente incluye un 50% o más en peso de los hidrocarburos aromáticos pesados de) una mezcla de naftalenos, cada uno de los cuales está sustituido con uno o más alquilos, donde el o los alquilos en total tienen 1-4 átomos de carbono por molécula de naftaleno (p. ej., Solvesso 200 NDTM); y

(iii) aceite de colza metilado (metiléster de aceite de colza) (p. ej., Agnique ME 18 RD-FTM), como un adyuvante; preferentemente presente en aproximadamente un 47% p/p y/o aproximadamente un 45% p/v del adyuvante oleoso/aditivo oleoso/concentrado emulsionable. Un ejemplo de un adyuvante oleoso (aditivo oleoso) concentrado emulsionable de este tipo es ADIGORTM, actualmente comercializado en muchos países por Syngenta.

Cuando se utiliza el adyuvante oleoso concentrado emulsionable anterior, se añade preferentemente a la composición herbicida después de una dilución (p. ej., con agua y/o en un tanque de pulverización), habitualmente antes de la aplicación a las malezas y/o a los cultivos de plantas útiles y/o a su locus. En una realización particular,

la composición herbicida, p. ej., después de la dilución (p. ej., con agua y/o en un tanque de pulverización), contiene el adyuvante oleoso concentrado emulsionable anterior y, adicionalmente, sulfato amónico y/o alcohol isopropílico.

5 Dichos aceites adyuvantes como se describe en los párrafos anteriores, pueden emplearse como el líquido vehículo en el cual se disuelve, emulsiona o dispersa el compuesto activo, según sea adecuado para la forma física del compuesto activo.

10 En una realización particular alternativa, la composición herbicida de la invención comprende un adyuvante agroquímicamente aceptable que comprende éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (p. ej., N.º de registro CAS 166412-78-8), p. ej., como el comercializado por BASF como Hexamoll™ DINCH™. Se pretende que el término "isononílico", en este contexto, se refiera a uno o más, preferentemente una mezcla de dos o más, isómeros ramificados de C₉H₁₉. En una realización particular, la composición herbicida, p. ej., después de la dilución (p. ej., con agua y/o en un tanque de pulverización), contiene éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y, adicionalmente, sulfato amónico y/o alcohol isopropílico.

15 En una realización particular alternativa, la composición herbicida de la invención comprende un adyuvante agroquímicamente aceptable que comprende un adyuvante de tipo fosfato orgánico y/o fosfonato orgánico. Preferentemente, el adyuvante de tipo fosfato es un éster de tris-[alquiloC₄-C₁₂ o 2-(alcoxiC₂-C₆)etilo] de ácido fosfórico o, más preferentemente, es fosfato de tris-(2-etilhexilo), fosfato de tris-*n*-octilo y/o fosfato de tris-[2-(*n*-butoxi)etilo] o, de la forma más preferente, es fosfato de tris-(2-etilhexilo). Preferentemente, el adyuvante de tipo fosfonato es un éster de bis-(alquiloC₃-C₁₂) de un ácido (alquilC₃-C₁₂)fosfónico o, más preferentemente es (2-etilhexil)fosfonato de bis-(2-etilhexilo), (n-octil)fosfonato de bis-(2-etilhexilo) y/o (n-butil)fosfonato de di-*n*-butilo.

20 Las formulaciones (composiciones herbicidas) generalmente contienen de un 0.1 a un 99% en peso, especialmente de un 0.1 a un 95% en peso, de un compuesto de fórmula I y de un 1 a un 99.9% en peso de una sustancia agroquímicamente aceptable sustancialmente inerte, que preferentemente incluye un adyuvante de formulación y/o de un 0 a un 30% o de un 0 a un 25% (en particular, de un 0.5 a un 30% o de un 0.5 a un 25%) en peso de una sustancia tensioactiva. Si bien las composiciones herbicidas (especialmente los productos comerciales) se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas (composiciones herbicidas), p. ej., formulaciones (composiciones herbicidas) diluidas con agua, en particular al aplicar la composición herbicida a malezas y/o cultivos de plantas útiles y/o a su locus.

30 La velocidad 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 (antes o después de la emergencia; curado de semillas; aplicación al surco de semillas; aplicación sin labranza, etc.), la planta de cultivo, las malezas o gramas que deben controlarse, las condiciones climáticas predominantes y otros factores regidos por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo diana. Los compuestos de fórmula I de conformidad con la invención se aplican generalmente (preferentemente después de la emergencia) a una velocidad de 1 a 2000 g/ha, preferentemente de 1 a 1000 g / ha y más preferentemente de 1 a 500 g / ha o de 5 a 500 g / ha.

35 Las formulaciones/composiciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones representativas:

(% = porcentaje en peso de la composición):

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo: de un 0.3 a un 95 %, preferentemente de un 0.5 a un 60% como de un 1 a un 40 %

40 agentes tensioactivos: de un 1 a un 30 %, preferentemente de un 3 a un 20% como de un 1 a un 15 %

solventes como vehículo

líquido: de un 1 a un 80 %, preferentemente de un 1 a un 60% como de un 1 a un 40 %

Polvos:

ingrediente activo: de un 0.1 a un 10%, preferentemente de un 0.1 a un 5%

45 vehículos sólidos: de un 99.9 a un 90 %, preferentemente de un 99.9 a un 99%

Concentrados de suspensión:

ingrediente activo: de un 1 a un 75 %, preferentemente de un 3 a un 50% o de un 10 a un 50%

agua: de un 98 a un 24%, preferentemente de un 95 a un 30% o de un 88 a un 30%

agentes tensioactivos: de un 1 a un 40%, preferentemente de un 2 a un 30%

50 Polvos humectables:

ES 2 691 093 T3

ingrediente activo: de un 0.5 a un 90%, preferentemente de un 1 a un 80%
 agentes tensioactivos: de un 0.5 a un 20%, preferentemente de un 1 a un 15%
 vehículos sólidos: de un 5 a un 95%, preferentemente de un 15 a un 99%

Gránulos:

5 ingrediente activo: de un 0.1 a un 30%, preferentemente de un 0.1 a un 15%
 vehículos sólidos: de un 99.5 a un 70%, preferentemente de un 97 a un 85%

Gránulos dispersables en agua:

ingrediente activo: de un 1 a un 90%, preferentemente de un 10 a un 80%
 agentes tensioactivos: de un 0.5 a un 80%, preferentemente de un 5 a un 30%
 10 vehículos sólidos: de un 90 a un 10%, preferentemente de un 70 a un 30%

Los siguientes ejemplos ilustran de forma adicional, pero no limitan la invención.

F1. Concentrados emulsionables

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

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

F2. Soluciones

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

Las soluciones son adecuadas para la aplicación sin diluir o después de la dilución con agua.

F3. Polvos humectables:

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5 %	25 %	50 %	80 %
lignosulfonato de sodio	4 %	-	3 %	-
lauril sulfato de sodio	2 %	3 %	-	4 %

ES 2 691 093 T3

<u>F3. Polvos humectables:</u>	a)	b)	c)	d)
diisobutilnaftaleno-sulfonato de sodio sulfonato	-	6 %	5 %	6 %
octylphenol polyglycol ether	-	1 %	2 %	-
(7 a 8 moles de óxido de etileno) ácido silícico altamente disperso	1 %	3 %	5 %	10 %
caolina	88 %	62 %	35 %	-

El ingrediente activo se mezcla por completo con los adyuvantes y la mezcla se muele por completo en un molino adecuado, lo que proporciona 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 %
silice altamente dispersada	0.9 %	2 %	2 %
vehículo inorgánico (diámetro 0.1 a 1 mm)	99.0 %	93 %	83 %
por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂			

5 El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, la solución se asperja en el vehículo y el disolvente a continuación se evapora *in vacuo*.

<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0.1 %	5 %	15 %
polietilenglicol MW 200	1.0 %	2 %	3 %
silice altamente dispersada	0.9 %	1 %	2 %
vehículo inorgánico (diámetro 0.1 a 1 mm)	98.0 %	92 %	80 %
por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂			

El ingrediente activo finamente molido se aplica de forma uniforme, en una mezcladora, al portador humedecido con el polietilenglicol. Los gránulos recubiertos no polvorientos se obtienen de esta forma.

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

El ingrediente activo se mezcla y muele con los adyuvantes y la mezcla se humedece con agua. La mezcla resultante se extrude y después se seca en una corriente de aire.

<u>F7. Gránulos dispersables en agua</u>	a)	b)	c)	d)
--	----	----	----	----

ES 2 691 093 T3

<u>F7. Gránulos dispersables en agua</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5 %	10 %	40 %	90 %
lignosulfonato de sodio	20 %	20 %	15 %	7 %
dibutil naftaleno sulfonato	5 %	5 %	4 %	2 %
Goma arábica	2 %	1 %	1 %	1 %
Tierra diatomácea	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 humedece con agua. La mezcla resultante se extrude y después se seca en una corriente de aire.

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

Los polvos prontos para utilizar se obtienen mediante la mezcla del ingrediente activo con los vehículos y la molienda de la mezcla en un molino adecuado.

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

- 5 El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes, lo que proporciona un concentrado de suspensión a partir del cual pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración deseada mediante dilución con agua.

Usos herbicidas - cultivos de plantas útiles, malezas, velocidades de aplicación, et al.

- 10 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para controlar malezas (preferentemente, malezas monocotiledóneas, más preferentemente malezas monocotiledóneas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I) o una composición herbicida que comprende dicho compuesto, a las malezas y/o a las plantas y/o su sitio. (Preferentemente, en este aspecto adicional, la composición herbicida puede ser tal como se describe anteriormente en la presente o posteriormente en la presente, p. ej., tal

como se describe en las secciones "Composiciones herbicidas", "Usos herbicidas", "Combinaciones y mezclas" y/o Reivindicaciones anteriormente en la presente o posteriormente en la presente).

5 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, en particular para su uso en un método para controlar malezas (preferentemente, malezas monocotiledóneas, más preferentemente malezas monocotiledóneas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprende un compuesto de fórmula (I) como se define en la presente (por ejemplo, una cantidad herbicidamente eficaz de este) y un vehículo, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable.

10 En todos los aspectos de la invención, el compuesto de fórmula (I) se encuentra opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como su sal agroquímicamente aceptable (p. ej., sal de metal, sulfonio o amonio agroquímicamente aceptable) del mismo.

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

15 En todos los aspectos de la invención (por ejemplo, los métodos de uso de la invención), los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, en el sitio donde los compuestos o composiciones de conformidad con la invención pueden utilizarse, comprenden (por ejemplo, son) en particular, cereales (preferentemente cereales que no son avena, en particular cereales que no son avena, no son sorgo y no son mijo, más particularmente, trigo, cebada, centeno y/o tritical), arroz, maíz, caña de azúcar, cultivos leguminosos [preferentemente soja, cacahuete y/o legumbres; más preferentemente soja; donde típicamente las legumbres comprenden frijoles secos (por ejemplo, poroto o judía

20 blanca o alubia pinta que es *Phaseolus vulgaris*, o frijol mungo que es *Vigna radiata*), garbanzo, frijoles de carete (es decir, frijol de carita, *Vigna unguiculata*), lenteja, habas secas, y/o guisantes secos como guisantes de jardín], algodón, colza (en particular aceite de colza o canola), girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha forrajera, patata, vegetales (preferentemente vegetales dicotiledonóneos), lino, tabaco, cultivos de plantación (como coníferas, oliva y/u olivos, aceite de palma, café o vid), y/o cultivos frutales (en particular dicotiledóneos y/o frutos de hoja ancha y/o en particular, granada, frutas con carozo, arbustos frutales, frutos cítricos, piña, banana, y/o fresa); y/o

25 pasto y/o pasto de pradera.

Preferentemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, en el sitio donde los compuestos o composiciones de conformidad con la invención pueden utilizarse comprenden (por ejemplo, son):

30 cereales (preferentemente cereales que no son avena, más particularmente cereales que no son avena, no son sorgo y no son mijo, aún más particularmente, trigo, cebada, centeno y/o tritical), arroz, caña de azúcar, cultivos leguminosos (preferentemente soja, cacahuete y/o legumbres, más preferentemente soja), algodón, colza (en particular aceite de colza o canola), girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha forrajera, patata, vegetales (preferentemente vegetales dicotiledonóneos).

Más preferentemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, p. ej., en los que o en cuyo locus se pueden utilizar los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención, comprenden (p. ej., son): trigo (p. ej., trigo de invierno, trigo de primavera o trigo duro), cebada (p. ej., cebada de invierno o primavera), centeno, tritical, caña de azúcar, cultivos leguminosos [preferentemente cultivos de legumbres, cacahuete y/o soja (más preferentemente soja)] algodón, colza (en particular, canola o colza oleaginosa), girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha forrajera, patata y/o verduras (preferentemente verduras dicotiledóneas).

Más preferentemente, en todos los aspectos de la invención, los cultivos de plantas útiles, por ejemplo, en el sitio donde los compuestos o composiciones de conformidad con la invención pueden utilizarse comprenden (por ejemplo, son): cultivos leguminosos [preferentemente soja, cacahuete y/o legumbres; más preferentemente soja; donde típicamente las legumbres comprenden frijoles secos (por ejemplo, poroto o judía blanca o alubia pinta que es *Phaseolus vulgaris*, o frijol mungo que es *Vigna radiata*), garbanzo, frijoles de carete (es decir, frijol de carita, *Vigna unguiculata*), lenteja, habas secas, y/o guisantes secos como guisantes de jardín], algodón, colza (en particular

40 aceite de colza o canola), girasol, linaza, remolacha azucarera, remolacha forrajera, patata y/o vegetales (preferentemente vegetales dicotiledonóneos).

Debe entenderse que el término "cultivos" también incluye aquellos cultivos que se han vuelto resistentes a herbicidas o a clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y/o HPPD y/o 2,4-D o dicamba) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto resistente, por ejemplo, a las imidazolinonas, (que son inhibidores de ALS) como imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (canola) Clearfield® y/o el trigo Clearfield® y/o el arroz Clearfield® (todos de BASF). Los ejemplos de cultivos que se han vuelto resistentes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz o soja resistentes al glifosato o al glufosinato, en particular las disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales RoundupReady® o RoundupReady® 2 (ambos de Monsanto, ambos resistentes al glifosato) o LibertyLink® (de Bayer, resistente al glufosinato). También se ha publicado arroz resistente al glufosinato (LibertyLink®).

50

55

Otros cultivos de plantas útiles incluyen soja resistente a 2,4-D, por ejemplo, soja modificada genéticamente para ser

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

También debe entenderse que los cultivos son aquellos que se volvieron resistentes a insectos dañinos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo del Colorado). Los 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 la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Los ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas se describen en EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Los ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos vegetales y sus materiales de semilla pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticidamente activa mientras que al mismo tiempo es resistente al glifosato. Asimismo debe entenderse que el término "cultivos" también incluye aquellos que se obtienen como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética que contienen los llamados rasgos agronómicos (por ejemplo, sabor mejorado, estabilidad de almacenamiento, contenido nutricional).

En todos los aspectos de la invención, las malezas, por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento pueden ser malezas monocotiledóneas (por ejemplo, gramíneas) y/o dicotiledóneas. Preferentemente las malezas, por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento, comprenden o son malezas monocotiledóneas, más preferentemente malezas monocotiledóneas gramíneas.

En todos los aspectos de la invención, típicamente, las malezas monocotiledóneas (preferentemente monocotiledóneas gramíneas), por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir 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 en español "maleza negra"), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, nombre en español "avena silvestre"), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (nombre en español "avena" (voluntaria)), *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Bromus tectorum*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (nombre en español "capín arroz", ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona* o *colonom*, *Eleusine indica*, *Eriochloa villosa* (nombre en español "paspalo veloso"), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, nombre en español "raigrás perenne"), *Lolium multiflorum* (LOLMU, nombre en español "raigrás italiano"), *Lolium persicum* (nombre en español "raigrás persa"), *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum* (nombre en español "mijo proso silvestre"), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, nombre en español "raigrás anual"), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncooides*, *Setaria glauca*, *Setaria viridis* (SETVI, nombre en español "cola de zorro verde"), *Setaria faberi* (SETFA, nombre en español "cola de zorro gigante"), *Setaria lutescens* (nombre en español "cola de zorro amarilla"), *Sorghum bicolor* y/o *Sorghum halepense* (nombre en español "pasto Johnson"); y/o en particular: *Brachiaria platyphilla* (BRAPP), *Panicum dichotomiflorum* (PANDI), y/o *Sorghum vulare*. De forma alternativa o adicional, las malezas monocotiledóneas (preferentemente monocotiledóneas gramíneas), por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento, comprenden típicamente (por ejemplo, son) malezas de maíz voluntario.

En una realización preferida de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas, por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento, son malezas monocotiledóneas gramíneas; en cuyo caso típicamente 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*. De forma alternativa o adicional, las malezas monocotiledóneas (preferentemente monocotiledóneas gramíneas), por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento, comprenden preferentemente (por ejemplo, son) malezas de maíz voluntario.

En una realización preferida de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas gramíneas, por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento, son malezas gramíneas de "temporada estival" (clima cálido); en cuyo caso preferentemente comprenden (por ejemplo, son) malezas del género *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* y/o *Sorghum*. De forma alternativa o adicional, particularmente, las malezas monocotiledóneas gramíneas, por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento, preferentemente comprenden (por ejemplo, son) malezas de maíz voluntario. Más preferentemente, las malezas monocotiledóneas gramíneas, p. ej., que se deben controlar y/o se debe inhibir su crecimiento, son malezas gramíneas de "temporada estival" (clima cálido) que comprenden (p. ej., son) malezas del género *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*,

Eriochloa, Panicum, Setaria y/o Sorghum, y/o las malezas monocotiledóneas gramíneas, p. ej., que se deben controlar y/o se debe inhibir su crecimiento, comprenden (p. ej., son) malezas de maíz voluntario.

5 En otra realización particular de todos los aspectos de la invención, las malezas monocotiledóneas gramíneas, por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento, son malezas gramíneas de “temporada invernal” (clima fresco); en cuyo caso típicamente comprenden (por ejemplo, son) malezas del género Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Bromus, Lolium y/o Poa.

10 En los cultivos de cereales que no son avena como trigo y/o cebada, se prefiere el control y/o la inhibición del crecimiento de las 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*).

15 En todos los aspectos de la invención, en una realización particular, las malezas, por ejemplo, que deben controlarse y/o se debe inhibir su crecimiento, por ejemplo, mediante la aplicación de un compuesto de fórmula (I), pueden ser malezas monocotiledóneas gramíneas (por ejemplo, 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).

- que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ACCasa (ACCasa = acetil-coenzima A carboxilasa) seleccionados del grupo que consiste en pinoxaden, clodinafop-propargilo, fenoxaprop-P-etilo, diclofop-metilo, fluazifop-P-butilo, haloxifop-P-metilo, quizalofop-P-etilo, propaquizafop, cihalofop-butilo, cletodima, setoxidima, cicloxidima, tralcoxidima y butroxidima;

20 - y/o que son resistentes al glifosato;

- y/o que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ALS (ALS = acetolactato sintasa), como uno o más herbicidas de sulfonil urea (por ejemplo, yodosulfurón-metilo, mesosulfurón-metilo, tribenurón-metilo, triasulfurón, prosulfurón, sulfosulfurón, pirazosulfurón-etilo, bensulfurón-metilo, nicosulfurón, flazasulfuron, yofensulfurón, metsulfurón-metilo o cualquier otro herbicida de sulfonil urea divulgado en *The Pesticide Manual*, 15ta edición (2009) o 16ta 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-sodio o piriftalid) y/o uno o más herbicidas de sulfonilamino-carbonil-triazolinona (por ejemplo, tiencarbazona-metilo, propoxicarbazona-sodio o flucarbazona-sodio) y/o uno o más herbicidas de imidazolinona (p. ej., imazamox).

30 Dichas malezas gramíneas resistentes (en particular, resistentes al inhibidor ACCasa, resistentes al glifosato y/o resistentes al inhibidor ALS) pueden comprender más 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 halapense*; 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 halapense*.

40 En una realización aún más particular de la invención, el compuesto de fórmula (I) puede aplicarse a malezas monocotiledóneas gramíneas (por ejemplo, seleccionadas de una de la/s lista(s) de malezas gramíneas mencionadas anteriormente):

(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 mediante mutación (por ejemplo, sustitución) de uno o más aminoácidos en el sitio diana de ACCasa en la maleza (por ejemplo, véase S.B. Powles y Qin Yu, “Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides”, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, pp. 317-347, por ejemplo, véase las páginas 325 a 327, en particular la tabla 3, incorporada en la presente a modo de referencia, por ejemplos de dichas malezas resistentes y/o sustituciones de aminoácidos); y/o

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

50 (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 mediante mutación (por ejemplo, sustitución) de uno o más aminoácidos en el sitio diana de ALS en la maleza (por ejemplo, véase S.B. Powles y Qin Yu, “Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides”, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, pp. 317-347, por ejemplo, véase las páginas 322 a 324, en particular la tabla 2, incorporada en la presente a modo de referencia, por 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 herbicida tipo metabólica, por ejemplo, al menos parcialmente por metabolismo herbicida mediado por el citocromo P450 (por ejemplo, véase, S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, páginas 317 a 347, por ejemplo, véase la tabla 4 en la página 328 de esta, incorporada en la presente a modo de referencia, por ejemplos de dichas malezas resistentes).

En una realización, las malezas dicotiledóneas, por ejemplo, que deben controlarse, comprenden (por ejemplo, son) Abutilon, Amaranthus, Chenopodium, Chrysanthemum, Galium, Ipomoea, Kochia, Nasturtium, Polygonum, Sida, Sinapsis, Solanum, Stellaria, Viola, Veronica y/o Xanthium.

Debe entenderse que las áreas de cultivo y/o el sitio (por ejemplo, de las malezas y/o de los cultivos de plantas útiles) incluyen la tierra donde las plantas de cultivo ya se están cultivando así como la tierra deseada para el cultivo de dichas plantas de cultivo.

En todos los aspectos de la invención, la velocidad de aplicación (típicamente a las malezas y/o a los cultivos de plantas útiles y/o a su locus) del compuesto de fórmula (I) (que puede ser opcionalmente una sal agroquímicamente aceptable de este) generalmente es de 1 a 2000 g del compuesto de fórmula (I) por hectárea (ha) (medido como el compuesto libre de sal, es decir, excluido 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, preferentemente 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, excluido el peso de cualquier contraión de sal asociado). En una realización preferida, las velocidades de aplicación anteriores son para aplicación después de la emergencia del compuesto de fórmula (I) (que puede ser opcionalmente una de sus sales agroquímicamente aceptables).

En todos los aspectos de la invención, el compuesto de fórmula (I) puede aplicarse (típicamente a las malezas y/o a los cultivos de plantas útiles y/o a su locus) antes y/o después de la emergencia, pero preferentemente se aplica después de la emergencia.

25 **Otros posibles usos, p. ej., posibles usos insecticidas y/o acaricidas**

El uso y finalidad 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 frente a uno o más tipos de plaga (en particular, plagas asociadas con la agricultura y/o almacenamiento de alimentos). Por ejemplo, al menos algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden tener al menos alguna actividad insecticida, acaricida, molusquicida y/o nematocida.

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

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

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

Los insectos, acáridos, nematodos y/o moluscos se denominan colectivamente plagas en adelante en la presente.

Algunos ejemplos de especies de plagas, sobre y/o a las que los compuestos de fórmula (I) se pueden probar y/o aplicar incluyen una o más de: *Myzus spp.* tal como *Myzus persicae* (áfido), *Aphis spp.* tal como *Aphis gossypii* (áfido) o *Aphis fabae* (áfido), *Lygus spp.* (miridos), *Dysdercus spp.* (miridos), *Nilaparvata lugens* (fulgoromorfo), *Nephotettix incticeps* (cicadélido), *Nezara spp.* (chinches hediondas), *Euschistus spp.* (chinches hediondas), *Leptocorisa spp.* (chinches hediondas), *Frankliniella occidentalis* (trisanóptero), Thrips spp. (trisanópteros), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Anthonomus grandis* (gorgojo del algodón), *Aonidiella spp.* (cocoideos), *Trialeurodes spp.* (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (barrenador del maíz europeo), *Spodoptera littoralis* (oruga de la hoja del algodón), *Heliothis virescens* (gusano cogollero del tabaco), *Helicoverpa armigera* (isoca bolillera), *Helicoverpa zea* (isoca bolillera), *Sylepta derogata* (enrullador de la hoja del algodón), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (palomilla dorso de diamante), *Agrotis spp.* (gusanos cortadores), *Chilo suppressalis* (barrenador del tallo del arroz), *Locusta migratoria* (acridido), *Chortiocetes terminifera* (acridido), *Diabrotica spp.* (gusanos de la raíz), *Panonychus ulmi* (arañuela roja

5 europea), *Panonychus citri* (arañuela roja de los cítricos), *Tetranychus* spp. tal como *Tetranychus urticae* (arañuela bima-
 10 culada) o *Tetranychus cinnabarinus* (arañuela roja común), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro del tostado de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro blanco), *Brevipalpus* spp. (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata canina americana), *Ctenocephalides felis* (pulga felina),
 15 *Liriomyza* spp. (minador), *Musca domestica* (mosca común), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (moscas azules), *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*) o de las Termitidae (por ejemplo, *Globitermes sulphureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga roja), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraón), *Damalinia* spp. o *Linognathus* spp. (piojo malófago o piojo hematófago), *Meloidogyne* spp. (nematodos inductores de anguilulosis), *Globodera* spp. o *Heterodera* spp. (nematodos inductores de quistes), *Pratylenchus* spp. (nematodos inductores de lesiones), *Rhodopholus* spp. (nematodos barrenadores del bananero), *Tylenchulus* spp. (nematodos de los cítricos), *Haemonchus contortus* (gusano alambre), *Caenorhabditis elegans* (anguilula del vinagre),
 20 *Trichostrongylus* spp. (nematodos gastrointestinales) y/o *Deroceras reticulatum* (babosa).

Combinaciones y mezclas

20 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para su uso en un método para controlar malezas (en particular, 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 herbicidamente eficaz de este) y un vehículo, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptable, y que también comprende uno o más herbicidas adicionales y/o un protector.

En todos los aspectos de la invención, el compuesto de fórmula (I) se encuentra opcionalmente presente (por ejemplo, cuando sea químicamente posible) como una sal agroquímicamente aceptable (p. ej., sal de metal, sulfonio o amonio agroquímicamente aceptable) de este.

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

30 Los compuestos de fórmula (I) de conformidad con la invención pueden utilizarse en combinación con uno o más herbicidas adicionales, por ejemplo, como componente(s) de mezcla para el compuesto de fórmula (I). De preferencia, en estas mezclas (en particular en las mezclas específicas divulgadas a continuación), el compuesto de fórmula (I) es uno de los compuestos específicos divulgados en la presente, por ejemplo, a continuación (en particular, cualquiera de los compuestos A1 a A29, o A30 a A41, o A42 o A45, o cualquiera de los compuestos divulgados en cualquiera de las tablas 1 a 60), presente como un compuesto libre y/o como una sal agroquímicamente aceptable de este.

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

35 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 + acroleina, compuesto de fórmula I + alaclor, compuesto de fórmula I + aloxidima, compuesto de fórmula I + alcohol de alilo, compuesto de fórmula I + ametrina, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfuron, compuesto de fórmula I + aminopirialid, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + sulfamato de amonio, compuesto de
 40 fórmula I + anilofos, compuesto de fórmula I + asulam, compuesto de fórmula I + atratona, compuesto de fórmula I + atrazina, compuesto de fórmula I + azimsulfuron, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I + beflubutamid, compuesto de fórmula I + benazolina, compuesto de fórmula I + benfluralina, compuesto de fórmula I + benfuresat, compuesto de fórmula I + bensulfuron, compuesto de fórmula I + bensulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + bensulida, compuesto de fórmula I + bentazona, compuesto de fórmula I + benzfendizona, compuesto de
 45 fórmula I + benzobiciclon, compuesto de fórmula I + benzofenap, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bilanafos, compuesto de fórmula I + bispiribac, compuesto de fórmula I + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula I + borax, compuesto de fórmula I + bromacilo, compuesto de fórmula I + bromobutida, compuesto de fórmula I + bromoxinilo, compuesto de fórmula I + heptanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula I + octanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula I + heptanoato de bromoxinilo + octanoato de bromoxinilo, compuesto de
 50 fórmula I + butaclor, compuesto de fórmula I + butafenacilo, compuesto de fórmula I + butamifos, compuesto de fórmula I + butralina, compuesto de fórmula I + butroxidim, compuesto de fórmula I + butilato, compuesto de fórmula I + ácido cacodílico, compuesto de fórmula I + clorato de calcio, compuesto de fórmula I + cafenstrol, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + CDEA, compuesto de fórmula I + CEPC, compuesto de fórmula I + cloransulam, compuesto de fórmula I + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula I + clorflurenol, compuesto de fórmula I + clorflurenol-metilo, compuesto de fórmula I + cloridazona, compuesto de fórmula I + clorimuron, compuesto de fórmula I + clorimuron-etilo, compuesto de fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de fórmula I + clorotoluron, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfuron, 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 + cinosulfuron, compuesto de fórmula I + cisanilida, compuesto de fórmula I +

cletodim, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula I + clomazona, compuesto de fórmula I + clomeprop, compuesto de fórmula I + clopiralid, compuesto de fórmula I + cloransulam, compuesto de fórmula I + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula I + CMA, compuesto de fórmula I + 4-CPB, compuesto de fórmula I + CPMF, compuesto de fórmula I + 4-CPP, compuesto de fórmula I + CPPC, compuesto de fórmula I + cresol, compuesto de fórmula I + cumilurón, compuesto de fórmula I + cianamida, compuesto de fórmula I + cianazina, compuesto de fórmula I + cicloato, compuesto de fórmula I + ciclosulfamurón, compuesto de fórmula I + cicloxidim, compuesto de fórmula I + cialofop, compuesto de fórmula I + cialofop-butilo, compuesto de fórmula I + 2,4-D, compuesto de fórmula I + 2,4 D dimetilamonio, compuesto de fórmula I + 2,4 D 2 etilhexilo, compuesto de fórmula I + una sal de colina de 2,4 D (ver por ejemplo ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula I + 2,4-D + glifosato, compuesto de fórmula I + 2,4 D dimetilamonio + glifosato, compuesto de fórmula I + 2,4 D 2 etilhexil + glifosato, compuesto de fórmula I + una sal de colina de 2,4 D + glifosato (ver por ejemplo ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula I + 3,4-DA, compuesto de fórmula I + daimurón, compuesto de fórmula I + 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 dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina (ver por ejemplo US2012/0184434A1), compuesto de fórmula I + dicamba + glifosato, compuesto de fórmula I + dicamba-dimetilamonio + glifosato, compuesto de fórmula I + dicamba-potasio + glifosato, compuesto de fórmula I + dicamba-sodio + glifosato, compuesto de fórmula I + dicamba-diglicolamina + glifosato, compuesto de fórmula I + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina + glifosato (ver por ejemplo US2012/0184434A1), compuesto de fórmula I + diclobenilo, compuesto de fórmula I + orto-diclorobenceno, compuesto de fórmula I + para-diclorobenceno, compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclorprop-P, compuesto de fórmula I + diclofop, compuesto de fórmula I + diclofop-metilo, compuesto de fórmula I + diclosulam, compuesto de fórmula I + difenzoquato, compuesto de fórmula I + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula I + diflufenicán, compuesto de fórmula I + diflufenzopir, compuesto de fórmula I + dimefurón, compuesto de fórmula I + dimepiperato, compuesto de fórmula I + dimetaclor, compuesto de fórmula I + dimetametrina, compuesto de fórmula I + dimetenamida, compuesto de fórmula I + dimetenamid-P, compuesto de fórmula I + dimetipina, compuesto de fórmula I + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula I + dinitramina, compuesto de fórmula I + dinoterb, compuesto de fórmula I + difenamid, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + dibromuro dediquat, 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 + etalfuralina, compuesto de fórmula I + etametsulfurón, compuesto de fórmula I + etametsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + etofumesato, compuesto de fórmula I + etoxifeno, compuesto de fórmula I + etoxisulfurón, compuesto de fórmula I + etobenzanida, compuesto de fórmula I + fenoxaprop, 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 + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop, compuesto de fórmula I + fluazifop-butilo, compuesto de fórmula I + fluazifop-P, compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flucetosulfurón, compuesto de fórmula I + flucloralina, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flufenpir, compuesto de fórmula I + flufenpir-etilo, compuesto de fórmula I + flumetsulam, compuesto de fórmula I + flumiclorac, compuesto de fórmula I + flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula I + flumioxazina, 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 + 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 + imazaquina, compuesto de fórmula I + imazetapir, compuesto de fórmula I + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + indanofán, compuesto de fórmula I + yodometano, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + ioxinilo, 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 + isoxabeno, compuesto de fórmula I + isoxaclortol, compuesto de fórmula I + isoxaflutol, compuesto de fórmula I + carbutilato, compuesto de fórmula I + lactofeno, compuesto de fórmula I + lenacilo, compuesto de fórmula I + linurona, 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 + mfenacet, compuesto de fórmula I + mefluidida, compuesto de fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + mesotrión, compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitrona, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metazosulfurón (NC-620, No. de Reg. CAS 868680-84-6), compuesto de fórmula I + metabenztiázurón, compuesto de fórmula I + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula I + metildimron, compuesto de fórmula I + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula I + metobenzurón, compuesto de fórmula I + metolaclor, compuesto de fórmula I + S-metolaclor, compuesto de fórmula I + metosulam, compuesto de fórmula I + metoxurón, compuesto de fórmula I + metribuzina, compuesto de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + MK-616, compuesto de fórmula I + molinato, compuesto de fórmula I + monolinurón, compuesto de fórmula I + MSMA, compuesto de fórmula I + naproanilida, compuesto de fórmula I + napropamida, compuesto de fórmula I + naptalam, compuesto de fórmula I + neburona, compuesto de fórmula I + nicosulfurón, compuesto de fórmula I + ácido nonanoico, compuesto de fórmula I + norflurazona, compuesto de fórmula I + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula I + orbencarb, compuesto de fórmula I + ortosulfamurón, compuesto de fórmula I + orizalina, compuesto de fórmula I + oxadiargilo, compuesto de fórmula I + oxadiazón, compuesto de fórmula I + oxasulfurón, compuesto de fórmula I + oxaziclomefona, compuesto de fórmula I + oxifluorfenó, compuesto de fórmula I + paraquat, compuesto de fórmula I + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula I + pebulato, compuesto de fórmula I + pendimetalina, compuesto de fórmula I + penoxsulam, compuesto de fórmula I + pentaclorofenol, compuesto de fórmula I + pentanoclor, compuesto de fórmula I + pentoxazona, compuesto de fórmula I + petoxamida, compuesto de fórmula I + aceites de petróleo, compuesto de fórmula I + fenmedifam, compuesto de fórmula I + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula I + picloram, compuesto de fórmula I + picolinafeno, compuesto de fórmula I + pinoxadeno, 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 + profluazol, compuesto de fórmula I + profoxidim, compuesto de fórmula I + prometón, compuesto de fórmula I + prometrina, compuesto de fórmula I + propaclor, compuesto de fórmula I + propanilo, compuesto de fórmula I + propaquizafop, compuesto de fórmula I + propazina, compuesto de fórmula I + profam, compuesto de fórmula I + propisoclor, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + propirisulfurón (T-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 + piraclonilo, compuesto de fórmula I + piraflufeno, compuesto de fórmula I + piraflufen-etilo, compuesto de fórmula I + pirazolinato, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula I + pirazoxifeno, compuesto de fórmula I + piribenzoxima, compuesto de fórmula I + piributicarb, compuesto de fórmula I + piridafol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piriftalida, compuesto de fórmula I + piriminobac, compuesto de fórmula I + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula I + pirimisulfano, 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 + setoxidima, 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 + sulcotrión, compuesto de fórmula I + sulfentazona, compuesto de fórmula I + sulfometurón, compuesto de fórmula I + sulfometurón-metilo, compuesto de fórmula I + sulfosato, compuesto de fórmula I + sulfosulfurón, compuesto de fórmula I + ácido sulfúrico, compuesto de fórmula I + aceites de alquitrán, compuesto de fórmula I + 2,3,6-TBA, compuesto de fórmula I + TCA, compuesto de fórmula I + TCA-sodio, compuesto de fórmula I + tebutiurón, compuesto de fórmula I + tepraloxidima, compuesto de fórmula I + terbacilo, compuesto de fórmula I + terbutetón, compuesto de fórmula I + terbutilazina, compuesto de fórmula I + terbutrina, compuesto de fórmula I + tenilclor, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + tiobencarb, compuesto de fórmula I + tiocarbazilo, compuesto de fórmula I + topamezona, compuesto de fórmula I + tralkoxidima, compuesto de fórmula I + tri-alato, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de fórmula I + triaziflam, compuesto de fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula I + tricamba, compuesto de fórmula I + triclopir, compuesto de fórmula I + trietazina, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + triflusulfurón, compuesto de fórmula I + triflusulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula I + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + ester 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 + ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ilcarbonilsulfamoil]-5-metil-2-fenilo-3-carboxílico (BAI636), compuesto de fórmula I + BAI747 (No. de Reg. CAS 335104-84-2), compuesto de fórmula I + topamezona (No. de Reg. CAS 210631-68-8), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (que es biciclopirona, No. de Reg. CAS 352010-68-5), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-ciclopropil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto del ejemplo P8 divulgado en las páginas 31-32 y 35-36 de WO 2010/136431 A9 (Singenta Limited), y que también es el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 de WO 2011/073616 A2 (Singenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo

de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto del ejemplo P9 divulgado en las páginas 36 a 37 y 40 a 41 de WO 2010/136431 A9 (Singenta Limited), y que también es el compuesto A-12 divulgado en la página 10 de WO 2011/073616 A2 (Singenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-66 divulgado en la página 95 de WO 2008/071405 A1 (Singenta Participations AG y Singenta Limited), y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Singenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-45 divulgado en la página 93 de WO 2008/071405 A1 (Singenta Participations AG y Singenta Limited), y que también es el compuesto del ejemplo P10 divulgado en las páginas 41 y 45 de WO 2010/136431 A9 (Singenta Limited), y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Singenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), 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 de WO 2008/071405 A1 (Singenta Participations AG y Singenta Limited), y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 de WO 2011/073615 A2 (Singenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo, tal como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexil como protector) estas partes que se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en WO 2010/059680 (Dow, por ejemplo, tal como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexil u otro protector) estas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, y compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo, tal como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser un protector) estas partes se incorporan allí a modo de referencia, compuesto de fórmula I + halauxifeón (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 + halauxifenmetil (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato de metilo, 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 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxilato de metilo, No. de Reg. CAS 858954-83-3), compuesto de fórmula I + aminociclopiraclor-potasio (que es 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxilato de potasio, No. de Reg. CAS 858956-35-1), compuesto de fórmula I + saflufenacilo (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 + iofensulfuron (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 + iofensulfuron-sodio (que es N-(2-iodofenilsulfonil)-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 + clacifos (que es [(1RS)-1-(2,4-diclorofenoxiacetoxi)etil]fosfonato de dimetilo, también conocido como Ixiancaolín o Iuxiancaolín, No. de Reg. CAS 215655-76-8), compuesto de fórmula I + ciclopimorato (que es morfolina-4-carboxilato de 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)piridazin-4-ilo, 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 encuentran opcionalmente en la forma de un éster (en particular un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular una sal agroquímicamente aceptable) de este (por ejemplo, cuando fuera químicamente posible). Los componentes de mezcla mencionados anteriormente para el compuesto de fórmula (I) se mencionan generalmente, por ejemplo, en *The Pesticide Manual*, 15ª edición (2009) o 16ª edición (2012), ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council.

En la presente memoria descriptiva, "No. de Reg. CAS" o "RN CAS" significa el número de registro de servicio de abstractos químicos del compuesto descrito.

Para aplicaciones en cereales, se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de fórmula I + aclonifeno, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminopiraldil, compuesto de fórmula I + beflubutamida, compuesto de fórmula I + benfluralina, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bromoxinilo, compuesto de fórmula I + heptanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula I + octanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula I + heptanoato de bromoxinilo + octanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula I + butafenacilo, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + clorotolurón, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfurón, compuesto de fórmula I + cinidón-etilo, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula I + clopiralida, compuesto de fórmula I + 2,4-D, compuesto de fórmula I + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula I + 2,4 D 2 etilhexilo, compuesto de fórmula I + una sal de colina de 2,4-D (ver, por ejemplo, ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula I + dicamba-potasio, compuesto de fórmula I + dicamba-sodio, compuesto de fórmula I + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula I + una sal de dicamba de N,N-bis[aminopropil]metilamina (ver, por ejemplo, US2012/0184434A1), compuesto de fórmula I + diclobenilo, compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclofop, compuesto de fórmula I + diclofop-metilo,

compuesto de fórmula I + difenzoquato, compuesto de fórmula I + metilsulfato de difenzoquat, compuesto de fórmula I + diflufenicán, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula I + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + fluorecloridona, compuesto de fórmula I + fluoxipir, compuesto de fórmula I + fluoxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluoxipir-butometilo, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula I + ioxinilo, compuesto de fórmula I + isoproturón, compuesto de fórmula I + linurón, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop-P, compuesto de fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metribuzina, compuesto de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + pendimetalina, compuesto de fórmula I + picolinafeno, compuesto de fórmula I + pinoxadeno, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + propanilo, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + pirasulfotol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de fórmula I + piroxsulam compuesto de fórmula I + sulfosulfurón, compuesto de fórmula I + tembotriona, compuesto de fórmula I + terbutrina, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tiencarbazona, compuesto de fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralkoxidim, compuesto de fórmula I + tri-alato, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + trinexapac-etil y compuesto de fórmula I + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-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 WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo, tal como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexil como protector) estas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en WO 2010/059680 (Dow, por ejemplo, como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexil u otro protector) estas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula I + halauxifeno (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 + halauxifen-metil (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato de metilo, No. de Reg. CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfuron (que es 1-(2-iodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg. CAS 1144097-22-2), o compuesto de fórmula I + iofensulfuron-sodio (que es N-(2-iodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato de sodio, No. de Reg. CAS 1144097-30-2);

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

Para aplicaciones en cereales, se prefiere aún más una mezcla que comprende: un compuesto de fórmula (I) + amidosulfurón, compuesto de fórmula (I) + aminopirralida, compuesto de fórmula (I) + beflubutamida, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + heptanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + octanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + heptanoato de bromoxinilo + octanoato de bromoxinilo, 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) + clopiralida, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + 2,4 D 2 etilhexilo, compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D (ver, por ejemplo, ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula (I) + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina (ver, por ejemplo, US2012/0184434A1), compuesto de fórmula (I) + difenzoquato, compuesto de fórmula (I) + metilsulfato de difenzoquato, compuesto de fórmula (I) + diflufenicano, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + fluoxipir, compuesto de fórmula I + fluoxipir-meptilo, compuesto de fórmula I + fluoxipir-butometilo, compuesto de fórmula (I) + flurtamona, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + picolinafeno, compuesto de fórmula (I) + pinoxadeno, compuesto de fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto de fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de fórmula (I) + piroxsulam, compuesto de fórmula (I) + sulfosulfurón, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón-metilo,

compuesto de fórmula I + topamezona, compuesto de fórmula (I) + tralkoxidim, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + trifluralina, compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-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 WO 2010/059676 (Dow, por ejemplo, como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexil como protector) estas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en WO 2010/059680 (Dow, por ejemplo, tal como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser más cloquintocet-mexil u otro protector) estas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula I + halauxifeno (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 + halauxifen-metil (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato de metilo, No. de Reg CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfuron (que es 1-(2-iodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg CAS 1144097-22-2), o compuesto de fórmula I + iofensulfuron-sodio (que es N-(2-iodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato de sodio, No. de Reg CAS 1144097-30-2);

donde los componentes de mezcla para el compuesto de fórmula (I) pueden estar opcionalmente en la forma de un éster (en particular un éster agroquímicamente aceptable) o una sal (en particular una sal agroquímicamente aceptable) de este (por ejemplo, cuando fuera 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) + cialofop, compuesto de fórmula (I) + cialofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + 2,4 D 2 etilhexilo, compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D (ver, por ejemplo, ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula (I) + daimurón, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula I + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina (ver, por ejemplo, US2012/0184434A1), compuesto de fórmula (I) + diquat, compuesto de fórmula (I) + dibromuro de diquat, 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) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + glifosato-diamonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato-isopropilamonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato-potasio, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + ipfencarbazona (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) + glifosato de n-metilo, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + orizalina, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + dicloruro de paraquato, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + profoxidima, compuesto de fórmula (I) + propanilo, 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) + pirazoxifeno, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxima, compuesto de fórmula (I) + piriftalida, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfano, 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-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto del ejemplo P8 divulgado en las páginas 31-32 y 35-36 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto del ejemplo P9 divulgado en las páginas 36 a 37 y 40 a 41 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-66 divulgado en la página 95 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-45

divulgado en la página 93 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto del ejemplo P10 divulgado en las páginas 41 y 45 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), 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 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo, tal como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser un protector) estas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula I + halauxifeno (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 + halauxifen-metil (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato de metilo, No. de Reg. CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfuron (que es 1-(2-iodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg. CAS 1144097-22-2), compuesto de fórmula I + iofensulfuron-sodio (que es N-(2-iodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato de sodio, 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);

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

Para aplicaciones en arroz, se prefiere aún más 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) + benzobociclón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + 2,4 D 2 etilhexilo, compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D (ver, por ejemplo, ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1), compuesto de fórmula (I) + daimurón, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio, compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina, compuesto de fórmula I + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina (ver, por ejemplo, US2012/0184434A1), compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + fenoxasulfona (No. de Reg. CAS 639826-16-7), compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + ipfencarbazone (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) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, 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) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifeno, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxima, compuesto de fórmula (I) + piriftalida, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfano, compuesto de fórmula (I) + quinclorac, compuesto de fórmula (I) + tefuritriona, 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-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto del ejemplo P8 divulgado en las páginas 31 a 32 y 35 a 36 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto del ejemplo P9 divulgado en las páginas 36 a 37 y 40 a 41 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-66 divulgado en la página 95 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-45 divulgado en la página 93 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto del ejemplo P10 divulgado en las páginas 41 y 45 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), 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 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + uno de los compuestos herbicidas específicos divulgados en WO 2010/059671 (Dow, por ejemplo, tal como se define en uno de los ejemplos allí y/o, por ejemplo, puede ser un protector) estas partes se incorporan en la presente a modo de referencia, compuesto de fórmula I + halauxifeno (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 + halauxifen-metil (que es 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxilato de metilo, No. de Reg. CAS 943831-98-9), compuesto de fórmula I + iofensulfuron (que es 1-(2-iodofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea, No. de Reg. CAS 1144097-22-2), compuesto de fórmula I + iofensulfuron-sodio (que es N-(2-iodofenilsulfonil)-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamidato de sodio, 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);

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

Para aplicaciones en soja, se prefieren las siguientes mezclas:

compuesto de fórmula (I) + acifluorfen, compuesto de fórmula (I) + acifluorfen-sodio, compuesto de fórmula (I) + ametrina, compuesto de fórmula (I) + atrazina, compuesto de fórmula (I) + bentazona, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + heptanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + octanoato de bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + heptanoato de bromoxinilo + octanoato de bromoxinilo, 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 resistente a 2,4-D, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio (especialmente para aplicaciones a soja resistente a 2,4-D, por ejemplo modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4 D 2 etilhexilo (especialmente para aplicaciones a soja resistente a 2,4-D, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D (ver, por ejemplo, ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1) (especialmente para aplicaciones a soja resistente a 2,4-D, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4-D + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja resistente a 2,4-D y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4-D-dimetilamonio + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja resistente a 2,4-D y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + 2,4 D 2 etilhexilo + glifosato (especialmente para aplicaciones a soja resistente a 2,4-D y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + una sal de colina de 2,4-D + glifosato (ver, por ejemplo, ejemplos 2 y 3 de WO2010/123871A1) (especialmente para aplicaciones a soja resistente a 2,4-D y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula I + una sal de dicamba de N,N-bis-[aminopropil]metilamina (ver, por ejemplo, US2012/0184434A1) (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba + glifosato (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-dimetilamonio + glifosato (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-potasio + glifosato (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-sodio + glifosato (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + dicamba-diglicolamina + glifosato (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba y/o resistente a glifosato, por ejemplo, genéticamente modificada), compuesto de fórmula I + una sal de N,N-bis-[aminopropil]metilamina dicamba + glifosato (ver, por ejemplo, US2012/0184434A1) (especialmente para aplicaciones de soja resistente a dicamba y/o resistente a glifosato, por ejemplo, modificada genéticamente), compuesto de fórmula (I) + diclosulam, compuesto de fórmula (I) + dimetenamida, compuesto de fórmula (I) + dimetenamida-P, compuesto de fórmula (I) + diquat, compuesto de fórmula (I) + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula (I) + diurón, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fluzifop, compuesto de fórmula (I) + fluzifop-butilo, compuesto de fórmula (I) + fluzifop-P, compuesto de fórmula (I) + fluzifop-P-butilo, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, compuesto de fórmula (I) +

flutiacet, compuesto de fórmula (I) + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula (I) + fomesafeno, compuesto de fórmula (I) + glufosinato (especialmente para aplicaciones de soja resistente a glufosinato, por ejemplo, genéticamente modificada), compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio (especialmente para aplicaciones de soja resistente a glufosinato, por ejemplo, genéticamente modificada), compuesto de fórmula (I) + glifosato (especialmente para aplicaciones de soja resistente a glifosato, por ejemplo, genéticamente modificada), compuesto de fórmula (I) + glifosato-diamonio (especialmente para aplicaciones de soja resistente a glifosato, por ejemplo, genéticamente modificada), compuesto de fórmula (I) + glifosato-isopropilamonio (especialmente para aplicaciones de soja resistente a glifosato, por ejemplo, genéticamente modificada), compuesto de fórmula (I) + glifosato-potasio (especialmente para aplicaciones de soja resistente a glifosato, por ejemplo, genéticamente modificada), compuesto de fórmula (I) + imazetapir, compuesto de fórmula (I) + lactofeno, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor, compuesto de fórmula (I) + metribuzina, compuesto de fórmula (I) + oxifluorfenol, compuesto de fórmula (I) + paraquat, compuesto de fórmula (I) + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona, compuesto de fórmula (I) + quizalofop, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-etilo, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P-tefurilo, compuesto de fórmula (I) + saflufenacilo, compuesto de fórmula (I) + setoxidim, compuesto de fórmula (I) + sulfentrazona, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurona, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurona-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 del ejemplo P8 divulgado en las páginas 31 a 32 y 35 a 36 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-13 divulgado en las páginas 4, 5, 7 y 11 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto del ejemplo P9 divulgado en las páginas 36 a 37 y 40 a 41 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-12 divulgado en la página 10 de WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-66 divulgado en la página 95 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-4 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), compuesto de fórmula (I) + 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (que es el compuesto A-45 divulgado en la página 93 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto del ejemplo P10 divulgado en las páginas 41 y 45 de WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-7 divulgado en la página 7 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia), 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 de WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG y Syngenta Limited), y que es también el compuesto A-9 divulgado en la página 8 de WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), estas partes de estas publicaciones se incorporan en la presente a modo de referencia);

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

En las composiciones o mezclas mencionadas anteriormente que comprenden un compuesto de fórmula (I) (en particular, uno de los compuestos específicos divulgados en la presente, por ejemplo, cualquiera de los compuestos A1 a A29, o A30 a A41, o A42 o A45, o cualquiera de los compuestos divulgados en cualquiera de las tablas 1 a 60, presentes tanto como un compuesto libre y/o como una sal agroquímicamente aceptable de este) y uno o más herbicidas adicionales, la relación de peso del compuesto de fórmula (I) para cada herbicida adicional puede variar en un amplio intervalo y es, típicamente, de 300:1 a 1:500, especialmente de 150:1 a 1:200, más especialmente de 100:1 a 1:100, aún más especialmente de 30:1 a 1:30. Típicamente, estas relaciones de peso se miden como uno o más compuestos libres, es decir, excluyendo el peso de uno o más contraiones de sales asociados.

De forma alternativa o adicional, en composiciones herbicidas, los compuestos de fórmula (I) de conformidad con la invención también pueden utilizarse en combinación con un protector. De preferencia, en estas mezclas, el compuesto de fórmula (I) es uno de los compuestos específicos divulgados en la presente, por ejemplo, a continuación (en particular, cualquiera de los compuestos A1 a A29, o A30 a A41, o A42 o A45, o cualquiera de los compuestos divulgados en cualquiera de las tablas 1 a 60), presente como un compuesto libre y/o como una sal agroquímicamente aceptable de este. Se tienen especialmente en consideración las siguientes mezclas con protectores:

compuesto de fórmula (I) + cloquintocet-metilo, compuesto de fórmula (I) + ácido cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable de este, compuesto de fórmula (I) + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula (I) + ácido fenclorazol o una sal agroquímicamente aceptable de este, compuesto de fórmula (I) + mefenpir-dietilo, compuesto de fórmula (I) + diácido mefenpir, compuesto de fórmula (I) + isoxadifén-etilo, compuesto de fórmula (I) + ácido isoxadifén, compuesto de fórmula (I) + furilazol, compuesto de fórmula (I) + isómero R de furilazol, compuesto de fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de fórmula (I) + benoxacor, compuesto

de fórmula I + diclormid, compuesto de fórmula I + AD-67, compuesto de fórmula I + oxabetrinilo, compuesto de fórmula I + ciometrinilo, compuesto de fórmula I + isómero Z de ciometrinilo, compuesto de fórmula I + fenclorim, compuesto de fórmula I + ciprosulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304,415, compuesto de fórmula I + diciclonón, compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA-24, compuesto de fórmula I + R-29148 y compuesto de fórmula I + PPG-1292.

Los protectores y herbicidas mencionados anteriormente se describen, por ejemplo, en el *Pesticide Manual*, 14^a edición, British Crop Production Council, 2006; o el *Pesticide Manual*, 15^a edición (2009) o 16^a 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 páginas 1497 a 1505 y referencias allí. PPG-1292 se conoce de WO 2009/211761. N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se conoce de, por ejemplo, EP365484.

En especial, preferentemente, en una composición o mezcla que comprende un compuesto de fórmula (I) (en particular, uno de los compuesto específicos divulgados en la presente, por ejemplo, cualquiera de los compuestos A1 a A29, o A-30 a A-41, o A42 o A45, o cualquiera de los compuestos divulgados en cualquiera de las tablas 1 a 60, presente como un compuesto libre y/o como una sal agroquímicamente aceptable de este) y un protector, dicho protector comprende (por ejemplo, es) benoxacor, cloquintocet-mexilo, ácido de cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable, ciprosulfamida, mefenpir-dietil, isoxadifen-etil y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]-bencenosulfonamida. Aun más preferentemente, el protector comprende (por ejemplo, es) cloquintocet-mexilo, ácido cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable de este, mefenpir-dietil y/o isoxadifen-etil; en particular para utilizar en cereales diferentes de avena tales como trigo, cebada, centeno y/o tritical. Cloquintocet-mexil es particularmente valioso y es el protector más preferido, especialmente para utilizar en cereales diferentes de avena tales como trigo, cebada, centeno y/o tritical.

En las composiciones o mezclas mencionadas anteriormente que comprenden un compuesto de fórmula (I) (en particular, uno de los compuestos específicos divulgados en la presente, por ejemplo, cualquiera de los compuestos A1 a A29, o A-30 a A-41, o A42 o A45, o cualquiera de los compuestos divulgados en cualquiera de las tablas 1 a 60, presente tanto como un compuesto libre y/o como una sal agroquímicamente aceptable de este) con un protector, la relación de peso del compuesto de fórmula (I) para dicho protector puede variar en un amplio intervalo y es, típicamente, de 200:1 a 1:200, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente de 20:1 a 1:20, aún más especialmente de 20:1 a 1:10. De preferencia, el protector comprende (por ejemplo, es) cloquintocet-mexilo, ácido de cloquintocet o una sal agroquímicamente aceptable de este, mefenpir-dietilo y/o isoxadifen-etilo, y la relación de peso del compuesto de fórmula (I) para dicho protector es de 20:1 a 1:10, más preferentemente de 15:1 a 1:2 (esto puede ser, por ejemplo, para utilizar en cereales diferentes de avena). Típicamente, estas relaciones de peso se miden como uno o más compuestos libres, es decir, excluyendo el peso de uno o más contraiones de sales asociados.

Velocidades de aplicación de herbicida (por ejemplo, compuesto de fórmula (I)) y/o protector: La velocidad de aplicación de protector con relación al compuesto de fórmula (I) depende principalmente del modo de aplicación. En el caso de tratamiento de campo y/o suelo y/o planta (por ejemplo, en un campo o invernadero): por ejemplo se aplican de 0.5 a 1000 g de protector por ha, o preferentemente de 1 a 250 g o de 2 a 200 g de protector por ha; y/o generalmente de 1 a 2000 g de compuesto de fórmula (I) por ha, o se aplican preferentemente de 5 a 500 g o de 10 a 400 g de compuesto de fórmula (I) por ha. ha = hectárea. Típicamente, estas velocidades de aplicación se miden como el compuesto libre, es decir, excluyendo el peso de uno o más contraiones de sales asociados. En el tratamiento de campo y/o planta, la aplicación del compuesto de fórmula (I) se utiliza preferentemente después de la emergencia.

Los compuestos y/o composiciones herbicidas de conformidad con la invención son adecuados para todos los métodos de aplicación regular en agricultura, tal como, por ejemplo, aplicación previa a la emergencia, aplicación posterior a la emergencia y desinfección de semillas. Se prefiere la aplicación posterior a la emergencia. Según el uso pretendido, los protectores pueden utilizarse para tratar previamente el material de semillas de la planta de cultivo (desinfección de las semillas o plántulas) o introducirse en el suelo antes o después de la siembra, seguido de la aplicación del compuesto (sin protección) de fórmula (I), opcionalmente en combinación con un coherbicida. Puede, sin embargo, aplicarse también solo o junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas. El tratamiento de las plantas o el material vegetal con el protector puede entonces ocurrir en principio independientemente del momento de aplicación del herbicida. En general, se prefiere el tratamiento de la planta mediante aplicación simultánea del herbicida y protector (por ejemplo, en la forma de una mezcla de tanque). La velocidad de aplicación de protector con relación al herbicida depende principalmente del modo de aplicación. En el caso del tratamiento de campo y/o suelo y/o planta (por ejemplo, en un campo o invernadero), generalmente se aplican de 0.001 a 5.0 kg de protector/ha, preferentemente de 0.001 a 0.5 kg de protector/ha. Ha = hectárea. En el caso de la desinfección de semillas, generalmente se aplica de 0.001 a 10 g de protector/kg de semilla, preferentemente de 0.05 a 2 g de protector/kg de semilla. Cuando el protector se aplica en forma líquida, con remojo de semillas, un poco antes de la siembra, es ventajoso utilizar soluciones de protección que contengan el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10 000 ppm, preferentemente de 100 a 1000 ppm.

En la invención, en el caso del tratamiento del campo y/o suelo y/o planta (por ejemplo, aplicación posterior a la emergencia), se aplica generalmente de 1 a 2000 g de herbicida (en particular, compuesto de fórmula (I))/ha, pero

preferentemente de 5 a 1000 g de herbicida (en particular, compuesto de fórmula (I))/ha, más preferentemente de 10 a 400 g de herbicida (en particular, compuesto de fórmula (I))/ha. Si se utiliza un protector, en el caso del tratamiento de campo y/o suelo y/o planta (por ejemplo, aplicación posterior a la emergencia), se aplica generalmente 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.

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

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición herbicida, por ejemplo, para su uso en un método de control de malezas (en particular, monocotiledóneas tales como malezas monocotiledóneas gramíneas) en cultivos de plantas útiles, que comprenden un compuesto de fórmula (I) tal como se define en la presente (en particular, uno de los compuestos específicos divulgados en la presente, por ejemplo, cualquiera de los compuestos A1 a A29, o A30 a A41, o A42 o A45, o cualquiera de los compuestos divulgados en cualquiera de las Tablas 1 a 60, presente como un compuesto libre y/o como una de sus sales agroquímicamente aceptables) (por ejemplo, una cantidad eficaz como herbicida de este), y un vehículo, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptables, y que comprende también un regulador del crecimiento vegetal, y opcionalmente uno o más herbicidas adicionales (por ejemplo, tal como se describen en la presente, por ejemplo, glifosato y/o dicamba y/o 2,4-D) y opcionalmente un protector (por ejemplo, tal como se describe en la presente).

Preferentemente, el regulador del crecimiento vegetal es: ácido abscísico, acebenzolar-S-metilo, un regulador del crecimiento vegetal brasinoesteroide, 24-epibrasinolida, 28-homobrasinolida, clormequat, un regulador del crecimiento vegetal de citocinina, etefón, etileno, flurprimidol, ácido giberélico, un regulador del crecimiento vegetal de giberelina (en particular, giberelina A3, giberelina A4 o giberelina A7, o giberelina A4 y giberelina A7), GR24, ácido indol-3-acético (IAA), ácido indol-3-butírico (IBA), ácido jasmónico, jasmonato de metilo, un regulador del crecimiento vegetal de karriquina, hidrazida maleica, mefluidida, mepiquat, metilciclopropeno tal como 1-metilciclopropeno, ácido 1-naftalenoacético (NAA), paclobutrazol, prohexadiona, prohexadiona-calcio, ácido salicílico, un regulador del crecimiento vegetal de estrigolactona (tal como estrigol u orobancol o un derivado de uno de estos, o la estrigolactona sintética GR-24) (véase, por ejemplo, K. Yoneyama et al., "Strigolactones as a new plant growth regulator", http://www.niaes.affrc.go.jp/marco/marco2009/english/program/W3-04_Yoneyama_Koichi.pdf), trinexapac-etilo y/o uniconzol, o una sal agroquímicamente aceptable, p. ej. sal de adición de ácido o sal de amonio o metal, p. ej., sal de metal alcalino de cualquiera de estos. Más preferentemente, el regulador del crecimiento vegetal es: ácido giberélico o un regulador del crecimiento vegetal de giberelina (en particular, giberelina A3, giberelina A4 o giberelina A7, o giberelina A4 y giberelina A7), o una sal agroquímicamente aceptable, p. ej. sal de amonio o metal, p. ej., sal de metal alcalino de cualquiera de estos. De la forma más preferente, el regulador del crecimiento vegetal es ácido giberélico o una sal agroquímicamente aceptable, p. ej., sal de amonio o metal, p. ej., sal de metal alcalino de este. El ácido giberélico se prefiere porque WO 2014/071110 A1 (Valent USA Corp.) describe que el ácido giberélico, al mezclarse con cletodim, aumentó el control del cletodim y/o la velocidad de control de pasto Johnson (*Sorghum halepense*) y maíz voluntario; y aumentó el control de maíz voluntario resistente al glifosato (Roundup-Ready™) a los 21 días después de la aplicación de una mezcla de cletodim + dicamba-glicolamina + glifosato + ácido giberélico (en comparación con cletodim + dicamba-glicolamina + glifosato + sulfato amónico).

En las composiciones herbicidas mencionadas anteriormente que comprenden un compuesto de fórmula (I), un vehículo, diluyente y/o disolvente agroquímicamente aceptables, y un regulador del crecimiento vegetal (p. ej., ácido giberélico o una de sus sales) y opcionalmente uno o más herbicidas adicionales y opcionalmente un protector, la relación en peso del compuesto de fórmula (I) respecto al regulador del crecimiento vegetal (p. ej., ácido giberélico o una sal agroquímicamente aceptable, p. ej., sal de metal, p. ej. sal de metal alcalino de este) puede variar a lo largo de un gran intervalo y es, habitualmente, de 500:1 a 1:500, especialmente de 200:1 a 1:200, más especialmente de 100:1 a 1:100, incluso más especialmente de 30:1 a 1:30. Habitualmente, estas relaciones en peso se miden como el o los compuestos libres, es decir, excluido el peso de cualquier contraión o contraiones de sales asociados.

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

50 EJEMPLOS DE PREPARACIÓN

Los entendidos en la técnica apreciarán que determinados compuestos descritos a continuación son β -cetoenoles (beta-cetoenoles), y como tales pueden existir como un único tautómero o como una mezcla de tautómeros de ceto-enol y dicetona, tal como lo describe, por ejemplo, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley e hijos. Los compuestos a continuación, y en la tabla T1 en la presente, se dibujan generalmente como un único tautómero de enol arbitrario, pero debería inferirse que esta descripción abarca la forma dicetona y cualquier enol posible que pueda surgir mediante tautomerismo. Cuando se observa más de un tautómero en la NMR de protón (^1H NMR), los datos descritos son útiles para la mezcla de tautómeros. Asimismo, algunos de los compuestos mostrados a continuación pueden estar presentes en al menos dos formas enantioméricas; a menos que estén dibujados como enantiómeros simples, estos compuestos estarán presentes normalmente como una mezcla de enantiómeros. De forma adicional, algunos de los compuestos pueden existir como diastereoisómeros, y debería

inferirse que estos pueden estar presentes como una mezcla de diastereoisómeros o como cualquier diastereoisómero simple posible. Dentro de la sección experimental detallada, se escoge el tautómero de dicetona con fines de designación, aun cuando el tautómero predominante es la forma enol.

Abreviaturas típicas:

5 DCM - diclorometano

DMF - N,N-dimetilformamida

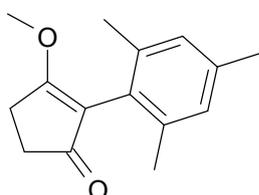
LDA - diisopropilamida de litio

THF - tetrahidrofurano

RT – temperatura ambiente (típicamente de aproximadamente 15 a 30°C tal como de aproximadamente 18 a 25°C)

10 NMR – resonancia magnética nuclear

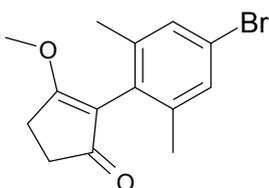
Intermediario 1 - Preparación de 3-metoxi-2-(2,4,6-trimetilfenil)-ciclopent-2-en-1-ona (previamente descrito como Ejemplo 1 etapa 1 en páginas 54-55 de WO 2010/00773 A1)



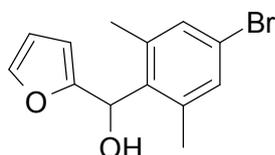
15 A una suspensión de 2-bromo-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (6.75 g, 35.3 mmol), ácido 2,4,6-trimetilfenilborónico (6.99 g, 42.6 mmol) y fosfato de potasio recientemente molido (15 g, 70.6 mmol) en tolueno desgasificado (180 ml) bajo nitrógeno se agregaron Pd(OAc)₂ (159 mg, 0.71 mmol) y S-Fos (2-(diciclohexilfosfino)-2',6'-dimetoxibifenil) (579 mg, 1.41 mmol), y la reacción calentó a 90°C, agitándose bajo nitrógeno durante 4 horas. La mezcla de reacción se repartió entre acetato de etilo (150 ml) y agua (150 ml), y la capa orgánica se eliminó, se agregó gel de sílice a la capa orgánica, el disolvente se evaporó bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice para proporcionar 3-metoxi-2-(2,4,6-trimetilfenil)-ciclopent-2-en-1-ona (6.2 g).

20

Intermediario 2: Preparación de 2-(4-Bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona



Etapa 1: Preparación de ([4-bromo-2,6-dimetilfenil]furan-2-il)metanol (previamente descrito en el Ejemplo 1 etapa 1 en páginas 51-52 de WO 2010/089210 A1)



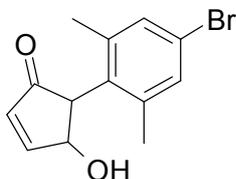
25

Se disolvió 4-bromo-2,6-dimetil-1-yodobenceno (5 g, 16 mmol) en tetrahidrofurano seco (20 ml) y se enfrió a -78°C bajo una atmósfera de seco nitrógeno. Se agregó por goteo cloruro de isopropilmagnesio (2M solución en tetrahidrofurano, 10 ml, 20 mmol) agitando vigorosamente durante 30 minutos. Cuando la reacción se había completado, la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se enfrió a -78°C y se agregó por goteo una solución de 2-furaldehído (2.4 g, 25 mmol) en tetrahidrofurano seco (10 ml) durante 30 minutos. Una vez finalizada la adición, la mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se continuó agitando durante 2 horas. Se agregó una solución de cloruro de amonio acuoso saturado (30 ml) y la mezcla se extrajo con diclorometano (3 x 25 ml). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y el filtrado se evaporó bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar ([4-bromo-2,6-dimetilfenil]furan-2-il)metanol (3.71 g).

30

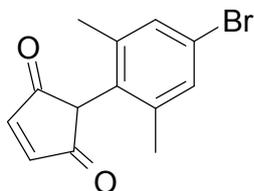
35

Etapa 2: Preparación de 5-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona (previamente descrito en el Ejemplo 1 etapa 2 en página 52 de WO 2010/089210 A1)



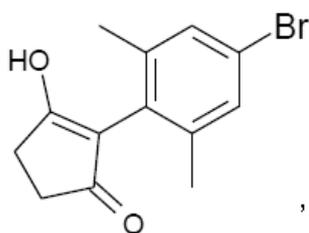
- 5 Se agregó ácido polifosfórico (500 mg) a una (55°C) solución caliente de ([4-bromo-2,6-dimetilfenil]furan-2-il)metanol (843 mg, 3 mmol) en acetona (8 ml) y agua (2 ml) y la mezcla se calentó a 55°C durante 24 horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y la acetona se eliminó bajo presión reducida. La mezcla restante se repartió entre éter dietílico (20 ml) y agua (20 ml). La fase acuosa se extrajo con éter (2 x 50 ml), y posteriormente las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con solución de bicarbonato de sodio acuoso saturado (20 ml), y salmuera (20 ml), se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y el filtrado se evaporó bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar 5-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona (596 mg).

Etapa 3: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (previamente descrito en el Ejemplo 1 etapa 3 en página 52 de WO 2010/089210 A1)

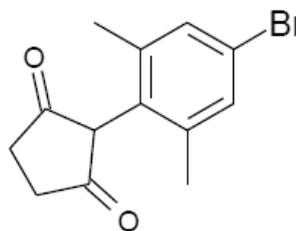


- 15 A una solución de 5-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona (18.33 g, 65 mmol) en acetona (200 ml) a 0°C se agregó, por goteo, una solución de reactivo de Jones (1.67 M, 39 ml, 65 mmol) y la solución amarilla resultante se agitó a 0°C durante 90 minutos. La reacción se inactivó mediante la adición de propan-2-ol (1 ml) y se agitó durante 2 horas adicionales, se agregó salmuera (300 ml) y la reacción se extrajo con acetato de etilo (3 x 250 ml). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y el filtrado se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (17.2 g).

Etapa 4: Preparación de 2-(4-Bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopentano-1,3-diona

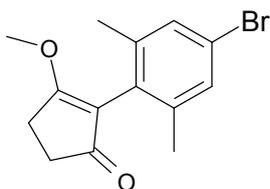


, también presente como



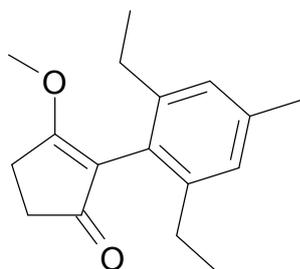
- 25 A una solución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (50 g, 0.18 mol) en ácido acético (2000 ml) a 25-30°C se agregó zinc en polvo (82.3 g, 1.26 mol). La suspensión resultante se calentó a 90°C durante 2 horas, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente y filtrado a través un lecho de tierra de diatomeas. El residuo se lavó con metanol (100 ml x 2) y la solución se concentró al vacío. Se agregó agua destilada y el producto en bruto se extrajo con acetato de etilo (500 ml x 3). Las fracciones orgánicas se combinaron y lavaron con agua destilada, salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío para proporcionar 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopentano-1,3-diona. Este material se utilizó directamente en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa 5: Preparación de 2-(4-Bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona

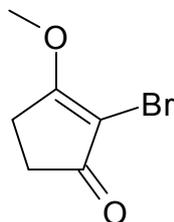


5 A una solución de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopentano-1,3-diona (40 g, 0.143 mol) en acetona (2000 ml) se agregó carbonato de potasio anhidro (98.5 g, 0.714 mol) y yodometano (45 ml, 0.72 mol). La mezcla resultante se agitó a 25-30°C durante 16 horas, los solventes volátiles se eliminaron al vacío, y el residuo se diluyó con agua destilada (200 ml) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 500 ml). Las fracciones orgánicas se combinaron, se lavaron con agua destilada, salmuera, se secaron sobre sodio sulfato, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna para proporcionar 2-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona.

10 **Intermediario 3: 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (previamente descrito en Ejemplo 2, páginas 54-55 de WO2009/019005A2 (Syngenta Limited))**

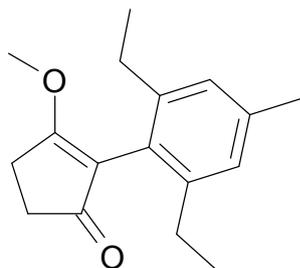


Etapa 1: Preparación de 2-bromo-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona.



15 Se agregó N-bromosuccinimida (24.92 g, 0.140 mol) en porciones durante 1 hora a una solución agitada de 3-metoxiaciclopent-2-enona (14.95 g, 0.133 mol) en 1,2-dicloroetano (300 ml) a 0°C en un recipiente de ámbar. La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 90 minutos adicionales y se eliminó por filtración cualquier sólido restante. El filtrado se evaporó a sequedad bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió en tolueno caliente (600 ml) y se lavó rápidamente con ice-agua fría (2 x 100 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y el filtrado se evaporó bajo presión reducida hasta que quedó en aproximadamente 150 ml. El residuo se enfrió con un baño de hielo y se dejó durante 30 minutos. El sólido resultante se eliminó por filtración, se lavó con hexano (50 ml) y se secó al aire para proporcionar 2-bromo-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona.

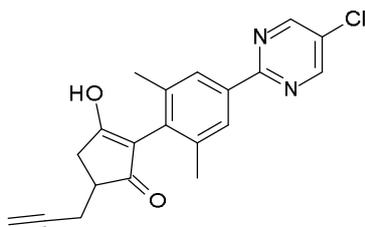
Etapa 2: Preparación de 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona.



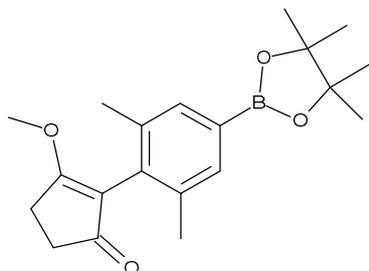
25 A una suspensión agitada de 2-bromo-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (17.5 g, 91.6 mmol), ácido 2,6-dietil-4-metilfenilborónico (26.4 g, 137 mmol) y fosfato de potasio recientemente pulverizado (38.9 g, 183 mmol) en tolueno

- desgasificado anhidro (450 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno se agregaron acetato de paladio (II) (0.411 g, 1.83 mmol) y 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo (1.51 g, 3.67 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 90°C durante 6.5 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante la noche. La reacción se diluyó con agua (400 ml) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 150 ml). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (50 ml), se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y el filtrado se evaporó a sequedad bajo presión reducida para proporcionar un aceite marrón. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar 2-(2,6-dietil-4-metilfenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona.

Ejemplo 1: Preparación de 2-[4-(5-cloropirimidin-2-il)-2,6-dimetilfenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona

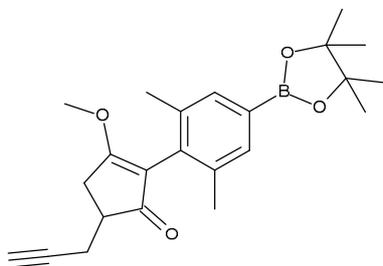


- 10 Etapa 1: Preparación de 2-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclo-pent-2-en-1-ona



- 15 A una mezcla de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclo-pent-2-en-1-ona (que se describe en WO 2011073060) (10.0 g, 33.9 mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (13.0 g, 50.8 mmol), tris(dibencilidaneacetona)dipaladio(0) (1.24 g, 1.36 mmol), acetato de potasio (4.99g, 50.8 mmol) y 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo (2.29 g, 5.42 mmol) bajo nitrógeno se agregó 1,4-dioxano anhidro (150 ml). La mezcla resultante se calentó a 80°C durante 3 horas 15 minutos, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en agua destilada (150 ml). Después de diluir con acetato de etilo (150 ml) las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo adicional (120 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua destilada, salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron a través tierra de diatomeas y se concentraron al vacío. El producto en bruto se trituró con isohexano para proporcionar 2-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclo-pent-2-en-1-ona.

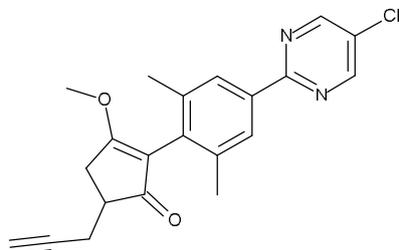
Etapa 2: Preparación de 2-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclo-pent-2-en-1-ona



- 25 A una solución de 2-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclo-pent-2-en-1-ona (0.50 g, 1.46 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (10 ml) bajo nitrógeno a -78°C se agregó por goteo una solución de diisopropilamina de litio (1.30 ml, 2.34 mmol, solución 1.8M en una mezcla de tetrahidrofurano, heptano y etilbenceno). La solución se agitó a -78°C durante 45 minutos, luego de lo cual se agregó por goteo una segunda solución de 3-bromoprop-1-ina (0.195 ml, 1.75 mmol, 80 %p en tolueno) en tetrahidrofurano (1 ml). La reacción se agitó a -78°C durante 1 hora adicional y se dejó calentar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se inactivó con cloruro de amonio acuoso (10 ml) y se diluyó adicionalmente con acetato de etilo (10 ml) y agua destilada (2 ml). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con acetato de etilo (x2).

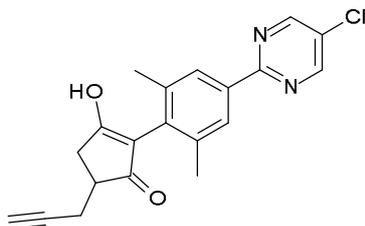
Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron. El filtrado se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona como un sólido amarillo claro.

5 **Etapas 3: Preparación de 2-[4-(5-cloropirimidin-2-il)-2,6-dimetilfenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona**



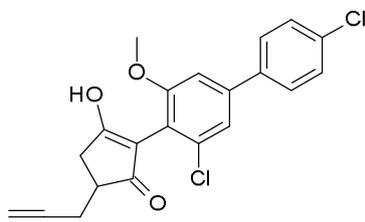
10 A una mezcla de 2-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona (0.225 g, 0.59 mmol), 2-bromo-5-cloro-pirimidina (0.17 g, 0.88 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (0.014 g, 0.012 mmol) bajo nitrógeno se agregó 1,2-dimetoxietano (4 ml) seguido de agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después se agregó una solución acuosa de carbonato de potasio (0.165 g, 1.183 mmol) en agua (1.0 ml) y la mezcla se calentó a 130°C durante 40 minutos bajo irradiación de microondas. La mezcla de reacción se vertió en agua destilada y se diluyó con acetato de etilo. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (x2). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío para proporcionar 2-[4-(5-cloropirimidin-2-il)-2,6-dimetilfenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona bruto.

15 **Etapas 4: Preparación de 2-[4-(5-cloropirimidin-2-il)-2,6-dimetilfenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona**

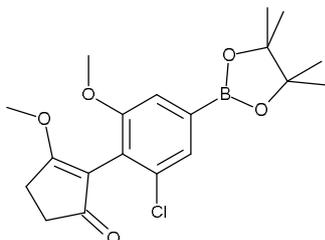


20 A una solución de 2-[4-(5-cloropirimidin-2-il)-2,6-dimetilfenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona (414 mg, 1.13 mmol) en acetona (3 ml) se agregó ácido clorhídrico acuoso 2M (2 ml). La mezcla se calentó a 80°C durante 30 minutos bajo irradiación de microondas y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se diluyó en diclorometano y agua destilada, posteriormente se filtró a través tierra de diatomeas seguido de lavado adicional con diclorometano. Las fases se separaron y la fase orgánica se concentró al vacío para proporcionar un producto en bruto que se purificó mediante HPLC preparativa de fase inversa para proporcionar 2-[4-(5-cloropirimidin-2-il)-2,6-dimetilfenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona.

25 **Ejemplo 2: Preparación de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona**

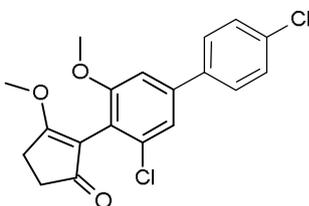


Etapas 1: Preparación de 2-[2-cloro-6-metoxi-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona



5 A una mezcla de 2-(2-cloro-6-metoxifenil)-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (2.87 g, 11.4 mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (3.46 g, 13.6 mmol), (1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) dímero (0.339 g, 0.511 mmol) y bipyridina de 4,4'-di-terc-butilo (0.280 g, 1.02 mmol) bajo nitrógeno se agregó éter terc-butil metílico (12 ml). La solución resultante se calentó a 80°C durante 5 horas, y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se concentró al vacío y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-[2-cloro-6-metoxi-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona.

Etapas 2: Preparación de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona

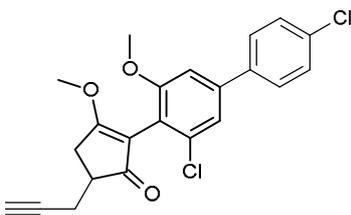


10 A una mezcla de 2-[2-cloro-6-metoxi-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (0.25 g, 0.66 mmol), 1-bromo-4-clorobenceno (0.19 g, 0.99 mmol) y dicloruro de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno diclorometano paladio(II) (0.055 g, 0.066 mmol) bajo nitrógeno se agregó dimetoxietano desgasificado (2.5 ml) seguido de una solución de trifosfato de potasio (1.40 ml, 2.64 mmol, solución 40% en agua destilada). La mezcla de reacción se calentó a 85°C durante 3 horas y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se vertió en agua destilada, se diluyó con acetato de etilo y se acidificó con ácido clorhídrico acuoso 2M. La mezcla de reacción se filtró a través de tierra de diatomeas (se lavó con más acetato de etilo), las fases se separaron y la fase orgánica se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona.

15

20

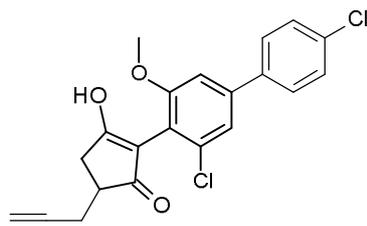
Etapas 3: Preparación de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona



25 A una solución de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (0.117 g, 0.322 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (3 ml) bajo nitrógeno a -78°C se agregó por goteo bis(trimetilsilil)amida de potasio (0.38 ml, 0.38 mmol, solución en tetrahidrofurano 1M), y la reacción se dejó en agitación a esa temperatura durante 65 minutos. Una solución de 3-bromoprop-1-ina (0.043 g, 0.39 mmol, 80 %p en tolueno) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) se agregó por goteo a la mezcla de reacción, seguido de agitación a -78°C durante 30 minutos y a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se inactivó con solución de cloruro de amonio acuoso saturado (10 ml) y se diluyó con acetato de etilo (10 ml). Se agregó agua destilada (5 ml) y las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo adicional y las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío para proporcionar 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona. Este material se utilizó directamente en la siguiente etapa.

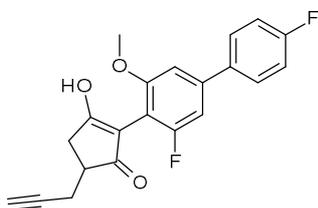
30

Etapas 4: Preparación de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-4-prop-2-inil-ciclopentano-1,3-diona

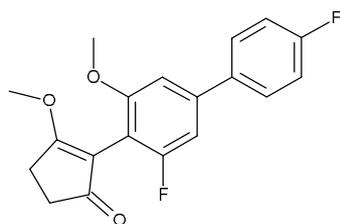


5 Una solución de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxi-5-prop-2-inil-ciclopent-2-en-1-ona (0.115 g, 0.29 mmol) en acetona (2.0 ml) y ácido clorhídrico acuoso 2M (1.0 ml) se calentó a 100°C durante 30 minutos bajo irradiación de microondas. La mezcla de reacción se vertió en una mezcla de diclorometano y agua destilada y las fases se separaron. La fase orgánica se concentró al vacío y se purificó mediante HPLC preparativa de fase inversa para proporcionar 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-metoxifenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona como un sólido blanco.

Ejemplo 3: Preparación de 2-[2-fluoro-4-(4-fluorofenil)-6-metoxifenil]-4-prop-2-inil-ciclopentano-1,3-diona

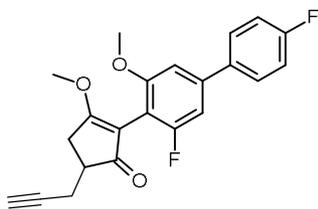


Etapa 1: Preparación de 2-[4-(4-fluorofenil)-2-fluoro-6-metoxifenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona



10 A una mezcla de 2-(4-bromo-2-fluoro-6-metoxifenil)-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (0.38 g, 1.22 mmol), ácido 4-fluorofenilborónico (0.254 g, 1.82 mmol) y diclorometano de dicloruro de 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno paladio(II) (0.10 g, 0.12 mmol) bajo nitrógeno se agregó dimetoxietano desgasificado (4.2 ml) seguido de una solución de trifosfato de potasio (1.03 ml, 4.85 mmol, solución 40% en agua destilada). La mezcla de reacción se calentó a 85°C durante 3 horas y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se diluyó con diclorometano y agua destilada y se filtró a través tierra de diatomeas. Las fases se separaron y la fase orgánica se concentró al vacío y se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-[4-(4-fluorofenil)-2-fluoro-6-metoxifenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona.

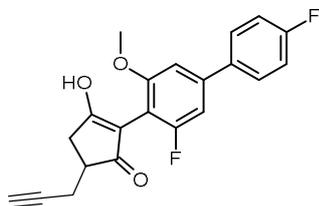
Etapa 2: Preparación de 2-[2-fluoro-4-(4-fluorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona



20 A una solución de 2-[4-(4-fluorofenil)-2-fluoro-6-metoxifenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (0.30 g, 0.91 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (8 ml) bajo nitrógeno a -78°C se agregó por goteo bis(trimetilsilil)amida de potasio (1.09 ml, 1.09 mmol, solución 1M en tetrahidrofurano), y la reacción se agitó a esta temperatura durante 2 horas. Una solución de 3-bromoprop-1-ina (0.121 ml, 1.09 mmol, 80 %p en tolueno) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml) se agregó por goteo a la mezcla de reacción, seguido de agitación a -78°C durante 15 minutos y a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se inactivó con solución de cloruro de amonio acuoso saturado (10 ml), se diluyó con acetato de etilo (10 ml) y las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo adicional (x2), y las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre

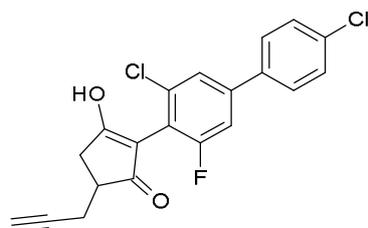
silíce para proporcionar 2-[2-fluoro-4-(4-fluorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona.

Etapla 3: Preparación de 2-[2-fluoro-4-(4-fluorofenil)-6-metoxifenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona

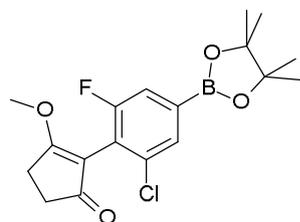


- 5 Una solución de 2-[2-fluoro-4-(4-fluorofenil)-6-metoxifenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona (0.230 g, 0.62 mmol) en acetona (2.0 ml) y ácido clorhídrico acuoso 2M (1.0 ml) se calentó a 100°C durante 30 minutos bajo irradiación de microondas, y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se vertió en una mezcla de diclorometano y agua destilada y las fases se separaron. El producto en bruto se extrajo en carbonato de potasio acuoso 0.5M (20 ml) y la fase acuosa se lavó con diclorometano (x3). La fase acuosa se acidificó hasta pH 1 con ácido clorhídrico concentrado, y el sólido resultante blanco se filtró, se lavó con agua destilada adicional y se secó al aire. El producto se secó adicionalmente al vacío a 55°C durante 18 horas para proporcionar 2-[2-fluoro-4-(4-fluorofenil)-6-metoxifenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona.
- 10

Ejemplo 4: Preparación de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona

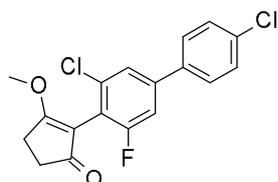


- 15 Etapa 1: Preparación de 2-[2-cloro-6-fluoro-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona



- 20 A una mezcla de 2-(2-cloro-6-fluorofenil)-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (5.0 g, 20.8 mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (6.33 g, 24.9 mmol), (1,5-ciclooctadieno)(metoxi)iridio(I) dímero (0.62 g, 0.93 mmol) y 4-terc-butil-2-(4-terc-butil-2-piridil)piridina (0.50 g, 1.87 mmol) bajo nitrógeno se agregó éter terc-butil metílico (21 ml). La solución resultante se calentó a 80°C durante 5 horas, se enfrió a temperatura ambiente y se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-[2-cloro-6-fluoro-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona como un sólido amarillo.

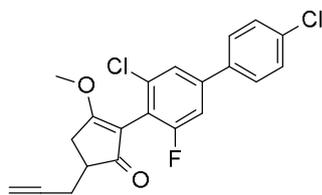
Etapla 2: Preparación de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona



- 25 A una mezcla de 2-[2-cloro-6-fluoro-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (0.50 g, 1.06 mmol), diclorometano de dicloruro de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno paladio(II) (0.09 g, 0.11 mmol) y 1-bromo-4-clorobenceno (0.31 g, 1.60 mmol) se agregó 1,2-dimetoxietano (8 ml) seguido de trifosfato de potasio (0.36

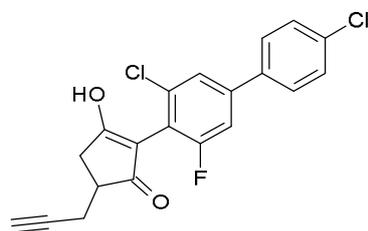
- g, 1.70 mmol) en agua destilada (0.54 ml). La mezcla de reacción se calentó a 160°C durante 30 minutos bajo irradiación de microondas, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente y posterior dilución con diclorometano y agua destilada. Después de filtrarse a través tierra de diatomeas, las fases se separaron y la fase acuosa se lavó adicionalmente con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona como una goma marrón.

Etapa 3: Preparación de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona



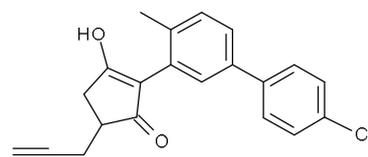
- A una solución de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (0.28 g, 0.69 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (4 ml) bajo nitrógeno a -78°C se agregó por goteo bis(trimetilsilil)amida de potasio (0.83 ml, 0.83 mmol, solución 1M en tetrahidrofurano), y la mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 45 minutos. A esta solución se agregó una segunda solución de 3-bromoprop-1-ina (0.093 ml, 0.83 mmol, 80 %p en tolueno) en tetrahidrofurano anhidro (1 ml), seguido de agitación a -78°C durante 40 minutos y a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se inactivó con cloruro de amonio acuoso (10 ml) y se diluyó adicionalmente con acetato de etilo (10 ml). Se agregó agua destilada (1 ml), las fases se separaron, y la fase acuosa se extrajo nuevamente con acetato de etilo (x2). Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío. La purificación mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice proporcionó 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona.

- Etapa 4: Preparación de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona

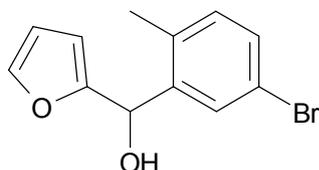


- A una solución de 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona (0.19 g, 0.48 mmol) en acetona (2.5 ml) se agregó ácido clorhídrico acuoso 2M (0.5 ml) y la solución resultante se calentó a 100°C durante 30 minutos bajo irradiación de microondas. La mezcla de reacción se diluyó con diclorometano y agua destilada y las fases se separaron. La fase acuosa se lavó con diclorometano adicional, y las fases orgánicas combinadas se concentraron al vacío para proporcionar 2-[2-cloro-4-(4-clorofenil)-6-fluorofenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona como un sólido beige.

Ejemplo 5: Preparación de 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona

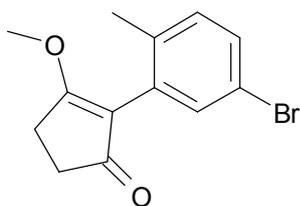


- Etapa 1: Preparación de (5-bromo-2-metilfenil)-(2-furil)metanol



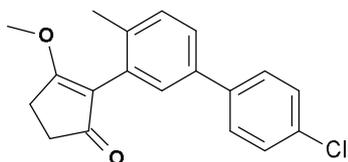
5 A una solución de 4-bromo-1-yodo-2-metilbenceno (2.0 g, 6.74 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (10 ml) bajo nitrógeno a -30°C se agregó por goteo complejo de cloruro de litio y cloruro de isopropilmagnesio (5.44 ml, 7.07 mmol, solución 1.3M en tetrahidrofurano), manteniendo la temperatura por debajo de -20°C . Una vez finalizada la adición, la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 1.5 horas. Se agregó complejo de cloruro de litio y cloruro de isopropilmagnesio adicional (2.5 ml, 3.25 mmol, solución 1.3M en tetrahidrofurano) y la mezcla de reacción se agitó a -10°C durante 90 mins. Una solución de furan-2-carbaldehído (0.71 g, 7.40 mmol) en tetrahidrofurano (2 ml) se agregó por goteo, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de -15°C . La solución se agitó durante 60 minutos adicionales a -15°C , y a temperatura ambiente durante 1.5 horas. La mezcla de reacción se inactivó con cloruro de amonio acuoso y el producto en bruto se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío. La purificación mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice proporcionó (5-bromo-2-metilfenil)-(2-furil)metanol como un goma amarilla.

Etapa 2: Preparación de 2-(5-bromo-2-metilfenil)-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona



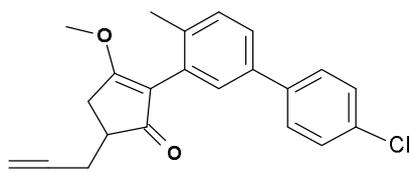
15 A una solución de (5-bromo-2-metilfenil)-(2-furil)metanol (0.97 g, 3.64 mmol) en N,N-dimetilacetamida (9.7 ml) se agregó ácido 4-metilbencenosulfónico (0.32 g, 1.82 mmol), y la mezcla de reacción se calentó a 170°C durante 2.5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregó yodometano (0.77 g, 5.46 mmol) seguido de carbonato de potasio (1.01 g, 7.28 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas y se desactivó con ácido clorhídrico acuoso 2M. El producto en bruto se extrajo con acetato de etilo, y la fase orgánica se lavó adicionalmente con ácido clorhídrico acuoso 2M. Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-(5-bromo-2-metilfenil)-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona como un aceite marrón.

Etapa 3: Preparación de 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona



25 A una solución de 2-(5-bromo-2-metilfenil)-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (0.53 g, 1.88 mmol) en 1,2-dimetoxietano (10 ml) se agregó ácido 4-clorofenilborónico (0.35 g, 2.25 mmol) y una solución de trifosfato de potasio (1.59 g, 7.51 mmol) en agua destilada (2.90 ml). Después de desgasificarse con nitrógeno durante 5 minutos se agregó en una porción de aducto de diclorometano de [1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno]dicloropaldio(II) (0.31 g, 0.37 mmol) y la mezcla se calentó a 120°C durante 45 minutos bajo irradiación de microondas. La mezcla de reacción se diluyó con agua destilada y acetato de etilo. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona como una goma anaranjada.

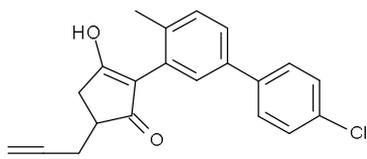
35 Etapa 4: Preparación de 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-3-metoxi-5-prop-2-ynilciclopent-2-en-1-ona



40 A una solución de 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-3-metoxiciclopent-2-en-1-ona (0.20 g, 0.64 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (4 ml) a -70°C bajo nitrógeno se agregó por goteo bis(trimetilsilil)amida de potasio (0.88 ml, 0.803 mmol, 0.91M in tetrahidrofurano), manteniendo la temperatura por debajo de -60°C . Una vez finalizada la adición, la mezcla de reacción se agitó a -70°C durante 60 minutos, seguido de la adición de bromuro propargílico

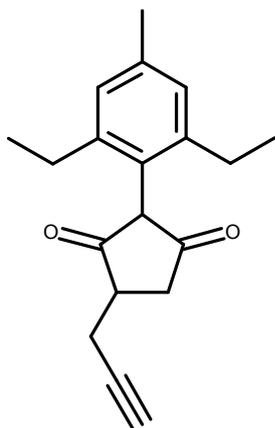
- 5 (0.090 ml, 0.803 mmol, solución 80% en tolueno). La mezcla de reacción se agitó a -70°C durante 90 minutos, posteriormente se agregó por goteo bis(trimetilsilil)amida de potasio adicional (0.88 ml, 0.803 mmol, 0.91M en tetrahidrofurano). Después de agitarse a -70°C durante 1 hora la solución se calentó a -40°C y se agitó durante 1 hora adicional. La mezcla de reacción se calentó a -10°C y en ese momento se inactivó con ácido clorhídrico acuoso 2M. Las fases orgánicas se combinaron, se concentraron al vacío y se purificaron mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice para proporcionar 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona. Este material se utilizó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 5: Preparación de 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona

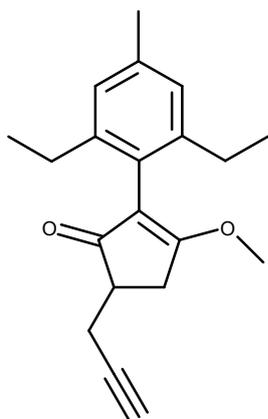


- 10 Una solución de 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-3-metoxi-5-prop-2-inilciclopent-2-en-1-ona (0.06 g, 0.17 mmol) en una mezcla de ácido clorhídrico acuoso 2M (1 ml) y acetona (1 ml) se calentó a 60°C durante 4 horas. Después de reposar a temperatura ambiente durante 2 días, la mezcla de reacción se diluyó con ácido clorhídrico acuoso 2M y se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y el filtrado se concentró al vacío. La purificación mediante cromatografía ultrarrápida en columna sobre sílice proporcionó 2-[5-(4-clorofenil)-2-metilfenil]-4-prop-2-inilciclopentano-1,3-diona.
- 15

Ejemplo 6: Síntesis de 2-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-4-(prop-2-inil)-ciclopentano-1,3-diona (compuesto A-25)



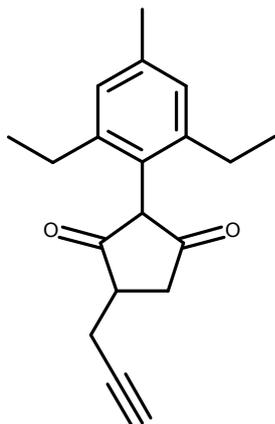
Etapa uno: Alquilación de enol éter para preparar 2-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-3-metoxi-5-(prop-2-inil)-ciclopent-2-en-1-ona



- 20 A una solución de 2-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-3-metoxi-ciclopent-2-en-1-ona (499 mg, 1.93 mmol, que puede, por ejemplo, prepararse como se describe en Intermediario 3) en tetrahidrofurano anhidro (10 ml) a -78°C bajo una atmósfera de nitrógeno se agregó por goteo diisopropilamina de litio (LDA) (1.2 ml de una solución 1.8M en tetrahidrofurano, 2.2 mmol). La reacción se agitó durante 30 minutos a -78°C y se agregó en una porción una

5 solución de bromuro propargílico (373 mg de una solución 80% p/p en tolueno, 2.2 mmol) en 2 ml de tetrahidrofurano. La reacción se agitó a -78°C durante 30 minutos adicionales y se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante una hora más. La reacción se inactivó con solución acuosa saturada de NH₄Cl (20 ml) y se extrajo con EtOAc (2 x 25 ml). Los extractos orgánicos combinados se evaporaron a sequedad bajo presión reducida y el producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida sobre SiO₂ utilizando un gradiente de EtOAc/hexano como eluyente para proporcionar el producto deseado (500 mg, 87%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 6.90 (2H, s), 3.78 (3H, s), 3.00 (1H, dd), 2.80-2.65 (4H, m), 2.45-2.35 (4H, m), 2.30 (3H, s), 1.95 (1H, s), 1.15-1.00 (6H, m).

Etapa 2: escisión de éter enólico para preparar 2-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-4-(prop-2-inil)-ciclopentano-1,3-diona



10 A una solución de 2-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-3-metoxi-5-(prop-2-inil)-ciclopent-2-en-1-ona (250 mg, 0.84 mmol) en acetona (10 ml) se agregó ácido clorhídrico acuoso 2M (10 ml). La reacción se calentó a reflujo durante 3 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a aproximadamente 1 mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso 2M adicional, y la mezcla de reacción se extrajo con EtOAc (2 x 50 ml). Los extractos orgánicos combinados se evaporaron a sequedad bajo presión reducida y se purificaron mediante cromatografía ultrarrápida sobre SiO₂ utilizando un gradiente de EtOAc/hexano como eluyente para proporcionar el producto deseado (210 mg, 89%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 6.90 (2H, s), 2.82-2.78 (1H, m), 2.65 (1H, dd), 2.60-2.50 (3H, m), 2.40-2.25 (7H, m), 1.95 (1H, s), 1.10-1.00 (6H, m).

Ejemplo 7 - Separación HPLC quiral de enantiómeros de compuesto XXX

20 En una realización opcional de la invención, cualquier compuesto específico de la invención (compuesto de nombre XXX) (racémico) se separa en los dos compuestos enantioméricamente puros (o sustancialmente enantioméricamente puro) correspondientes utilizando una columna HPLC quiral. En un Ejemplo opcional, la HPLC quiral utiliza el siguiente método y las siguientes condiciones.

25 La columna HPLC quiral: a (s,s) WhelkO1 - 5 micrones - columna HPLC de 21 mm x 250 mm fabricada por Regis Technologies, Inc. En esta columna, la fase estacionaria quiral es (S,S) 1-(3-5-dinitrobenzamido)-1,2,3,4-tetrahydrofenantreno.

El sistema disolvente que se utilizará como un eluyente de la columna varía en función del compuesto racémico que se separará en enantiómeros, sin embargo, un ejemplo de un sistema disolvente es:

a 30 : 70 (por volumen) mezcla del disolvente A y disolvente B, en la que:

30 El disolvente A es isohexano que contiene 0.1% v/v de ácido trifluoroacético (TFA), y

El disolvente B es etanol.

Otras condiciones (estas son condiciones de la muestra sólo pueden variar ampliamente):

Tasa de flujo de la columna: aproximadamente 21 ml/minuto. Tiempo de ejecución: aproximadamente 20 minutos.

Carga (compuesto cargado en la columna): aproximadamente 50 mg/ml de compuesto en etanol.

35 Volumen de la muestra (compuesto) inyectada por ejecución = aproximadamente 1800 microlitros.

Número de inyecciones de compuesto = aproximadamente 5.

Cantidad usada de compuesto racémico XXX: (por ejemplo) aproximadamente 300-400 mg

Abreviatura: HPLC = cromatografía líquida de alto rendimiento (o alta presión).

Nota general en la separación por HPLC quiral de enantiómeros:

5 En una realización opcional, el procedimiento anterior utilizando HPLC quiral se usa para separar los enantiómeros de otros compuestos de fórmula (I) de la presente invención. Las columnas quirales que pueden resultar útiles para lograrlo son como se indica a continuación:

(s,s) WhelkO1 - 5 micrones - columna de 21 mm x 250 mm HPLC fabricada por Regis Technologies, Inc [en esta columna, la fase estacionaria quiral es (S,S) 1-(3-5-dinitrobenzamido)-1,2,3,4-tetrahidrofenantreno];

Kromasil® AmyCoat™ [cuya fase estacionaria quiral es tris-(3,5-dimetilfenil)carbamoil amilosa];

Kromasil® CelluCoat™ [cuya fase estacionaria quiral es tris-(3,5-dimetilfenil)carbamoil celulosa];

10 Chiralpak® IA [cuya fase estacionaria quiral es a (3,5-dimetilfenil)carbamato derivado de amilosa];

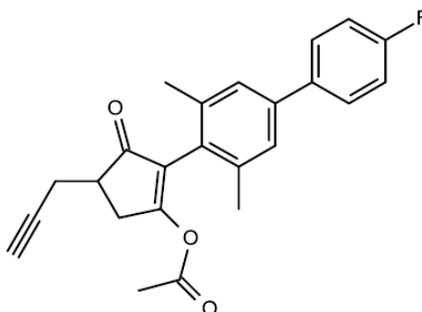
Chiralpak® IB [cuya fase estacionaria quiral es tris-(3,5-dimetilfenil)carbamato derivado de celulosa];

Chiralpak® IC [cuya fase estacionaria quiral es tris(3,5-diclorofenil) carbamato de celulosa];

Lux® Amilosa-2 [cuya fase estacionaria quiral es tris(5-cloro-2-metilfenilcarbamato) de amilosa]; o

Lux® Celulosa-2 [cuya fase estacionaria quiral es tris(3-cloro-4-metilfenilcarbamato) de celulosa].

15 **Ejemplo 8 Preparación de [2-[4-(4-fluorofenil)-2,6-dimetil-fenil]-3-oxo-4-prop-2-inil-ciclopentil] acetato**



20 A una suspensión fría (0°C) de 2-[4-(4-fluorofenil)-2,6-dimetil-fenil]-4-prop-2-inil-ciclopentano-1,3-diona (0.203 g) en diclorometano (15 ml) se agregó trietilamina (0.127 ml) seguido de cloruro de acetilo (0.06475 ml). La solución se agitó fría durante 15 minutos y se dejó calentar a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 75min.

La reacción se repartió entre agua y diclorometano y la capa orgánica se concentró y se purificó mediante cromatografía sobre sílice eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano para proporcionar [2-[4-(4-fluorofenil)-2,6-dimetil-fenil]-3-oxo-4-prop-2-inil-ciclopentil] acetato (105 mg) como una goma amarilla.

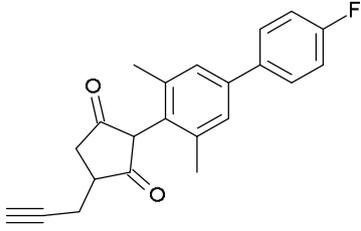
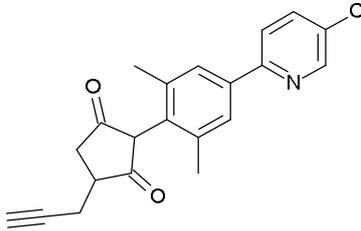
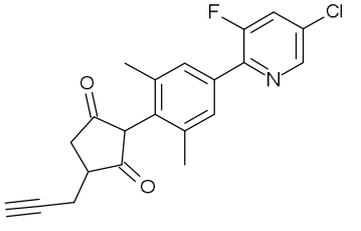
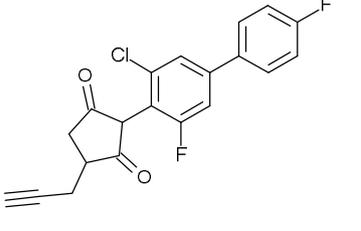
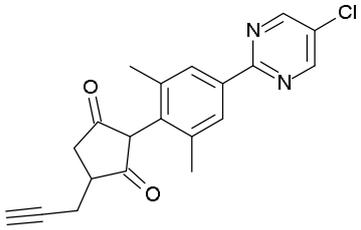
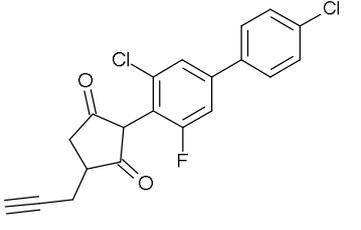
25 ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.56-7.52 (m, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.13-7.09 (m, 2H), 3.36-3.29 (m, 1H), 3.10 (dd, 1H), 2.94-2.92 (m, 1H), 2.73-2.71 (m, 2H), 2.18-2.17 (m, 9H), 2.00 (t, 1H)

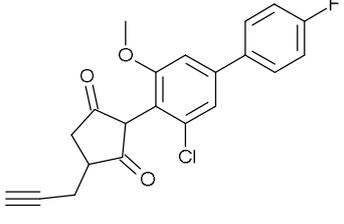
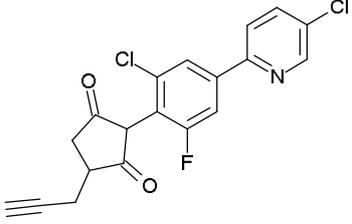
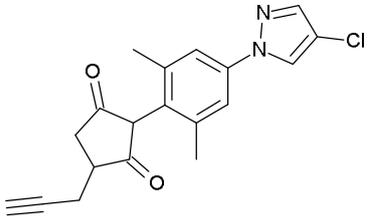
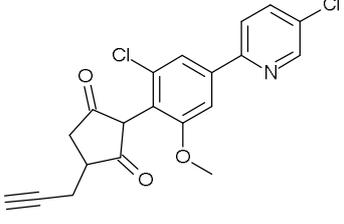
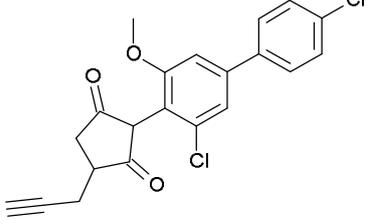
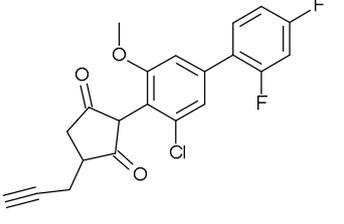
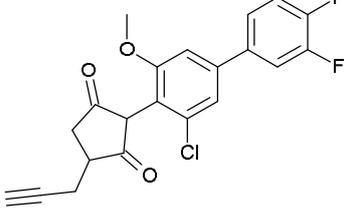
(Nota: El otro isómero, en el que el grupo acetiloxi se une al anillo de carbono adyacente al grupo prop-2-inilo, se puede formar, también o en lugar de.)

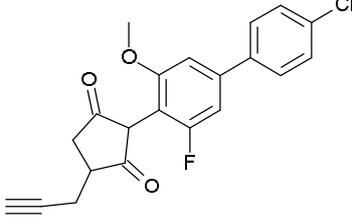
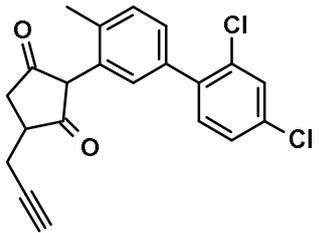
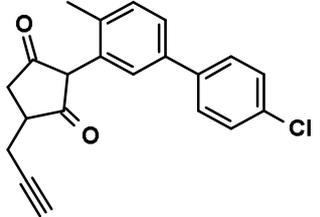
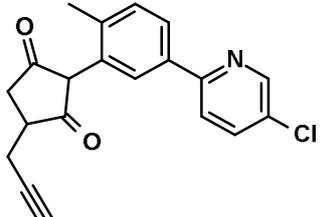
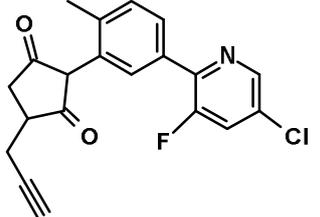
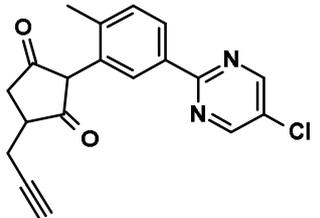
30 Los compuestos adicionales de la siguiente **tabla T1** ilustran la presente invención y son realizaciones particulares de compuestos de fórmula (I) de conformidad con la presente invención. En su mayoría, estos compuestos pueden prepararse generalmente mediante métodos similares a los que se muestran en las secciones de los ejemplos y/o en los procesos anteriores utilizando los materiales de partida adecuados.

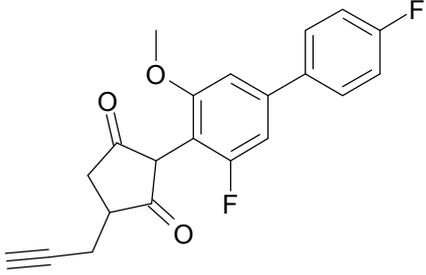
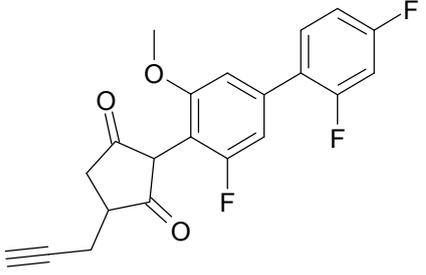
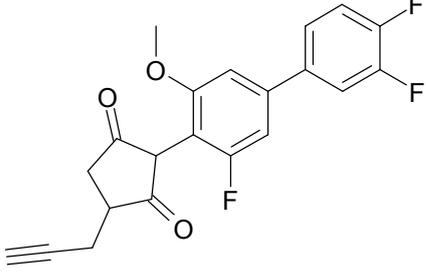
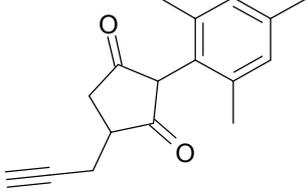
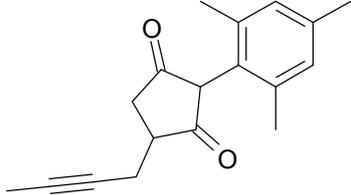
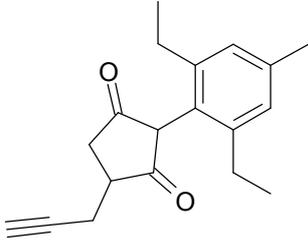
Tabla T1

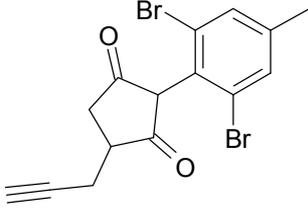
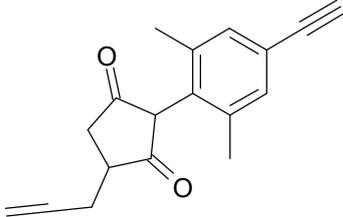
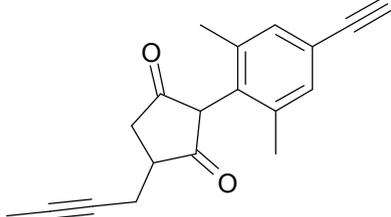
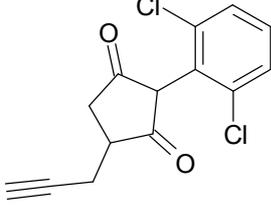
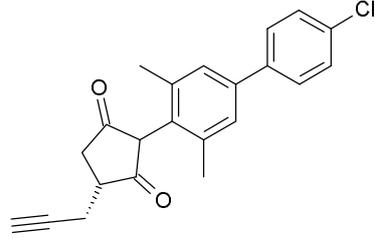
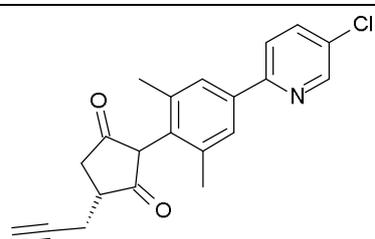
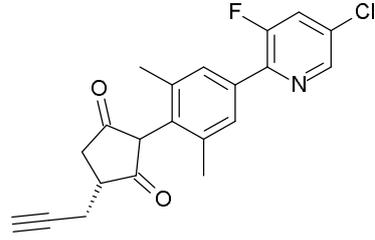
35 Cabe destacar que algunos compuestos de la invención pueden existir como una mezcla de isómeros, incluidos ocasionalmente atropisómeros, por ejemplo, como se señaló anteriormente, bajo las condiciones utilizadas para obtener los datos ¹H NMR. Cuando esto ocurre, los datos característicos se informan para todos los isómeros presentes a temperatura ambiente en el disolvente específico. Al menos que se indique lo contrario, el espectro protón (¹H) NMR descrito en la presente se registró a temperatura ambiente.

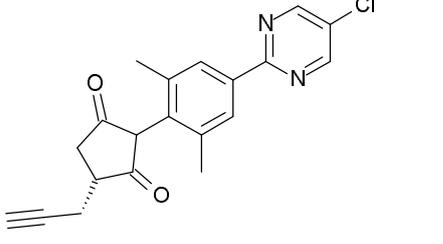
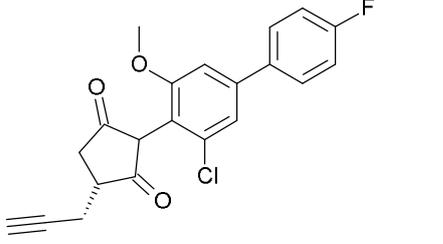
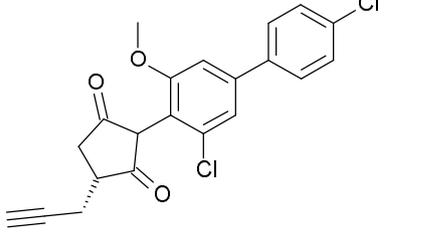
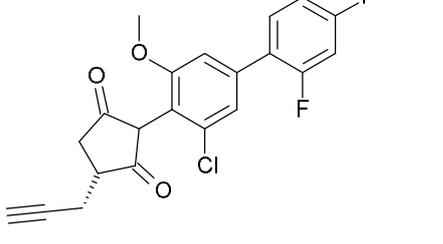
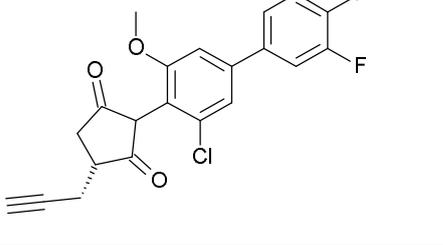
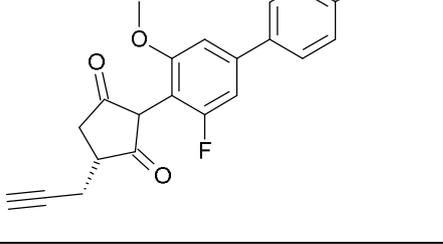
Número de Compuesto	Estructura	Datos ¹ H NMR (CDCl ₃ salvo que se indique, usualmente 400 MHz)
A1		δ 7.54 - 7.50 (m, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.13 - 7.09 (2H, m), 3.03 - 2.95 (br. m, 1H), 2.90 - 2.84 (m, 1H), 2.71 - 2.67 (m, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 1.99 (t, 1H). 1H ausente.
A2		δ 8.45 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.27 (s, 2H), 6.32 (br. s, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 2.79 - 2.73 (m, 1H), 2.63 - 2.55 (m, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.97 (t, 1H).
A3		δ 8.47 (s, 1H), 7.64 (s, 2H), 7.54 (dd, 1H), 2.93 - 2.87 (m, 1H), 2.73 - 2.70 (br. m, 3H), 2.63 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.01 (t, 1H). 1H ausente.
A4		d-cloroformo + 1 gota de d4-metanol δ 7.53 - 7.46 (m, 2H), 7.43 - 7.37 (m, 1H), 7.23 - 7.08 (m, 3H), 2.97 - 2.85 (m, 2H), 2.75 - 2.64 (m, 2H), 2.62 - 2.51 (m, 1H), 2.70 (app. q, 1H). 1H ausente.
A5		d4-metanol δ 8.81 (s, 2H), 8.10 (s, 2H), 2.99 - 2.88 (m, 2H), 2.74 - 2.62 (m, 3H), 2.33 (t, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.20 (s, 3H). 1H ausente.
A6		d-cloroformo + 1 gota de d4-metanol δ 7.46 - 7.39 (m, 5H), 7.18 (dd, 1H), 2.94 - 2.86 (m, 2H), 2.75 - 2.61 (m, 2H), 2.58 - 2.49 (m, 1H), 2.00 - 1.98 (m, 1H). 1H ausente.

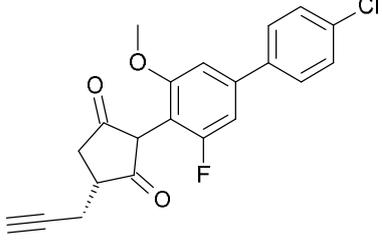
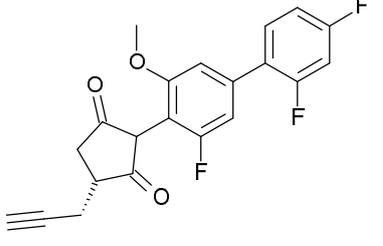
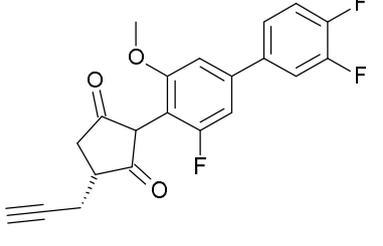
A7		<p>δ 7.68 - 7.65 (m, 2H), 7.27 (d, 1H), 7.21 - 7.17 (m, 2H), 7.11 - 7.10 (m, 1H), 3.83 y 3.82 (2 x s, 3H), 2.93 - 2.84 (m, 2H), 2.72 - 2.48 (m, 3H), 2.32 y 2.29 (2 x t, 1H). 1H ausente.</p>
A8		<p>d4-metanol δ 8.65 (dd, 1H), 8.00 (app. s, 1H), 7.96 - 7.91 (m, 2H), 7.78 (dd, 1H), 2.99 - 2.91 (m, 2H), 2.75 - 2.56 (m, 3H), 2.31 (app. q, 1H). 1H ausente.</p>
A9		<p>d-cloroformo + 1 gota de d4-metanol δ 7.87 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.30 (s, 2H), 2.96 (br. s, 1H), 2.89 - 2.83 (m, 1H), 2.70 - 2.65 (m, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.99 (t, 1H). 1H ausente.</p>
A10		<p>δ 8.57 - 8.56 (m, 1H), 7.71 (dd, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.24 - 7.23 (m, 1H), 7.17 - 7.18 (m, 1H), 3.72 (app. d, 3H), 3.04 - 2.96 (br. m, 1H), 2.92 - 2.84 (m, 1H), 2.74 - 2.52 (m, 3H), 2.02 - 1.99 (m, 1H). 1H ausente.</p>
A11		<p>d4-metanol δ 7.67 - 7.63 (m, 2H), 7.47 - 7.45 (m, 2H), 7.29 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 3.84 - 3.82 (m, 3H), 2.94 - 2.84 (m, 2H), 2.71 - 2.50 (m, 3H), 2.33 - 2.28 (m, 1H). 1H ausente.</p>
A12		<p>d4-metanol δ 7.59 - 7.53 (m, 1H), 7.19 (t, 1H), 7.10 - 7.04 (m, 3H), 3.80 - 3.79 (m, 3H), 2.95 - 2.84 (m, 2H), 2.72 - 2.48 (m, 3H), 2.32 y 2.29 (2 x t, 1H). 1H ausente.</p>
A13		<p>d4-metanol δ 7.59 (ddd, 1H), 7.49 - 7.44 (m, 1H), 7.38 - 7.31 (m, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.11 (s, 1H), 3.84 - 3.83 (m, 3H), 2.95 - 2.84 (m, 2H), 2.72 - 2.48 (m, 3H), 2.32 y 2.28 (2 x t, 1H). 1H ausente.</p>

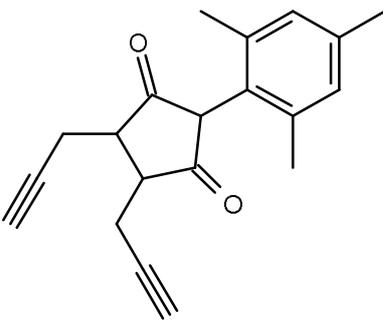
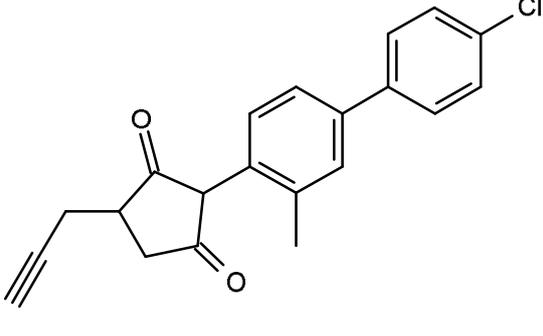
A14		<p>d4-metanol δ 7.66 - 7.64 (m, 2H), 7.46 - 7.44 (m, 2H), 7.02 (br. s, 1H), 6.99 (dd, 1H), 3.85 - 3.84 (m, 3H), 2.94 - 2.84 (m, 2H), 2.72 - 2.47 (m, 3H), 2.29 (dt, 1H). 1H ausente.</p>
A15		<p>δ 7.48 (d, 1H), 7.30 - 7.39 (m, 4H), 7.15 (d, 1H), 2.51 - 3.03 (m, 5H), 2.26 (d, 3H), 1.97 (br. s., 1H). 1H ausente.</p>
A16		<p>δ 7.48 (d, 2H), 7.30 - 7.39 (m, 3H), 7.15 (d, 2H), 2.51 - 3.03 (m, 5H), 2.26 (d, 3H), 1.97 (br. s., 1H). 1H ausente.</p>
A17		<p>d4-metanol δ 8.62 (d, 1H), 7.94 - 7.98 (m, 1H), 7.82 - 7.92 (m, 2H), 7.70 (d, 1H), 7.40 (d, 1H), 2.63 - 2.71 (m, 3H), 2.88 - 2.99 (m, 2H), 2.36 (t, 1H), 2.25 - 2.29 (m, 3H). 1H ausente.</p>
A18		<p>d4-metanol δ 8.39 (dd, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.68 - 7.74 (m, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.28 (d, 1H), 2.76 - 2.88 (m, 2H) 2.51 - 2.61 (m, 3H), 2.17 (s, 3H) 2.24 (t, 1H). 1H ausente.</p>
A19		<p>d4-metanol δ 8.82 (s, 2H), 8.26 (dd, 1H), 8.16 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 2.92 (d, 2H), 2.35 (t, 1H), 2.60 - 2.72 (m, 3H), 2.27 (s, 3H). 1H ausente.</p>

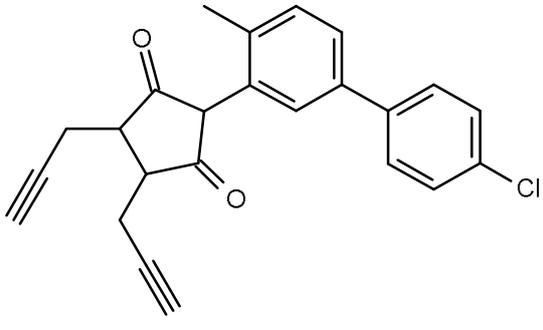
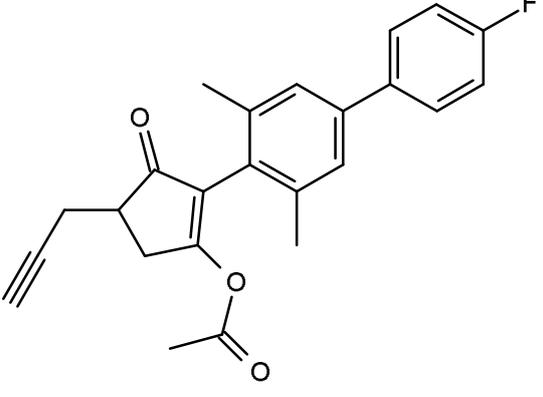
A20		<p>d-cloroformo δ 7.69 - 7.66 (m, 2H), 7.21 - 7.16 (m, 2H), 7.01 (br. s, 1H), 6.97 (dd, 1H), 3.85 - 3.84 (m, 3H), 2.95 - 2.84 (m, 2H), 2.71 - 2.65 (m, 1H), 2.61 (d, 1H), 2.57 - 2.48 (m, 1H), 2.30 (dt, 1H). 1H ausente.</p>
A21		<p>d4-metanol δ 7.60 - 7.54 (m, 1H), 7.10 - 7.05 (m, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.90 (d, 1H), 3.82 - 3.81 (m, 3H), 2.95 - 2.84 (m, 2H), 2.72 - 2.47 (m, 3H), 2.30 (dt, 1H). 1H ausente.</p>
A22		<p>d4-metanol δ 7.60 (ddd, 1H), 7.50 - 7.46 (m, 1H), 7.35 (dt, 1H), 7.02 - 6.98 (m, 2H), 3.86 - 3.85 (m, 3H), 2.95 - 2.85 (m, 2H), 2.71 - 2.48 (m, 3H), 2.30 (dt, 1H). 1H ausente.</p>
A23		<p>^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (delta) 6.91 (2H, s), 2.89-2.81 (2H, m), 2.69-2.62 (3H, m), 2.28 (3H, s), 2.12 (3H, s), 2.09 (3H, s), 1.98 (1H, s)</p>
A24		<p>^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (delta) 6.91 (2H, s), 2.89-2.52 (5H, m), 2.28 (3H, s), 2.19-2.11 (3H, s, br), 2.10 (3H, s), 1.73 (3H, s)</p>
A25		<p>^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (delta) 6.90 (2H, s), 2.82-2.78 (1H, m), 2.65 (1H, dd), 2.60-2.50 (3H, m), 2.40-2.25 (7H, m), 1.95 (1H, s), 1.10-1.00 (6H, m)</p>

A26		$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (delta) 7.40 (2H, s), 2.85-3.00 (2H, m), 2.62-2.72 (2H, m), 2.53 (1H, dd), 2.28 (3H, s), 2.01 (1H, t)
A27		$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_4 -MeOH) δ (delta) 7.15 (2H, s), 3.29 (1H, s), 2.98-2.82 (2H, m), 2.72-2.57 (3H, m), 2.31 (1H, s), 2.11 (3H, s), 2.02 (3H, s)
A28		$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_4 -MeOH) δ (delta) 7.16 (2H, s), 3.29 (1H, s), 2.91-2.78 (2H, m), 2.70-2.49 (3H, m), 2.13 (3H, s), 2.08 (3H, s), 1.71 (3H, s)
A29		$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (delta) 7.25 (2H, d), 7.06 (1H, dd), 2.88-2.78 (2H, m), 2.65-2.44 (3H, m), 1.96 (1H, s)
A30		
A31		
A32		

<p>A33</p>		
<p>A34</p>		
<p>A35</p>		
<p>A36</p>		
<p>A37</p>		
<p>A38</p>		

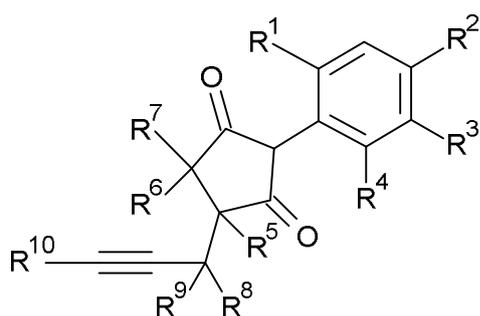
A39		
A40		
A41		

Número de Compuesto	Estructura	Datos ^1H NMR 400 MHz δ (delta) (CDCl_3 salvo que se indique otro)
A42		6.92 (s, 2H), 3.01 (br. s., 2H) 2.73 (br. s., 4H), 2.28 (s, 3H), 2.11 (s, 6H), 1.99 (br. s., 2H). 1H está ausente, debido al intercambio de protón diona cíclico.
A43		7.46-7.53 (m, 3H), 7.39-7.44 (m, 3H), 7.27-7.30 (m, 1H), 2.65-2.90 (m, 5H), 2.28 (m, 3H), 2.21 (m, 1H). 1H está ausente, debido al intercambio de protón diona cíclico.

Número de Compuesto	Estructura	Datos ^1H NMR 400 MHz δ (delta) (CDCl_3 salvo que se indique otro)
A44		7.45-7.51 (m, 3H), 7.34-7.40 (m, 2H), 7.23-7.30 (m, 2H), 3.14-3.35 (m, 2H), 2.67-2.81 (m, 4H), 2.22-2.29 (m, 1H), 2.13-2.18 (m, 3H), 1.99-2.05 (m, 1H).
A45		7.56-7.52 (m, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.13-7.09 (m, 2H), 3.36-3.29 (m, 1H), 3.10 (dd, 1H), 2.94-2.92 (m, 1H), 2.73-2.71 (m, 2H), 2.18-2.17 (m, 9H), 2.00 (t, 1H).

Los compuestos de las siguientes Tablas 1 a 60 se pueden obtener de manera análoga.

La tabla 1 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



- 5 donde R^1 es metilo, R^4 es metilo, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

Tabla 1

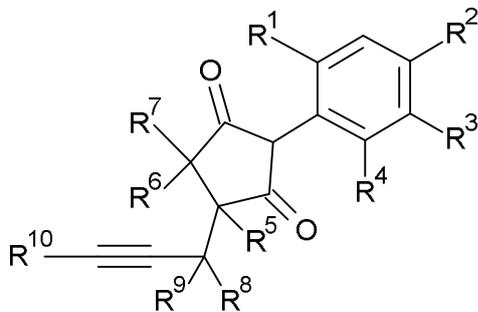
Número de Compuesto	R^2
1.001	fenilo
1.002	3-fluorofenilo
1.003	4-fluorofenilo
1.004	3-clorofenilo

ES 2 691 093 T3

1.005	4-clorofenilo
1.006	3-bromofenilo
1.007	4-bromofenilo
1.008	4-yodofenilo
1.009	4-metilfenilo
1.010	4-cianofenilo
1.011	4-metoxifenilo
1.012	3-difluorometoxifenilo
1.013	4-difluorometoxifenilo
1.014	3-difluorometilfenilo
1.015	4-difluorometilfenilo
1.016	3-trifluorometilfenilo
1.017	4-trifluorometilfenilo
1.018	3-trifluorometoxifenilo
1.019	4-trifluorometoxifenilo
1.020	4-metiltiofenilo
1.021	4-metilsulfinilfenilo
1.022	4-metilsulfonilfenilo
1.023	2,4-difluorofenilo
1.024	3,4-difluorofenilo
1.025	3,5-difluorofenilo
1.026	2,4-diclorofenilo
1.027	3,4-diclorofenilo
1.028	4-cloro-2-fluorofenilo
1.029	4-cloro-3-fluorofenilo
1.030	4-cloro-2-metoxifenilo
1.031	4-cloro-3-metoxifenilo
1.032	4-cloro-2-metilfenilo
1.033	4-cloro-3-metilfenilo
1.034	2-fluoro-4-cianofenilo
1.035	2-cloropiridin-5-ilo
1.036	5-cloropiridin-2-ilo
1.037	3-fluoro-5-cloropiridin-2-ilo
1.038	5-trifluorometilpiridin-2-ilo
1.039	3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo

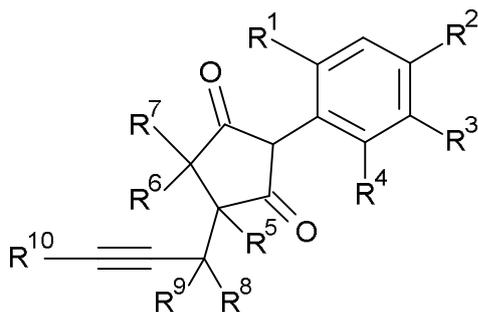
1.040	5-fluoropiridin-2-ilo
1.041	5-bromopiridin-2-ilo
1.042	6-cloropiridazin-3-ilo
1.043	5-bromopirimidin-2-ilo
1.044	5-cloropirimidin-2-ilo
1.045	5-fluoropirimidin-2-ilo
1.046	4-clorotien-2-ilo
1.047	5-clorotien-2-ilo
1.048	3-cloropirazol-1-ilo
1.049	4-cloropirazol-1-ilo

La tabla 2 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



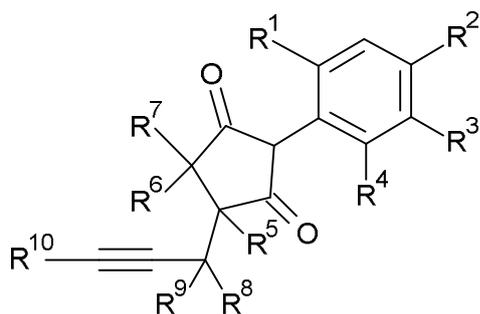
donde R¹ es metilo, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

5 La tabla 3 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



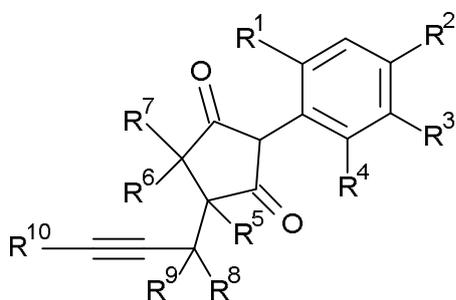
donde R¹ es metilo, R⁴ es etilo, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 4 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R¹ es etilo, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

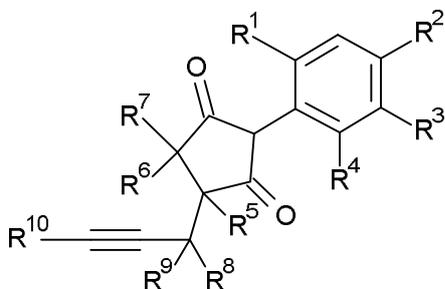
La tabla 5 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



5

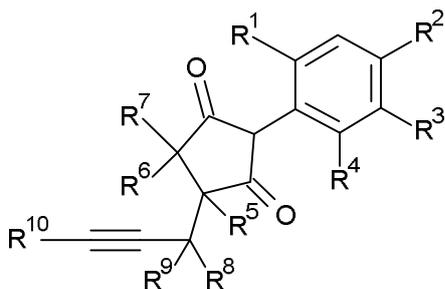
donde R¹ es metilo, R⁴ es metoxi, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 6 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



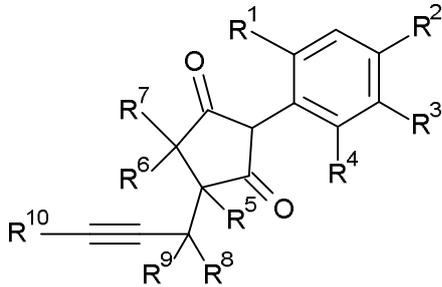
10 donde R¹ es metilo, R⁴ es etoxi, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 7 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



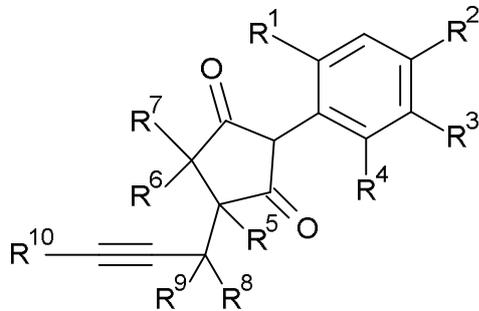
15 donde R¹ es metilo, R⁴ es 2-metoxietoxi, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 8 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



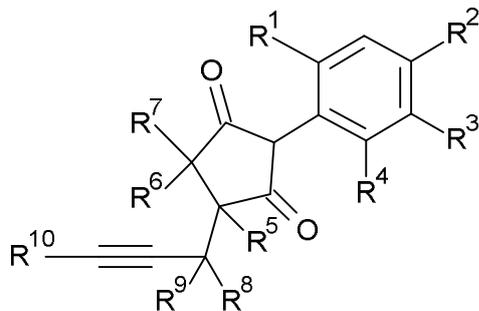
donde R¹ es metilo, R⁴ es 2,2,2-trifluoroetoxi, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

5 La tabla 9 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



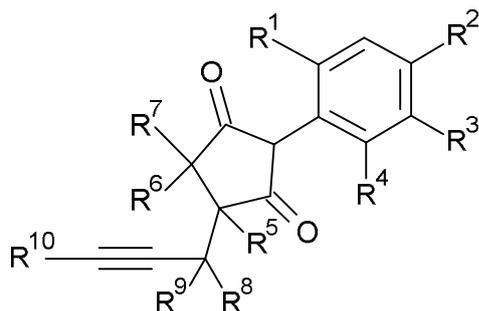
donde R¹ es cloro, R⁴ es metoxi, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 10 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



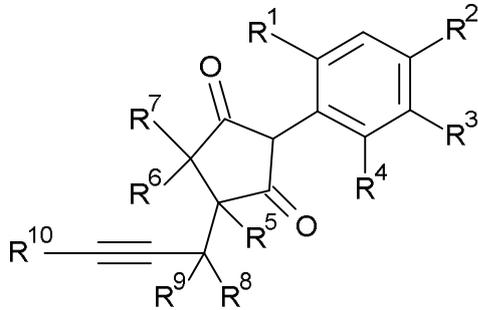
10 donde R¹ es cloro, R⁴ es etoxi, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 11 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



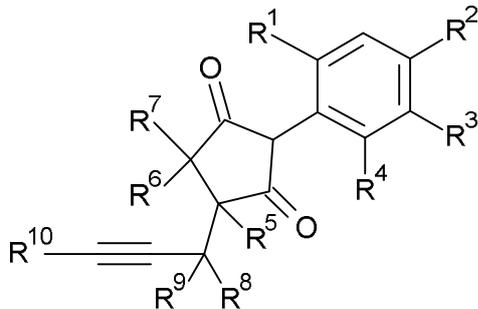
donde R^1 es cloro, R^4 es 2-metoxietoxi, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 12 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



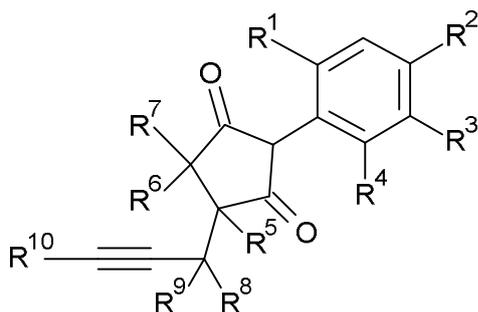
5 donde R^1 es cloro, R^4 es 2,2,2-trifluoroetoxi, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 13 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



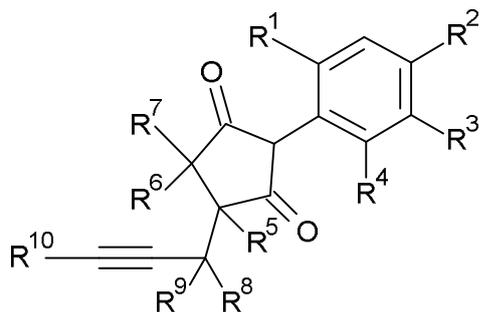
10 donde R^1 es fluoro, R^4 es metoxi, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 14 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



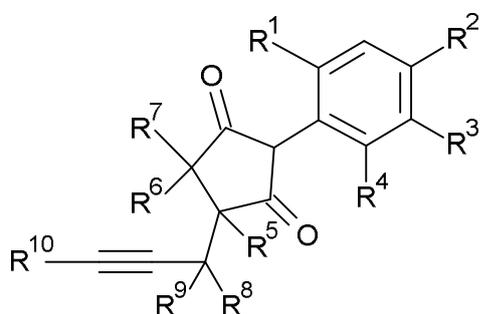
donde R^1 es fluoro, R^4 es etoxi, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

15 La tabla 15 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es fluoro, R^4 es 2-metoxietoxi, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

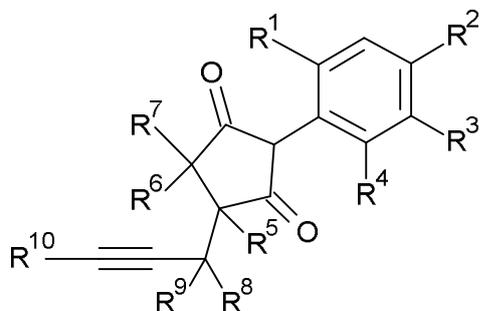
La tabla 16 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



5

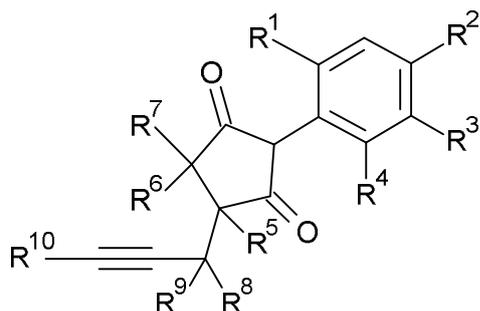
donde R^1 es fluoro, R^4 es 2,2,2-trifluoroetoxi, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 17 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



10 donde R^1 es bromo, R^4 es metoxi, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

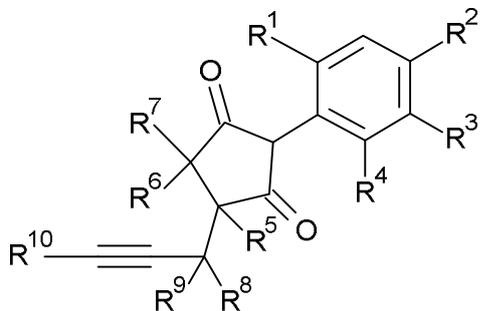
La tabla 18 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es bromo, R^4 es etoxi, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se

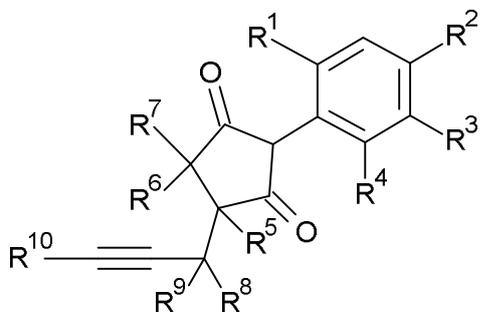
define en la tabla 1.

La tabla 19 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



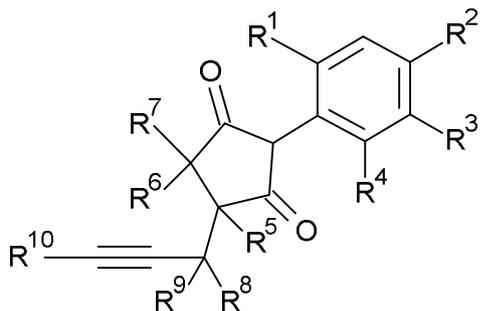
5 donde R¹ es bromo, R⁴ es 2-metoxietoxi, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 20 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



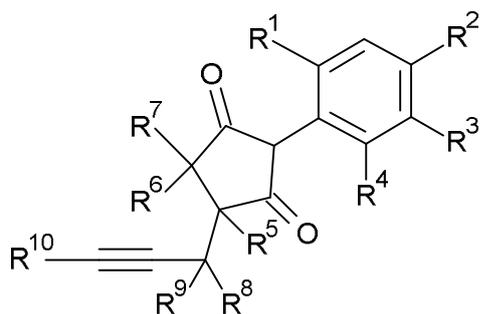
donde R¹ es bromo, R⁴ es 2,2,2-trifluoroetoxi, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

10 La tabla 21 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



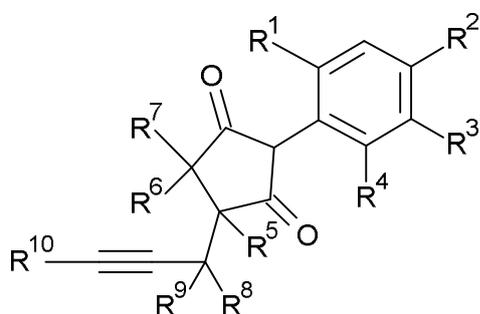
donde R¹ es cloro, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 22 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es cloro, R^4 es cloro, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

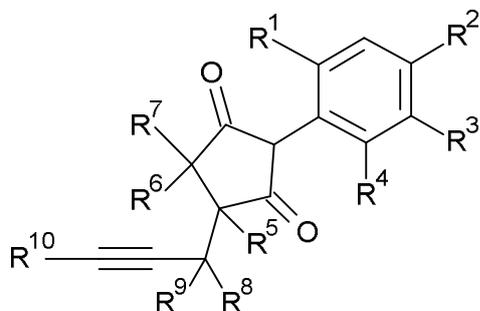
La tabla 23 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



5

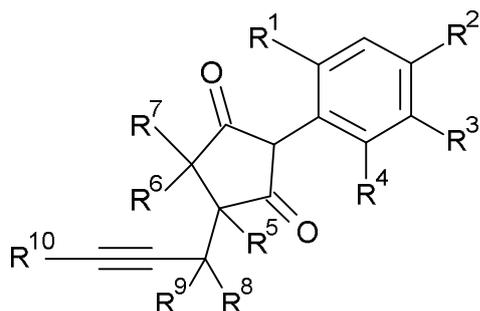
donde R^1 es flúoro, R^4 es hidrógeno, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 24 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



10 donde R^1 es bromo, R^4 es hidrógeno, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

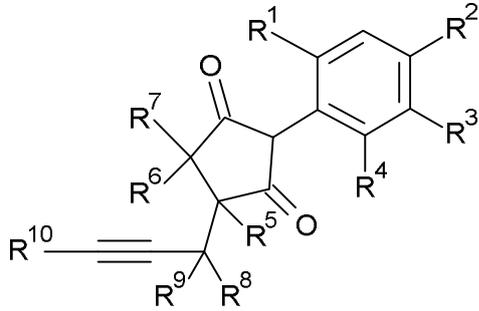
La tabla 25 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es flúoro, R^4 es flúoro, R^{10} es hidrógeno y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se

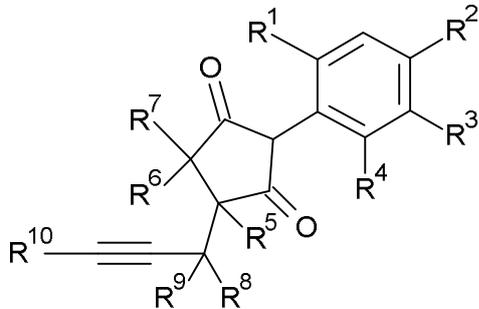
define en la tabla 1.

La tabla 26 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



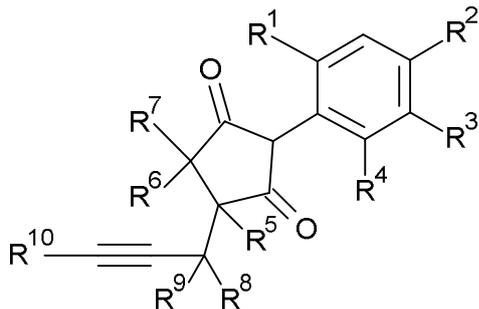
5 donde R¹ es fluoro, R⁴ es cloro, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 27 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



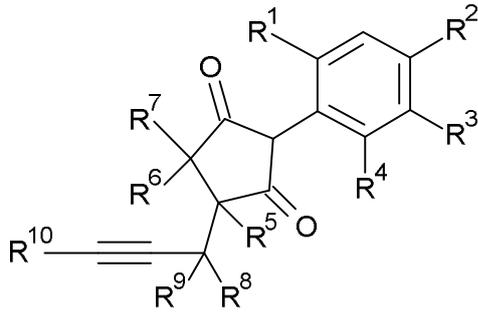
donde R¹ es metilo, R⁴ es metilo, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

10 La tabla 28 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



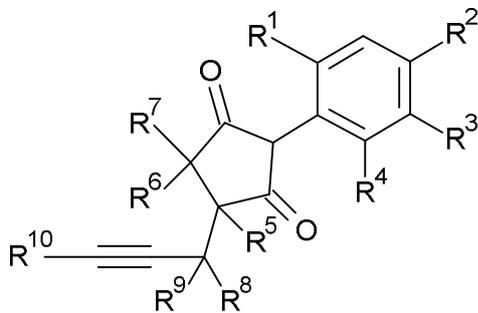
donde R¹ es metilo, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 29 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



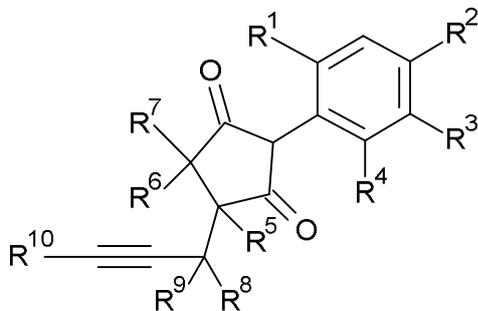
donde R^1 es metilo, R^4 es etilo, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 30 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



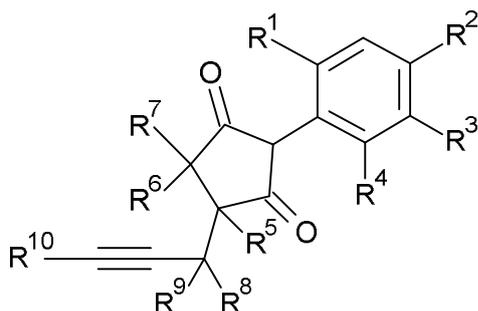
5 donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 31 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



10 donde R^1 es metilo, R^4 es metoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

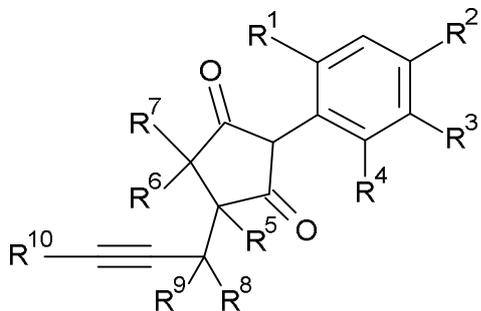
La tabla 32 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es metilo, R^4 es etoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define

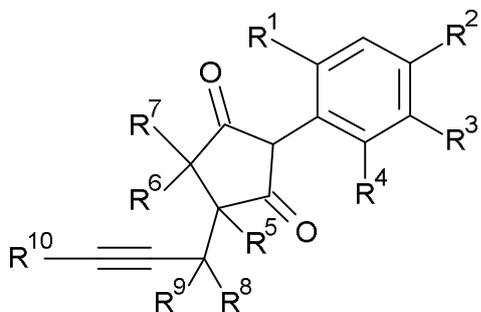
en la tabla 1.

La tabla 33 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



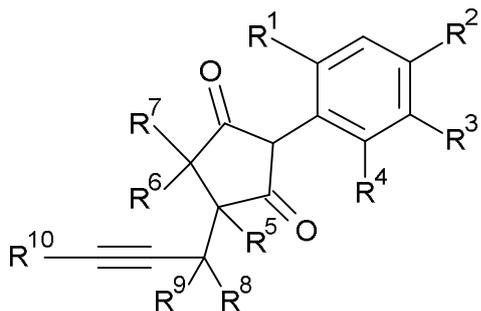
5 donde R^1 es metilo, R^4 es 2-metoxietoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 34 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



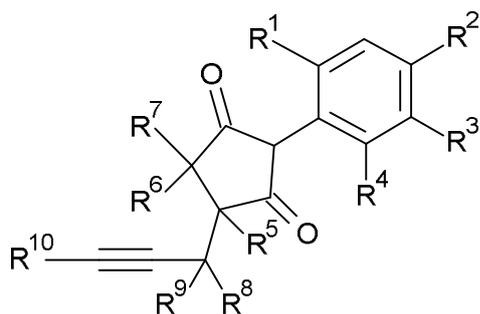
donde R^1 es metilo, R^4 es 2,2,2-trifluoroetoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

10 La tabla 35 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



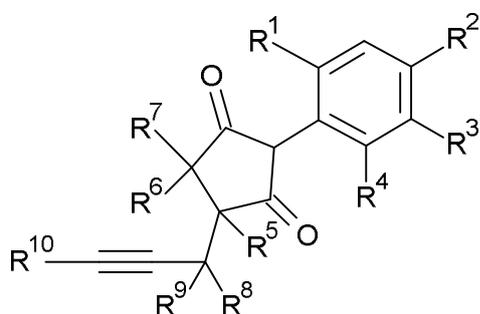
donde R^1 es cloro, R^4 es metoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 36 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



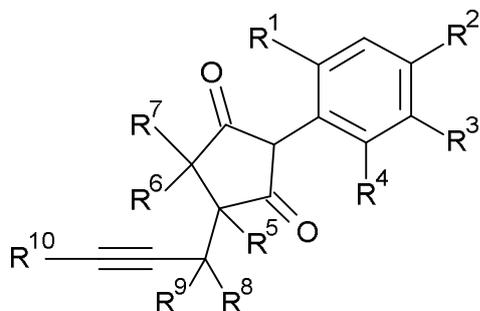
donde R¹ es cloro, R⁴ es etoxi, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 37 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



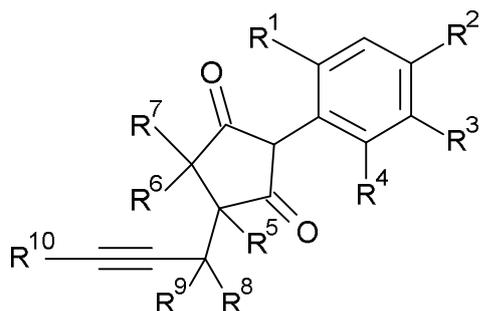
5 donde R¹ es cloro, R⁴ es 2-metoxietoxi, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 38 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



10 donde R¹ es cloro, R⁴ es 2,2,2-trifluoroetoxi, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

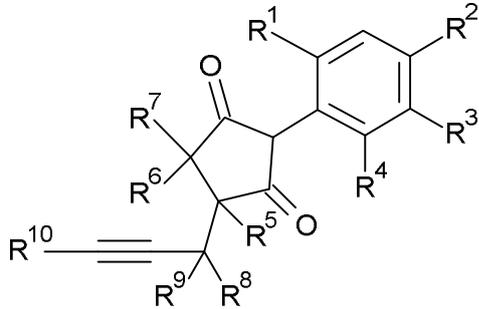
La tabla 39 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R¹ es fluoro, R⁴ es metoxi, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

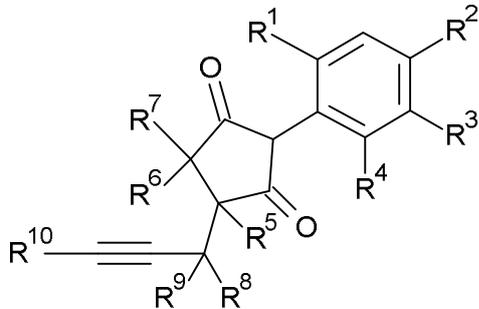
define en la tabla 1.

La tabla 40 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



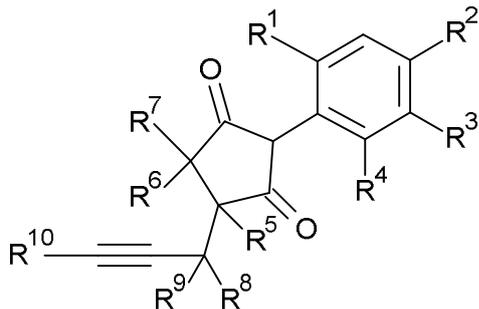
5 donde R¹ es fluoro, R⁴ es etoxi, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 41 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



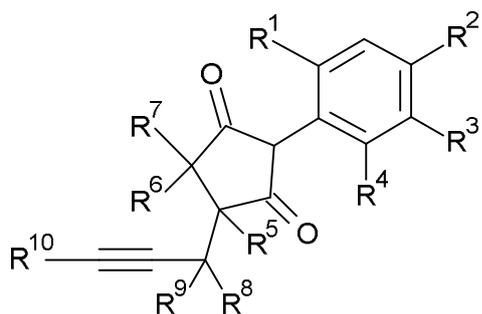
donde R¹ es fluoro, R⁴ es 2-metoxietoxi, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

10 La tabla 42 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



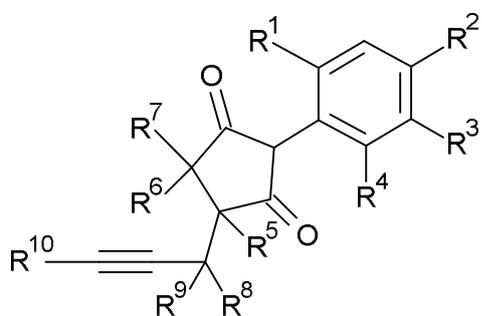
donde R¹ es fluoro, R⁴ es 2,2,2-trifluoroetoxi, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 43 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es bromo, R^4 es metoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

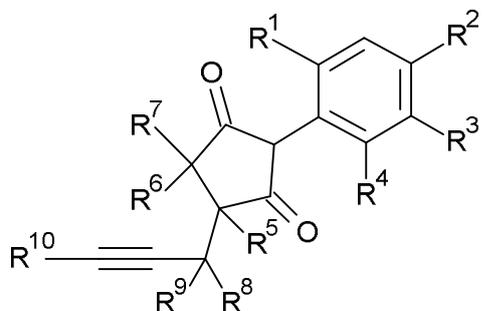
La tabla 44 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



5

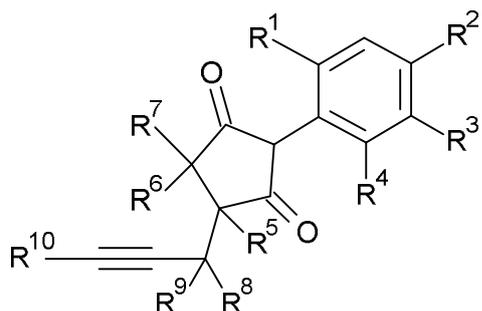
donde R^1 es bromo, R^4 es etoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 45 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



10 donde R^1 es bromo, R^4 es 2-metoxietoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

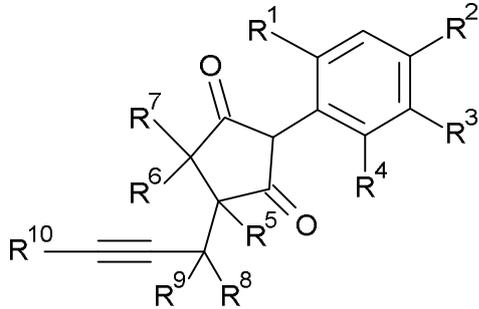
La tabla 46 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es bromo, R^4 es 2,2,2-trifluoroetoxi, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es

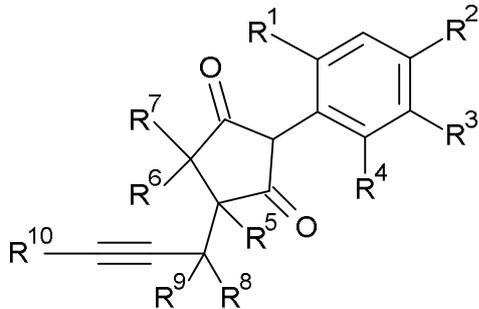
como se define en la tabla 1.

La tabla 47 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



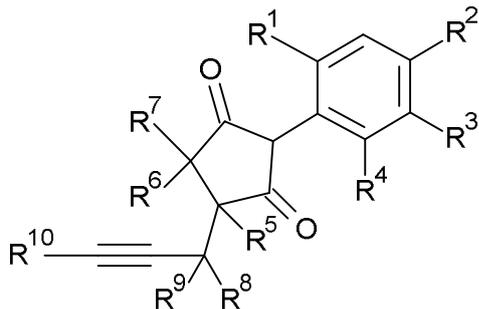
5 donde R¹ es cloro, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 48 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



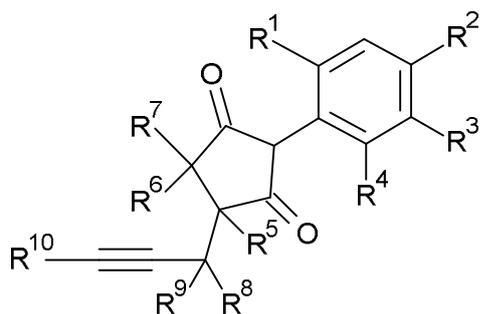
donde R¹ es cloro, R⁴ es cloro, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

10 La tabla 49 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



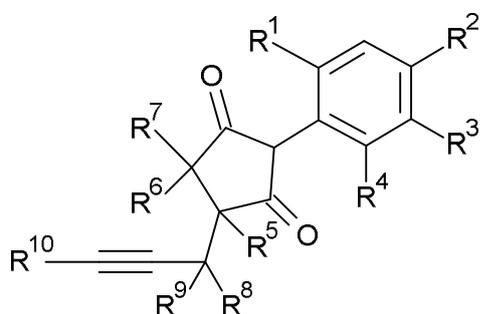
donde R¹ es fluoro, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es metilo y todos los R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R² es como se define en la tabla 1.

La tabla 50 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es bromo, R^4 es hidrógeno, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

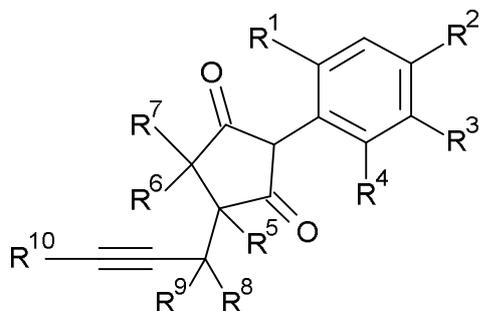
La tabla 51 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



5

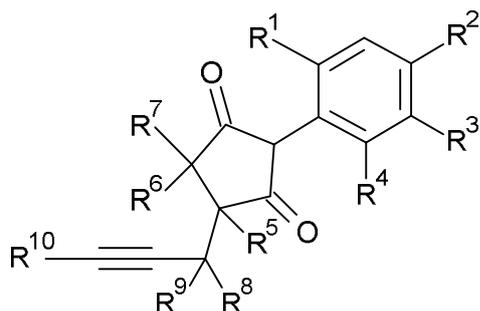
donde R^1 es fluoro, R^4 es fluoro, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 52 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



10 donde R^1 es fluoro, R^4 es cloro, R^{10} es metilo y todos los R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^2 es como se define en la tabla 1.

La tabla 53 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^{10} es hidrógeno y todos los R^2 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^3 es como

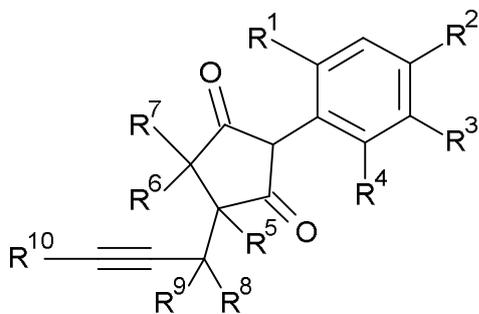
se define en la tabla 53 que figura a continuación.

Tabla 53

Número de Compuesto	R ³
53.001	fenilo
53.002	3-fluorofenilo
53.003	4-fluorofenilo
53.004	3-clorofenilo
53.005	4-clorofenilo
53.006	3-bromofenilo
53.007	4-bromofenilo
53.008	4-yodofenilo
53.009	4-metilfenilo
53.010	4-cianofenilo
53.011	4-metoxifenilo
53.012	3-difluorometoxifenilo
53.013	4-difluorometoxifenilo
53.014	3-difluorometilfenilo
53.015	4-difluorometilfenilo
53.016	3-trifluorometilfenilo
53.017	4-trifluorometilfenilo
53.018	3-trifluorometoxifenilo
53.019	4-trifluorometoxifenilo
53.020	4-metiltiofenilo
53.021	4-metilsulfinilfenilo
53.022	4-metilsulfonilfenilo
53.023	2,4-difluorofenilo
53.024	3,4-difluorofenilo
53.025	3,5-difluorofenilo
53.026	2,4-diclorofenilo
53.027	3,4-diclorofenilo
53.028	4-cloro-2-fluorofenilo
53.029	4-cloro-3-fluorofenilo
53.030	4-cloro-2-metoxifenilo
53.031	4-cloro-3-metoxifenilo
53.032	4-cloro-2-metilfenilo

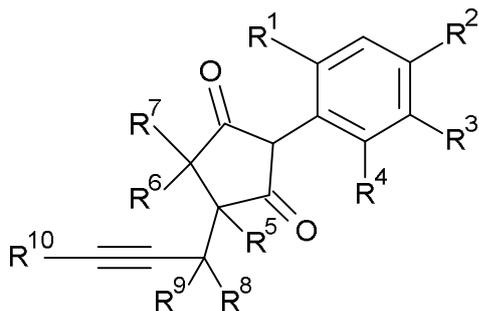
53.033	4-cloro-3-metilfenilo
53.034	2-fluoro-4-cianofenilo
53.035	2-cloropiridin-5-ilo
53.036	5-cloropiridin-2-ilo
53.037	3-fluoro-5-cloropiridin-2-ilo
53.038	5-trifluorometilpiridin-2-ilo
53.039	3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo
53.040	5-fluoropiridin-2-ilo
53.041	5-bromopiridin-2-ilo
53.042	6-cloropiridazin-3-ilo
53.043	5-bromopirimidin-2-ilo
53.044	5-cloropirimidin-2-ilo
53.045	5-fluoropirimidin-2-ilo
53.046	4-clorotien-2-ilo
53.047	5-clorotien-2-ilo
53.048	3-cloropirazol-1-ilo
53.049	4-cloropirazol-1-ilo

La tabla 54 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^{10} es hidrógeno y todos los R^2 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^3 es como se define en la tabla 53.

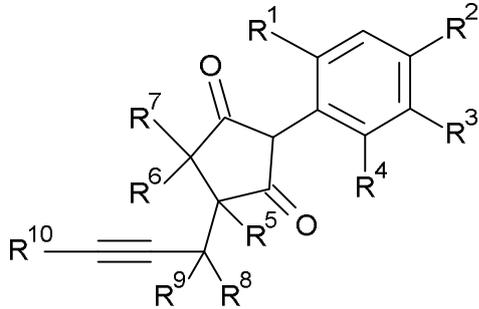
5 La tabla 55 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^{10} es hidrógeno y todos los R^2 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno. R^3 es como

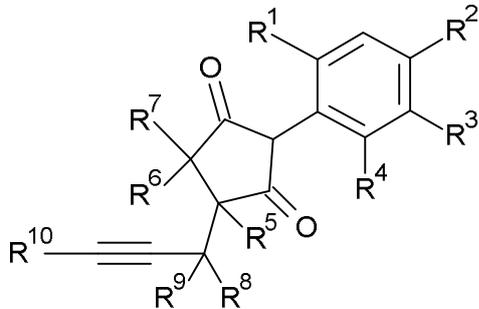
se define en la tabla 53.

La tabla 56 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



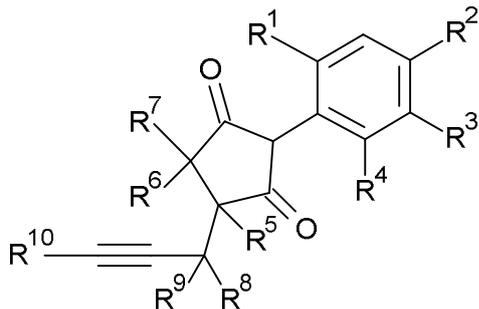
5 donde R¹ es fluoro, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es hidrógeno y todos los R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R³ es como se define en la tabla 53.

La tabla 57 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



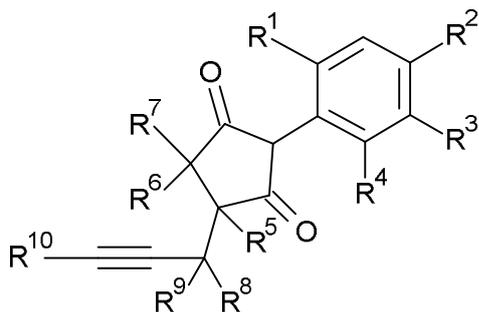
donde R¹ es metilo, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es metilo y todos los R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R³ es como se define en la tabla 53.

10 La tabla 58 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



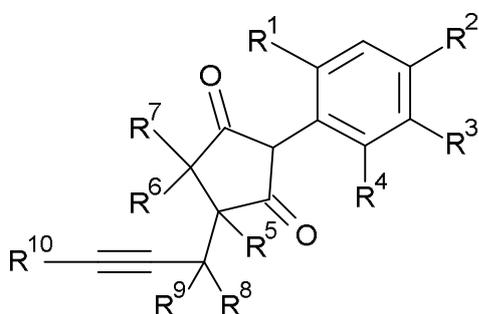
donde R¹ es etilo, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es metilo y todos los R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R³ es como se define en la tabla 53.

La tabla 59 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



donde R¹ es cloro, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es metilo y todos los R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R³ es como se define en la tabla 53.

La tabla 60 se refiere a los compuestos del siguiente tipo



5 donde R¹ es fluoro, R⁴ es hidrógeno, R¹⁰ es metilo y todos los R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno. R³ es como se define en la tabla 53.

EJEMPLOS BIOLÓGICOS

EJEMPLO BIOLÓGICO 1 (Ejemplos biológicos 1A y 1B)

10 Prueba 1 - Ensayo de invernadero para probar la actividad herbicida

Se muestran semillas de una variedad de especies de prueba en suelo estándar en macetas. Después del cultivo durante un día (antes de la emergencia) o después de 8 días de cultivo (después de la emergencia) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se rociaron con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo "técnico" (es decir, sin formular) en una solución de acetona / agua (50:50) que contenía Tween 20 al 0.5% (monolaurato de sorbitán polioxietileno, Número de Registro CAS 9005-64-5). Las plantas de prueba se cultivaron después en un invernadero en condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces por día. Después de 13 días para la emergencia previa o posterior, se evaluó el análisis visualmente, y se proporcionó una calificación de fitotoxicidad porcentual evaluada para cada aplicación herbicida sobre cada especie vegetal (donde 100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta).

Ejemplo biológico 1A - Actividad herbicida previa a la emergencia

Las plantas de prueba incluyen lo siguiente: *Abutilon theophrasti* (ABUTH), *Amaranthus retroflexus* (AMARE): estas son malezas dicotiledóneas (de hoja ancha). *Setaria faberi* (SETFA), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG): estas son malezas monocotiledóneas gramíneas. También: *Zea mays* (ZEAMX, cereal / maíz), que puede ser una maleza gramínea (maíz "voluntario") en algunos casos.

Ejemplo biológico Ejemplo 1A - Tabla de actividad herbicida previa a la emergencia (fitotoxicidad porcentual)

Número de compuesto	Velocidad de aplicación (g/ha)	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ZEAMX
A1	250	-	80	90	100	100	-
A2	250	50	90	100	90	100	100

ES 2 691 093 T3

A3	250	20	60	100	100	100	100
A4	250	0	80	100	90	100	100
A5	250	70	100	100	100	100	100
A6	250	40	90	100	90	100	90
A7	250	0	70	100	90	100	100
A8	250	0	90	100	90	100	90
A9	250	40	70	100	70	100	80
A10	250	60	100	100	100	100	100
A11	250	40	80	100	100	100	100
A12	250	80	100	100	90	100	100
A13	250	80	100	100	90	100	100
A14	250	20	90	100	100	100	100
A16	250	40	40	90	90	90	80
A17	250	10	10	70	70	70	60
A18	250	20	40	70	60	60	30
A19	250	40	40	60	60	50	0
A20	250	70	70	100	90	100	100
A21	250	10	0	90	80	90	100
A22	250	0	30	90	80	100	100
A23	250	-	-	-	100	100	-
A24	250	-	-	-	100	100	-
A25	250	-	-	-	100	100	-
A26	250	-	-	-	30	80	-
A27	250	-	-	-	100	100	-
A28	250	-	-	-	90	100	-
A29	250	-	-	-	70	90	-
A42	250	-	-	-	100	80	-
A45	250	-	90	60	100	100	-
Número de compuesto	Velocidad de aplicación (g/ha)	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ZEAMX

Observación: Un guión (-) en la tabla anterior indica que no se realizó medición.

Ejemplo biológico 1B - Actividad herbicida posterior a la emergencia

Ejemplo biológico Ejemplo 1B - Tabla 1 de actividad herbicida posterior a la emergencia (fitotoxicidad porcentual)

Las plantas de prueba incluyen lo siguiente: *Abutilon theophrasti* (ABUTH) y *Amaranthus retroflexus* (AMARE); estas son malezas dicotiledóneas (de hoja ancha). *Setaria faberi* (SETFA), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY) y *Echinochloa crus-galli* (ECHCG); estas son malezas monocotiledóneas gramíneas. También: *Zea mays* (ZEAMX,

ES 2 691 093 T3

cereal / maíz), que puede ser una maleza gramínea (maíz "voluntario") en algunos casos.

Número de compuesto	Velocidad de aplicación (g/ha)	LOLPE	TRZAW	ALOMY	ECHCG	AVEFA	ZEAMX
A1	250	-	70	100	100	100	-
A1	62.5	-	30	90	90	100	-
A2	250	80	70	100	90	100	100
A2	62.5	70	70	100	90	100	100
A3	250	90	90	100	100	100	100
A3	62.5	80	60	100	100	100	100
A4	250	80	80	100	100	100	100
A4	30	40	60	100	70	90	100
A5	250	90	90	100	100	100	100
A5	31.25	30	30	100	80	100	100
A6	250	70	70	100	100	100	100
A6	30	40	60	100	80	100	100
A7	250	80	80	100	100	100	100
A7	30	30	20	100	70	100	100
A8	250	80	90	100	100	100	100
A8	30	70	80	100	100	100	100
A9	250	80	80	100	100	100	100
A10	250	80	80	100	100	100	100
A10	30	80	80	100	90	100	100
A11	250	80	80	100	100	100	100
A11	30	30	50	100	70	100	100
A12	250	80	80	100	100	100	100
A12	30	50	30	100	80	100	100
A13	250	80	90	100	100	100	100
A13	30	70	60	100	90	100	100
A14	250	0	60	100	90	100	100
A14	62.5	0	50	90	70	100	100
A15	250	60	40	70	10	70	80
A16	250	40	60	90	90	100	60
A16	30	40	0	80	70	40	80
A17	250	10	50	80	70	80	60
A18	250	60	60	80	70	80	80

ES 2 691 093 T3

A18	30	0	0	60	10	60	60
A19	250	30	20	90	60	90	30
A19	30	0	0	70	10	70	40
A20	250	60	70	100	100	100	100
A20	30	0	0	80	50	80	90
A21	250	40	30	100	70	100	100
A21	30	0	10	80	40	90	100
A22	250	40	80	100	100	100	100
A22	30	0	10	90	70	90	100
A43	250	-	0	70	20	20	-
A44	250	10	0	0	0	0	20
A44	8	0	0	0	0	0	30
A45	250	-	80	100	100	100	-
A45	62.5	-	20	90	90	100	-
Número de compuesto	Velocidad de aplicación (g/ha)	LOLPE	TRZAW	ALOMY	ECHCG	AVEFA	ZEAMX

Observación: Un guión (-) en la tabla anterior indica que no se realizó medición.

Ejemplo biológico 1B - Tabla 2 de actividad herbicida posterior a la emergencia (fitotoxicidad porcentual)

Las plantas de prueba incluyen lo siguiente:

- 5 *Lolium perenne* (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) y *Avena fatua* (AVEFA); estas son malezas monocotiledóneas gramíneas.

Planta de cultivo de clima fresco: *Triticum aestivum* (TRZAW, trigo de invierno).

Número de compuesto	Velocidad de aplicación (g/ha)	LOLPE	TRZAW	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A2	250	100	90	100	100	100
A2	62.5	70	70	70	90	80
A3	250	100	90	100	100	100
A3	62.5	100	90	100	100	90
A5	250	100	90	100	100	100
A5	62.5	90	80	90	100	100
A6	250	80	80	100	100	90
A8	250	100	80	100	100	100
A8	62.5	70	80	80	100	90
A10	250	100	90	100	100	100
A10	62.5	100	90	100	100	100

ES 2 691 093 T3

A12	250	100	80	100	100	100
A12	62.5	70	70	60	100	60
A13	250	100	80	100	100	100
A13	62.5	90	80	100	100	100
A14	250	80	70	90	100	100
A23	250	100	70	100	100	90
A23	62.5	90	50	90	100	90
A24	250	80	0	80	80	50
A24	62.5	70	0	60	70	60
A25	250	100	60	100	100	100
A25	62.5	100	30	90	100	100
A26	250	100	10	60	100	70
A27	250	100	90	100	100	100
A27	62.5	80	80	90	90	90
A28	250	90	80	100	100	90
A28	62.5	80	30	70	90	80
A29	250	80	80	80	100	60
A29	62.5	60	60	60	90	0
A42	250	100	20	90	100	80
Número de compuesto	Velocidad de aplicación (g/ha)	LOLPE	TRZAW	ALOMY	ECHCG	AVEFA

EJEMPLO BIOLÓGICO 2

Prueba 2 - Ensayo de invernadero para probar la actividad herbicida

5 Las semillas de una variedad de plantas de prueba monocotiledóneas y dicotiledóneas se cultivaron en suelo estándar en macetas. Las plantas se cultivan durante un día (para antes de la emergencia) o durante aproximadamente 12 días (para después de la emergencia) en condiciones controladas en un invernadero (especies de clima templado a 24/18°C, especies de clima fresco a 20/16°C, ambas en día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad).

10 Una "formulación instantánea", conocida como la "IF50", que contiene 50 g/l (es decir, un 5% p/v) del principio activo "técnico" (es decir, no formulado) se prepara disolviendo el principio activo en una mezcla de disolventes orgánicos y emulsionante, cuyos detalles se proporcionan en la Tabla a continuación. Esta IF50 se mezcla posteriormente con una cantidad pequeña, variable, de acetona para contribuir a la disolución, antes de la adición de una solución acuosa de un 0.2% v/v del adyuvante X-77 (que es una mezcla de polioxietilenglicoles de alquilarilo 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 principio activo (que varía dependiendo de la velocidad de aplicación del principio activo a las plantas) y un 0.2% v/v del adyuvante X-77. Esta solución de pulverización acuosa se pulveriza posteriormente sobre las plantas, después de un día de cultivo (para antes de la emergencia) o después de aproximadamente 12 días de cultivo (intervalo = 10-13 días) (para después de la emergencia).

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

ES 2 691 093 T3

Componente	Proveedor	Descripción química	Número de Registro CAS	Cantidad / %p/p
Emulsogen EL360™	Clariant	Aceite de ricino etoxilado (como emulsionante)	61791-12-6	11.12
N-metilpirrolidona	Ampliamente disponible	1-metil-2-pirrolidona	872-50-4	44.44
Éter glicólico Dowanol DPM™	Dow	Éter monometílico del dipropilenglicol	34590-94-8	44.44

5 A continuación las plantas de prueba se cultivan en un invernadero en condiciones controladas (especies de clima templado a 24/18°C, especies de clima fresco a 20/16°C, ambos en día/noche; 16 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. 15 días después de la aplicación del herbicida de prueba (15DAA) (para emergencia posterior), y 20 días después de la aplicación del herbicida de prueba (20DAA) (para emergencia previa), se evalúan las plantas de prueba visualmente, y se proporciona una calificación de fitotoxicidad porcentual evaluada para cada aplicación herbicida sobre cada especie vegetal (donde 100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta).

Algunas de las plantas de prueba típicas son las siguientes:

Plantas de cultivo de clima fresco: *Triticum aestivum* (TRZAW, trigo de invierno), *Brassica napus* (BRNN, colza, también denominada colza oleaginosa), *Beta vulgaris* (BEAVA, remolacha azucarera).

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

Malezas monocotiledóneas gramíneas de clima fresco ("temporada invernal"): *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE).

15 Malezas monocotiledóneas gramíneas de clima cálido ("temporada estival"): *Setaria faberi* (SETFA), *Panicum miliaceum* (PANMI), *Sorghum vulgare Pers.* (SORVU) (o *Sorghum bicolor (L.) Moench ssp. Bicolor*), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), y *Brachiaria plantaginea* (BRAPL).

Ejemplo biológico 2 – Tabla de actividad herbicida anterior a la emergencia (fitotoxicidad porcentual)

Número compuesto	de	Velocidad de aplicación (g / ha)	de	LOLPE	SETFA	PANMI	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL
A1		125		80	100	100	90	100	90	90
A2		250		80	90	100	80	70	80	80
A3		250		80	80	80	80	90	80	90
A6		250		30	0	0	40	20	50	-
A7		250		60	90	100	90	100	90	90
A8		250		80	70	90	80	80	60	-
A10		250		70	100	100	100	100	100	-
A11		250		60	90	60	80	90	70	100
A12		250		100	100	100	90	100	80	100
A13		250		100	100	100	100	100	100	100
A14		250		70	100	100	90	100	80	100
A15		250		0	20	20	30	50	10	-
A22		250		20	90	80	70	90	70	90
A23		250		100	90	100	70	90	100	-

ES 2 691 093 T3

A25	250	90	80	90	90	100	100	100		
A42	500	100	80	100	80	70	100	100		
A45	125	90	90	100	80	90	80	90		
Número compuesto	de	Velocidad aplicación (g / ha)	de	LOLPE	SETFA	PANMI	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL

Observación: un guión (-) en la tabla anterior indica que no se realizó medición.

Ejemplo biológico 2 – Tabla de actividad herbicida posterior a la emergencia (fitotoxicidad porcentual)

Número de compuesto	Velocidad de aplicación (g / ha)	TRZAW	GLXMA	BRSNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	PANMI	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL
A1	125	80	0	70	70	80	100	80	100	100	100	100	100	100
A1	30	80	0	70	70	60	70	70	90	80	90	100	100	100
A2	250	90	20	80	50	100	90	90	100	100	100	100	100	100
A2	30	70	10	50	40	20	60	30	100	100	100	100	100	100
A3	250	90	70	70	70	100	100	90	100	100	100	100	100	100
A3	30	80	20	40	40	80	40	30	100	100	100	100	100	80
A6	250	90	10	40	40	100	80	70	100	100	100	100	100	-
A6	125	80	10	20	20	80	70	30	100	100	100	100	100	-
A7	250	90	20	80	70	100	100	80	100	100	100	100	100	100
A7	30	50	0	60	20	10	20	30	90	100	100	100	100	100
A8	250	90	40	80	60	80	90	60	100	100	100	100	100	-
A8	30	30	20	70	10	50	50	40	90	100	100	90	70	-
A10	250	80	70	80	80	100	100	90	100	100	100	100	100	-
A10	30	70	40	80	60	50	60	30	100	100	100	100	100	-
A11	250	90	20	70	70	70	70	40	100	100	100	100	100	100
A11	30	60	0	30	20	30	20	30	80	100	100	100	100	100
A12	125	80	0	60	40	80	80	90	100	100	100	100	100	100
A12	30	40	0	50	40	60	10	30	20	70	90	70	70	70
A13	125	80	30	80	70	100	80	80	100	100	100	100	100	100
A13	30	40	20	70	60	30	30	10	100	100	100	100	100	90
A14	125	40	0	0	10	60	40	20	90	60	100	100	100	30
A15	250	10	10	60	40	40	10	20	30	70	40	30	70	-
A18	250	30	40	20	50	30	30	10	70	60	70	50	90	-

A19	250	30	20	10	0	40	10	10	60	70	70	70	70	-
A22	125	70	40	70	0	70	70	50	100	100	100	100	100	100
A22	30	20	0	50	0	50	0	10	80	60	70	70	70	90
A23	125	20	0	70	30	90	80	90	80	100	90	100	100	-
A25	125	60	0	20	0	80	100	100	100	100	100	100	100	100
A25	30	10	0	0	0	50	80	90	90	100	100	100	100	100
A42	500	10	10	80	30	70	50	100	100	100	100	100	100	100
A42	125	0	10	20	0	50	0	80	90	100	80	90	100	100
A45	125	80	10	80	70	90	90	100	100	100	100	100	100	100
A45	30	80	0	50	70	70	70	80	90	100	70	100	100	90
N.º de compuesto	Velocidad de aplic. (g/ha)	TRZAW	GLXMA	BRSNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	PANMI	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL

Observación: un guión (-) en la table anterior indica que no se realizó medición.

EJEMPLO BIOLÓGICO 3

Ensayo para el Ejemplo biológico 3 – Ensayo de invernadero para probar la actividad herbicida, utilizando varios sistemas adyuvantes

5 Materiales y métodos

Aplicación de herbicida: Aplicación de pulverización foliar después de la emergencia, 200 L/ha, normalmente uno o dos replicados para las malezas (dependiendo de la velocidad de aplicación), y dos replicados para la soja.

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

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

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

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

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

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

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

- 20 *Sorghum halepense* (annual) (SORHA) – etapa del crecimiento 12 o 13

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

Zea mays (ZEAMX, maíz, p. ej. puede darse como maíz voluntario) cultivar “Garland” – etapa del crecimiento 12 o 13

Glycine max (GLXMA, soja) cultivar “Nikko” – etapa del crecimiento: 1^{era} trifoliada

- 25 *Glycine max* (GLXMA, soja) cultivar “TMG133” – que es el cultivar de soja resistente a glifosato TMG133 Roundup ReadyTM (habitualmente comercializado por Monsanto en Brasil) – etapa del crecimiento: 1^{era} trifoliada.

Composiciones herbicidas probadas

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):

Sistema adyuvante 1: 0.5% de v/v AdigorTM*, 1.0% v/v de AMS (sulfato amónico) y 12.5% v/v de IPA (alcohol isopropílico).

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

Sistema adyuvante 2: 0.5% v/v de HexamollTM DINCH** y 1.0% v/v de AMS (sulfato amónico) y 12.5% v/v de IPA (alcohol isopropílico).

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

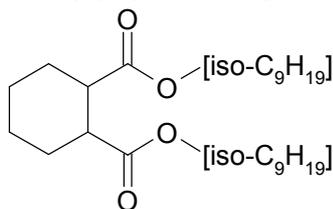
10 *AdigorTM (actualmente comercializado en muchos países por Syngenta) es un concentrado emulsionable que consta de:

(i) alcoholes etoxilados, que habitualmente incluyen alcoholes etoxilados superiores (p. ej., etoxilados de alcoholes donde los alcoholes se encuentran en el intervalo de C₁₂-C₂₂); y

15 (ii) una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, que habitualmente incluye (p. ej., incluye un 50% o más en peso de los hidrocarburos aromáticos pesados de) una mezcla de naftalenos, cada uno de los cuales está sustituido con uno o más alquilos donde el o los alquilos en total tienen 1-4 átomos de carbono por molécula de naftaleno (p. ej., Solvesso 200 NDTM); y

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

20 ** HexamollTM DINCHTM es el éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico



(), n.º de Registro CAS 166412-78-8), y es comercializado habitualmente por BASF. Se pretende que el término "isononílico", en este contexto, se refiera a una mezcla de dos o más isómeros ramificados de C₉H₁₉.

Método:

25 Se siembran semillas de las plantas de malezas (que incluyen voluntarias), que habitualmente incluyen, entre otros, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Eleusine indica* (ELEIN), *Setaria faberi* (SETFA), *Zea mays* (ZEAMX, maíz), y en ocasiones también [*Brachiaria decumbens* (BRADC) o *Brachiaria platyphylla* (BRAPP)], en bandejas para semillas (surcos) que contienen tierra de limo arcillosa (pH 7.0, 2.2% de materia orgánica, "Mezcla de surco A"); y la semilla de soja se siembra en macetas que contienen la misma tierra con 3 plántulas de soja por maceta. Las plantas se pulverizan con el herbicida de prueba cuando alcanzan las etapas del crecimiento mencionadas anteriormente.

Las soluciones herbicidas de prueba se preparan mezclando las alícuotas apropiadas de la o las sustancias de prueba y uno de los sistemas adyuvantes indicados anteriormente *** en agua desionizada para obtener la concentración de tratamiento deseada.

35 La aplicación de herbicida se lleva a cabo como una pulverización foliar, utilizando un pulverizador de mochila. Después de la aplicación de herbicida, las plantas se riegan dos veces por día durante la duración de la prueba. Se lleva a cabo una evaluación visual del % de daño herbicida 7 y 14 Días Después de la Aplicación de herbicida (DAA) (o, en una minoría de los casos, 7 y 15 DAA) y los resultados se registran como % visual de daño herbicida donde 0% = sin daño a las plantas y 100% = planta totalmente destruida.

40 *** Sistema adyuvante = AdigorTM o Hexamoll DINCHTM o tris-(2-etilhexil)fosfato cada uno a un 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 de IPA (alcohol isopropílico); todos los porcentajes son concentraciones finales en la mezcla de pulverización acuosa.

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

45 Los compuestos A2, A7, A11, A12, A14, A20 y A21, que son compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención, se evaluaron en un método de prueba sustancialmente tal como se ha descrito anteriormente.

Los compuestos A2 y A7 se evaluaron utilizando el sistema adyuvante con un 0.5% v/v de Hexamoll™ DINCH™ + 1.0% v/v de AMS + 12.5% v/v de IPA. Los compuestos A11, A12, A14, A20 y A21 se evaluaron utilizando el sistema adyuvante con un 0.5% v/v de tris-(2-etilhexil)fosfato ("TEHP") + 1.0 v/v de AMS + 12.5% v/v de IPA.

- 5 Los porcentajes de daño herbicida/control vegetal, a los 14 Días Después de la Aplicación de herbicida (DAA) (o, en algunos casos, a los 15 DAA), para los Compuestos evaluados y para algunas de las plantas evaluadas, se encontraron en los siguientes intervalos porcentuales. Para los compuestos evaluados, los resultados de fitotoxicidad mostrados en la presente son generalmente la media de 2 o 3 repeticiones (para las malezas gramíneas que incluyen el maíz) o la media de 2 repeticiones (para la soja para la mayoría de los compuestos evaluados). Sin embargo, para el Compuesto A2 en la soja hubo solamente 1 repetición.
- 10 Control de *Brachiaria decumbens* (BRADC), una maleza gramínea de clima cálido (temporada estival)
- A los 14 DAA, el Compuesto A2 mostró un control de (fitotoxicidad sobre) *Brachiaria decumbens* (BRADC) porcentual de un 50% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- 15 A los 14 DAA, el Compuesto A7 mostró un control de *Brachiaria decumbens* porcentual de un 95% (como una media de 3 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- A los 14 DAA, el Compuesto A11 mostró un control de *Brachiaria decumbens* porcentual de un 99% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A12 mostró un control de *Brachiaria decumbens* (BRADC) porcentual de un 99%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- 20 Control de *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), una maleza gramínea de clima cálido (temporada estival)
- A los 14 DAA, el Compuesto A2 mostró un control de (fitotoxicidad sobre) *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) porcentual de un 90% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- 25 A los 14 DAA, el Compuesto A7 mostró un control de *Digitaria sanguinalis* porcentual de un 95% (como una media de 3 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- A los 14 DAA, el Compuesto A11 mostró un control de *Digitaria sanguinalis* porcentual de un 99% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A12 mostró un control de *Digitaria sanguinalis* porcentual de un 98.5%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- 30 A los 15 DAA, el Compuesto A14 mostró un control de *Digitaria sanguinalis* porcentual de un 85% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A20 mostró un control de *Digitaria sanguinalis* porcentual de un 75%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- 35 A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A21 mostró un control de *Digitaria sanguinalis* porcentual de un 45%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- Control de *Eleusine indica* (ELEIN), una maleza gramínea de clima cálido (temporada estival)
- A los 14 DAA, el Compuesto A2 mostró un control de (fitotoxicidad sobre) *Eleusine indica* (ELEIN) porcentual de un 85% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- 40 A los 14 DAA, el Compuesto A7 mostró un control de *Eleusine indica* porcentual de un 91.7% (como una media de 3 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- A los 14 DAA, el Compuesto A11 mostró un control de *Eleusine indica* porcentual de un 95% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- 45 A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A12 mostró un control de *Eleusine indica* porcentual de un 90%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- A los 15 DAA, el Compuesto A14 mostró un control de *Eleusine indica* porcentual de un 20% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.
- A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A20 mostró un control de *Eleusine indica* porcentual de un 15%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A21 mostró un control de *Eleusine indica* porcentual de un 25%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

Control de *Setaria faberi* (SETFA), una maleza gramínea de clima cálido (temporada estival)

5 A los 14 DAA, el Compuesto A2 mostró un control de (fitotoxicidad sobre) *Setaria faberi* (SETFA) porcentual de un 90% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 14 DAA, el Compuesto A7 mostró un control de *Setaria faberi* porcentual de un 91.7% (como una media de 3 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

10 A los 14 DAA, el Compuesto A11 mostró un control de *Setaria faberi* porcentual de un 98% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A12 mostró un control de *Setaria faberi* porcentual de un 95%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 15 DAA, el Compuesto A14 mostró un control de *Setaria faberi* porcentual de un 95% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

15 A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A20 mostró un control de *Setaria faberi* porcentual de un 90%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A21 mostró un control de *Setaria faberi* porcentual de un 85%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

Control de *Zea mays* (ZEAMX, maíz), una planta gramínea de clima cálido (temporada estival)

20 El *Zea mays* (ZEAMX, maíz) a menudo se encuentra presente como una maleza “voluntaria” (maíz “voluntario”) en los campos donde se ha plantado como un cultivo en una o varias temporadas de cultivo anteriores y donde el cultivo del campo actual no es maíz.

25 A los 14 DAA, el Compuesto A2 mostró un control de (fitotoxicidad sobre) *Zea mays* (ZEAMX, maíz) porcentual de un 10% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 14 DAA, el Compuesto A7 mostró un control de *Zea mays* porcentual de un 100% (como una media de 3 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 14 DAA, el Compuesto A11 mostró un control de *Zea mays* porcentual de un 100% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

30 A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A12 mostró un control de *Zea mays* porcentual de un 100%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 15 DAA, el Compuesto A14 mostró un control de *Zea mays* porcentual de un 90% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

35 A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A20 mostró un control de *Zea mays* porcentual de un 90%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A21 mostró un control de *Zea mays* porcentual de un 95%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 8 g/ha.

Fitotoxicidad sobre el cultivar “Nikko” de *Glycine max* (GLXMA, soja)

40 A los 14 DAA, el Compuesto A2 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar “Nikko” de *Glycine max* de un 10% (solamente una repetición), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

A los 14 DAA, el Compuesto A7 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar “Nikko” de *Glycine max* de un 2.5% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

45 A los 14 DAA, el Compuesto A11 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar “Nikko” de *Glycine max* de un 15% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A12 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar “Nikko” de *Glycine max*

de un 15%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 240 g/ha.

A los 15 DAA, el Compuesto A14 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "Nikko" de *Glycine max* de un 5% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

- 5 A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A20 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "Nikko" de *Glycine max* de un 2%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A21 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "Nikko" de *Glycine max* de un 5%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

Fitotoxicidad sobre el cultivar "TMG133" de *Glycine max* (GLXMA, soja)

- 10 El cultivar "TMG133" de *Glycine max* (GLXMA, soja) es un cultivar TMG133 de soja resistente a glifosato Roundup Ready™ y, habitualmente, está comercializado por Monsanto en Brasil.

A los 14 DAA, el Compuesto A2 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "TMG133" de *Glycine max* de un 20% (solamente una repetición), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

- 15 A los 14 DAA, el Compuesto A7 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "TMG133" de *Glycine max* de un 0% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

- 20 A los 14 DAA, el Compuesto A11 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "TMG133" de *Glycine max* de un 12.5% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A12 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "TMG133" de *Glycine max* de un 15%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 240 g/ha.

- 25 A los 15 DAA, el Compuesto A14 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "TMG133" de *Glycine max* de un 5% (como una media de 2 repeticiones), cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

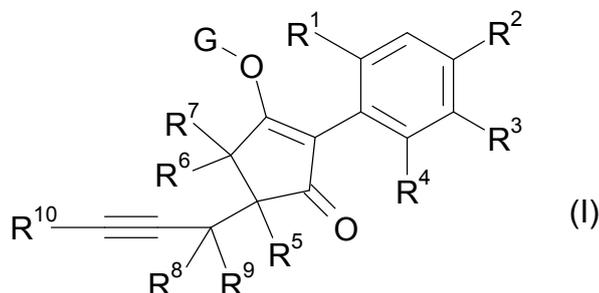
A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A20 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "TMG133" de *Glycine max* de un 10%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

A los 14 o 15 DAA, el Compuesto A21 mostró una fitotoxicidad porcentual sobre el cultivar "TMG133" de *Glycine max* de un 5%, cuando se aplicó después de la emergencia a una velocidad de aplicación de 120 g/ha.

30

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



donde:

5 R^1 es metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, metoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi; y

tanto (a): R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} ;

o (b): R^2 es R^{2B} y R^3 es R^{3B} ;

donde:

10 R^{3A} es hidrógeno; y

R^{2A} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son independientemente halógeno, alquilo C_1 - C_2 , fluoro C_1 - C_2 alquilo, metoximetilo, vinilo, etinilo, alcoxi C_1 - C_3 , fluoro C_1 - C_2 alcoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metoximetilo, vinilo, etinilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o nitro;

15 o R^{2A} es heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son independientemente halógeno, alquilo C_1 - C_2 , fluoro C_1 - C_2 alquilo, metoximetilo, vinilo, etinilo, alcoxi C_1 - C_3 , fluoro C_1 - C_2 alcoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metoximetilo, vinilo, etinilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o nitro;

y donde

20 R^{2B} es hidrógeno; y

cada R^{3B} es fenilo opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son independientemente halógeno, alquilo C_1 - C_2 , fluoro C_1 - C_2 alquilo, metoximetilo, vinilo, etinilo, alcoxi C_1 - C_2 , fluoro C_1 - C_2 alcoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metoximetilo, vinilo, etinilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o nitro;

25 o R^{3B} es heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 sustituyentes que son independientemente halógeno, alquilo C_1 - C_2 , fluoro C_1 - C_2 alquilo, metoximetilo, vinilo, etinilo, alcoxi C_1 - C_2 , fluoro C_1 - C_2 alcoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, ciano o nitro, siempre que tanto uno o ninguno (por ejemplo, no más de uno) de estos sustituyentes opcionales sea metoximetilo, vinilo, etinilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o nitro;

y donde

30 R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, vinilo, etinilo, flúor, cloro, bromo, alcoxi C_1 - C_3 , fluoro C_1 - C_2 alcoxi, alcoxi C_1 - C_2 -alcoxi C_1 - C_3 -, o fluoroalcoxi C_1 -alcoxi C_1 - C_3 -; y

R^5 , R^6 y R^7 , independientemente respecto del otro, son hidrógeno, alquilo C_1 - C_5 , alqueno C_2 - C_3 , alquino C_2 - C_3 , fluoro C_1 - C_2 alquilo o alcoxi C_1 - C_2 alquilo C_1 - C_2 ;

siempre que: o (i) al menos dos de R^5 , R^6 y R^7 sean hidrógeno; y

35 R^8 y R^9 son hidrógeno; y

R^{10} es hidrógeno o metilo;

y donde:

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

G es $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$;

donde X^a , X^b , X^c son oxígeno; y donde

R^a es H, alquilo C_1-C_{21} , alquenilo C_2-C_{21} , alquinilo C_2-C_{18} , fluoro C_1-C_{10} alquilo, ciano C_1-C_{10} alquilo, nitro C_1-C_{10} alquilo, amino C_1-C_{10} alquilo, 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), alcoxialquilo(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 sulfinalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 sulfonalquilo(C_1-C_5), alquilideno C_2-C_8 aminoxialquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 carbonilalquilo(C_1-C_5), alcoxialquilo(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) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoro C_1-C_3 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_3), fluoro C_1-C_3 alcoxi, alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfino, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroarilalquilo(C_1-C_5) (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoro C_1-C_3 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_3), fluoro C_1-C_3 alcoxi, alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfino, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoro C_2-C_5 alquenilo, cicloalquilo C_3-C_8 ; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoro C_1-C_3 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_3), fluoro C_1-C_3 alcoxi, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoro C_1-C_3 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_3), fluoro C_1-C_3 alcoxi, halógeno, ciano o nitro;

R^b es alquilo C_1-C_{18} , alquenilo C_3-C_{18} , alquinilo C_3-C_{18} , fluoro C_2-C_{10} alquilo, ciano C_1-C_{10} alquilo, nitro C_1-C_{10} alquilo, amino C_2-C_{10} alquilo, 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), alcoxialquilo(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 sulfinalquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 sulfonalquilo(C_1-C_5), alquilideno C_2-C_8 aminoxialquilo(C_1-C_5), alquil C_1-C_5 carbonilalquilo(C_1-C_5), alcoxialquilo(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) (donde el fenilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoro C_1-C_3 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_3), fluoro C_1-C_3 alcoxi, alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfino, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), heteroarilalquilo C_1-C_5 (donde el heteroarilo está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoro C_1-C_3 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_3), fluoro C_1-C_3 alcoxi, alquil C_1-C_3 tio, alquil C_1-C_3 sulfino, alquil C_1-C_3 sulfonilo, halógeno, ciano, o nitro), fluoro C_3-C_5 alquenilo, cicloalquilo C_3-C_8 ; fenilo o fenilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoro C_1-C_3 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_3), fluoro C_1-C_3 alcoxi, halógeno, ciano o nitro; o heteroarilo o heteroarilo sustituido por 1, 2 o 3 de, independientemente, alquilo C_1-C_3 , fluoro C_1-C_3 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_3), fluoro C_1-C_3 alcoxi, halógeno, ciano o nitro; y

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

y donde el compuesto de fórmula (I) está opcionalmente presente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

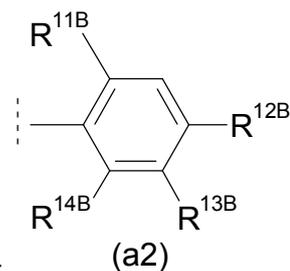
2. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1, donde X^a , X^b y X^c son oxígeno;

R^a es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquil C_3-C_6 -metilo-, alcoxialquilo C_1-C_4 , fenil-metilo- (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_2), fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano); fenilo o fenilo sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_2), fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano; o heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_2), fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano;

y

R^b es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo $C_2-C_5-CH_2-$, alquenilo $C_2-C_4-CH(Me)-$, alquinilo $C_2-C_5-CH_2-$, alquinilo $C_2-C_4-CH(Me)-$, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquil C_3-C_6 -metilo-, alcoxialquilo C_1-C_4 , fenil-metilo- (en el que el fenilo está opcionalmente sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_2), fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano); fenilo o fenilo sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_2), fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano; o heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido por 1 o 2 de, independientemente, alquilo C_1-C_2 , fluoro C_1 alquilo, alcoxialquilo(C_1-C_2), fluoro C_1 alcoxi, flúor, cloro o ciano.

3. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde:



cuando R^{3B} es fenilo opcionalmente sustituido, entonces R^{3B} es de subfórmula (a2):

en la que

R^{11B} es hidrógeno, flúor, cloro, metilo o metoxi;

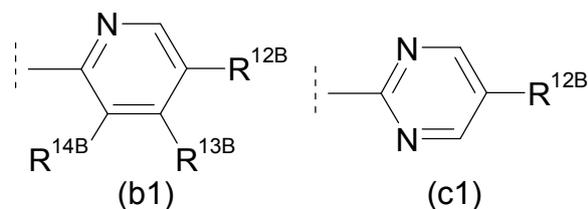
R^{12B} es flúor, cloro, fluoroC₁alquilo, metoxi o fluoroC₁alcoxi;

5 R^{13B} es hidrógeno o flúor; y

R^{14B} es hidrógeno o flúor;

siempre que uno o más de R^{11B} , R^{13B} y R^{14B} sean hidrógeno;

y donde, cuando R^{3B} es heteroarilo monocíclico opcionalmente sustituido, entonces R^{3B} es de subfórmula (b1) o (c1):



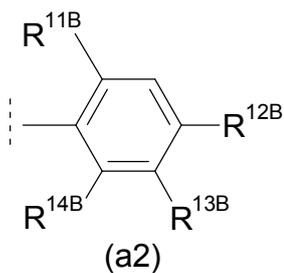
, en la que:

10 R^{12B} es flúor, cloro, fluoroC₁alquilo, metoxi o fluoroC₁alcoxi;

R^{13B} es hidrógeno o flúor; y

R^{14B} es hidrógeno, flúor o cloro.

4. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde:



15 R^{3B} es de subfórmula (a2): , en la que R^{11B} , R^{12B} , R^{13B} y R^{14B} son como se definen en la reivindicación 11;

y R^{2B} es hidrógeno.

5. Un compuesto como se reivindica en la reivindicación 1, donde:

cuando R^2 es R^{2A} y R^3 es R^{3A} , R^4 es metilo, cloro o metoxi;

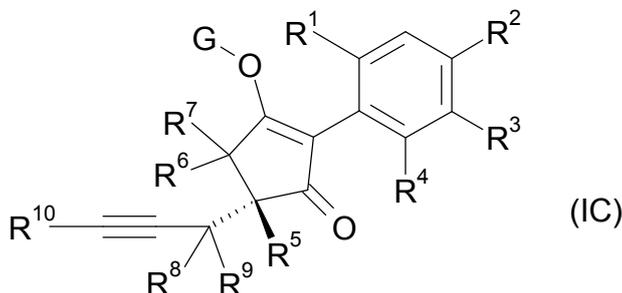
y, cuando R^2 es R^{2B} y R^3 es R^{3B} , R^4 es hidrógeno.

20 6. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde todos los R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno.

7. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R^8 y R^9 son ambos hidrógeno.

8. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde R^{10} es hidrógeno.

9. Un compuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (IC):



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, y G son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

5 y donde un 40% o más en molaridad del compuesto de fórmula (IC) tiene la estereoquímica indicada en el átomo de carbono del anillo unido a R⁵ y -CR⁸R⁹-C≡C-R¹⁰.

10. Una composición herbicida que comprende

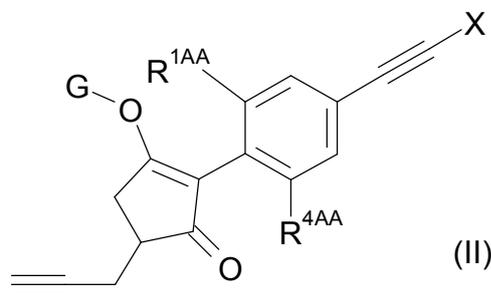
(i) un compuesto de fórmula (I), tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y

(ii) un vehículo, diluyente y/o solvente agroquímicamente aceptable y

10 (iii) opcionalmente uno o más herbicidas adicionales y/u opcionalmente un protector.

11. 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 9, o una composición herbicida que comprende tal compuesto, a las plantas y/o a las malezas y/o a su locus.

12. Un compuesto de fórmula (II):



15

donde:

X es metilo o cloro;

R^{1AA} es metoxi, etoxi, fluoroC₁alcoxi, etilo, n-propilo, ciclopropilo o etinilo;

R^{4AA} es hidrógeno, metoxi, etoxi, fluoroC₁alcoxi o etilo; y

20 G es hidrógeno, un metal agrícolamente aceptable o un grupo amonio o sulfonio agrícolamente aceptable; o G es -C(O)-R^{AA} o -C(O)-X^{CC}-R^{BB};

donde X^{CC} es oxígeno o azufre;

25 R^{AA} es alquiloC₁-C₁₀, alquenoC₂-C₆, alquinoC₂-C₆, cicloalquiloC₃-C₆, cicloalquilC₃-C₆metilo-, alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃; fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano, heteroarilo monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro, o ciano; o fenil-metilo, en el que el fenilo está sustituido opcionalmente con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; y

30 R^{BB} es alquiloC₁-C₁₀, alquenoC₂-C₅-CH₂-, alquenoC₂-C₄-CH(Me)-, alquinoC₂-C₅-CH₂-, alquinoC₂-C₄-CH(Me)-, cicloalquiloC₃-C₆, cicloalquilC₃-C₆metilo-, alcoxiC₁-C₃alquiloC₁-C₃; fenilo o fenilo sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquiloC₁-C₂, fluoroC₁alquilo, alcoxiC₁-C₂, fluoroC₁alcoxi, flúor, cloro o ciano; heteroarilo

monocíclico o heteroarilo monocíclico sustituido con 1 o 2 de, independientemente, alquilo_{C₁-C₂}, fluoro_{C₁}alquilo, alcoxi_{C₁-C₂}, fluoro_{C₁}alcoxi, flúor, cloro o ciano; o fenil-metilo, en el que el fenilo está sustituido opcionalmente con 1 o 2 de, independientemente, alquilo _{C₁-C₂}, fluoro-_{C₁}alquilo, alcoxi_{C₁-C₂}, fluoro_{C₁}alcoxi, flúor, cloro o ciano;

5 y donde el compuesto de fórmula (II) está presente opcionalmente como una sal agroquímicamente aceptable del mismo.

13. Un compuesto tal como se reivindica en la reivindicación 12, donde

X es metilo;

R^{1AA} es metoxi, etilo o n-propilo;

R^{4AA} es hidrógeno, metoxi o etilo; y

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