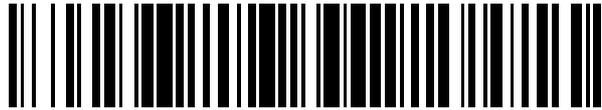


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 948**

51 Int. Cl.:

C07D 257/06 (2006.01)

C07C 317/44 (2006.01)

C07C 321/28 (2006.01)

C07C 323/56 (2006.01)

A01N 43/713 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2015 PCT/EP2015/064486**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16001075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2015 E 15731086 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3160947**

54 Título: **Amidas del ácido N-(1-metiltetrazol-5-il)benzoico de acción herbicida**

30 Prioridad:

30.06.2014 EP 14174874

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

29.11.2018

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**AHRENS, HARTMUT;
HEINEMANN, INES;
TIEBES, JÖRG;
WALDRAFF, CHRISTIAN;
DÖRNER-RIEPING, SIMON;
GATZWEILER, ELMAR;
ROSINGER, CHRISTOPHER, HUGH;
SCHMUTZLER, DIRK y
DIETRICH, HANSJÖRG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 691 948 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

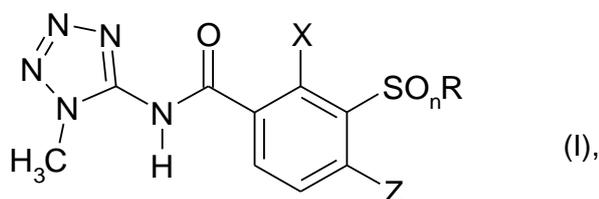
Amidas del ácido N-(1-metiltetrazol-5-il)benzoico de acción herbicida.

La invención se refiere al área técnica de los herbicidas, en particular al de los herbicidas para combatir selectivamente malezas y malas gramíneas en cultivos de plantas útiles.

5 En el documento WO 2012/028579 A1 se describen amidas del ácido N-(tetrazol-5-il)- y N-(triazol-5-il)arilcarboxílico y su uso como herbicidas. Los principios activos allí descritos no siempre muestran una efectividad herbicida satisfactoria y/o una tolerancia suficiente frente a algunas plantas de cultivo importantes, como ser especies de cereales, maíz y arroz.

10 Objetivo de la presente invención es poner a disposición principios activos alternativos de efecto herbicida. Esta objetivo se cumple por medio de las amidas del ácido N-(1-metiltetrazol-5-il)benzoico de acuerdo con la invención que se describen a continuación, las que en la posición 2 del anillo fenilo portan un resto alquilo o cicloalquilo, en la posición 4 un resto alquilo y en la posición 3 un resto azufre.

Un objeto de la presente invención son por lo tanto amidas del ácido N-(1-metiltetrazol-5-il)benzoico de la fórmula (I) o sus sales



15

en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

X significa metilo, etilo o ciclopropilo,

Z significa metilo, etilo, n-propilo o isopropilo,

R significa metilo, etilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo o metoxietilo,

20 n significa 1 o 2.

Los compuestos de la fórmula (I), dependiendo de la naturaleza y el enlace de los sustituyentes, pueden estar presentes como estereoisómeros. Si, por ejemplo, existen uno o más átomos de carbono asimétricos, estos pueden ser enantiómeros y diaestereómeros. También se presentan estereoisómeros si n representa 1 (sulfóxido). Los estereoisómeros pueden obtenerse de las mezclas resultantes de la preparación usando procedimientos de separación usuales, por ejemplo mediante técnicas de separación cromatográfica. También es posible preparar estereoisómeros selectivamente usando reacciones estereoselectivas empleando materiales de partida y/o materiales auxiliares ópticamente activos. La invención también se refiere a todos los estereoisómeros y mezclas de estos que están comprendidos en la fórmula general (I), pero no están definidos de manera específica.

25

Los compuestos de la fórmula (I) pueden formar sales. Bases adecuadas son, por ejemplo, aminas orgánicas tales como trialkilaminas, morfolina, piperidina o piridina, así como hidróxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de amonio, de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, en particular hidróxido de sodio y de potasio, carbonato de sodio y de potasio e hidrogenocarbonato de sodio y de potasio. Estas sales son compuestos en los que el hidrógeno ácido se reemplaza por un catión adecuado para la agricultura, por ejemplo sales metálicas, en particular sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos, en particular sales de sodio y de potasio, o también sales de amonio, sales con aminas orgánicas o sales de amonio cuaternario, por ejemplo con cationes de la fórmula $[NR^aR^bR^cR^d]^+$, en la que R^a a R^d en cada caso, independientemente unos de otros, representan un resto orgánico, en especial alquilo, arilo, aralquilo o alquilarilo. También se consideran sales de alquilsulfonio y de alquilsulfoxonio tales como sales de trialkilsulfonio (C_1 - C_4) y de trialkilsulfoxonio (C_1 - C_4).

30

35

En todas las fórmulas indicadas a continuación los sustituyentes y símbolos, salvo que se hayan definido de otro modo, tienen el mismo significado que se ha descrito en fórmula (I).

40

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden prepararse según el Esquema 1 de acuerdo con los procedimientos indicados en el documento WO 2012/028579 A1.

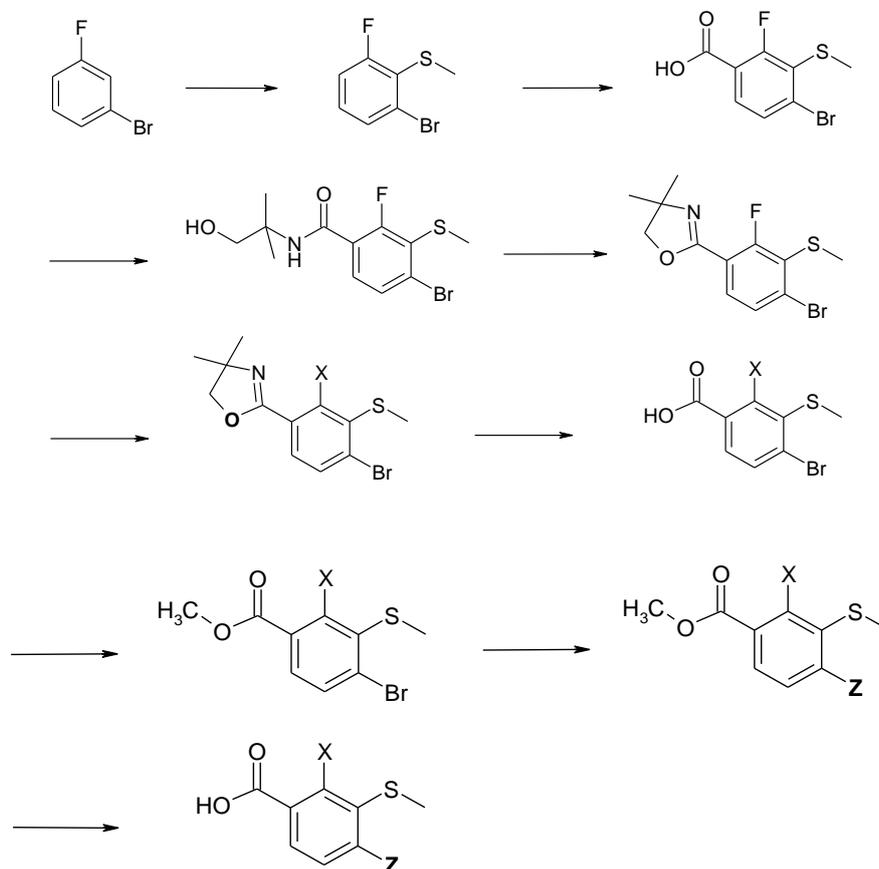
Los cloruros de ácido benzoico o bien los correspondientes ácidos benzoicos en los que se basan los compuestos de acuerdo con la invención, pueden prepararse por ejemplo según el procedimiento indicado en el Esquema 1 (indicado a modo de ejemplo para el radical R = metilo). Para ello, 1-bromo-3-fluorobenceno es sometido a una litación que es llevada a la posición 2. El carbanión a continuación se transforma en el tioéter. Posteriormente se sintetiza el ácido benzoico mediante una orto-litación dirigida con posterior carboxilación (Matthew D. Morrison *et al.*, *Organic Letters*, 2009, vol. 11, # 5 p. 1051 – 1054; Qiuping Wang *et al.*, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 50, # 2 p. 199 – 210). Después de la conformación del grupo oxazolona, el átomo de flúor puede sustituirse con restos alquilo o cicloalquilo nucleófilos (A. I. Meyers *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 1978, 3, 223-226; A. I. Meyers *et al.*, *Tetrahedron*, 1994, 50 (8), 2297-2360; T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd

45

50

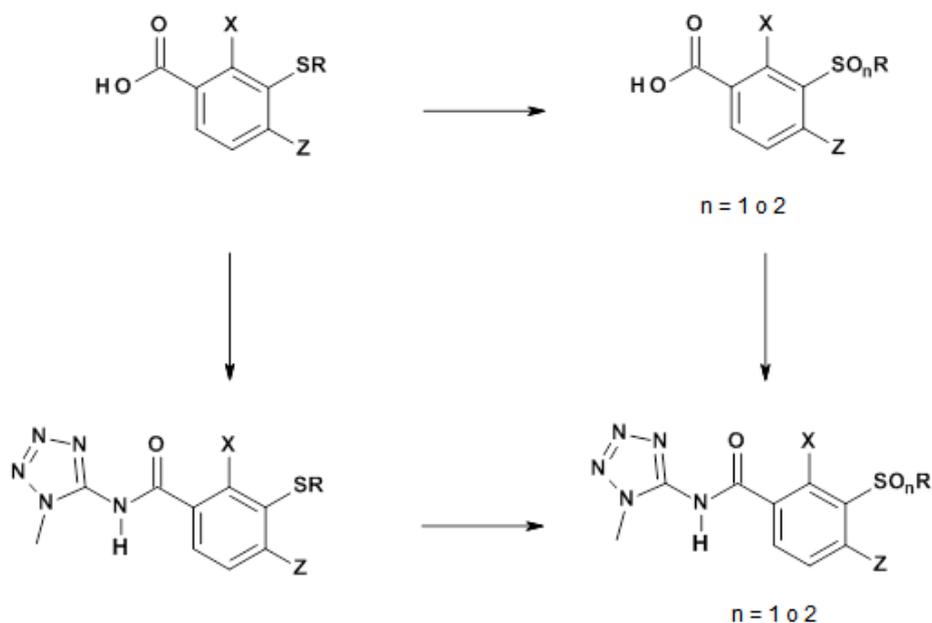
Edition, John Wiley & Sons, Inc. 1991, pág. 265 sgs.; Z. Hell *et al.*, Tetrahedron Letters, 2002, 43, 3985-3987.). La posterior escisión de oxazolina provee el ácido 4-bromo-3-metiltiobenzoico sustituido que como metiléster es sometido a un acoplamiento cruzado. Con la incorporación del sustituyente en la posición 4 y la posterior saponificación del éster, está concluida la síntesis del ácido benzoico.

5 Esquema 1



- 10 El tioéter puede después oxidarse para obtener el correspondiente sulfóxido o sulfona (Esquema 2). Los procedimientos de oxidación que producen el sulfóxido o sulfona son conocidos en la literatura. Pueden emplearse una cantidad sistemas de oxidación, por ejemplo perácidos como ácido meta-cloroperbenzoico, los que dado el caso se producen in situ (por ejemplo ácido peracético en el sistema ácido acético / peróxido de hidrógeno / volframato de sodio (VI)) (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, To. E 11, tomos ampliatorios y sucesivos de la 4^a edición **1985**, pág. 702 sgs., pág. 718 sgs. así como pág. 1194 sgs.).
- 15 El patrón de sustitución y el agente de oxidación determinan en qué lugar de la cascada de síntesis es adecuada la oxidación del tioéter. Una oxidación puede ser razonable por ejemplo en la etapa del ácido benzoico libre o en la etapa de la amida de la fórmula (I) con n = 0 (Esquema 2).

Esquema 2



Puede ser adecuado cambiar el orden de los pasos de reacción. Así, los ácidos benzoicos que portan un sulfóxido no pueden transformarse en sus cloruros ácidos. En estos casos se recomienda preparar en primer lugar en la etapa de tioéteres, la amida de la fórmula (I) con $n = 0$ y posterior oxidar el tioéter en un sulfóxido.

El procesamiento de las mezclas de reacción respectivas se realiza por lo general de acuerdo con procedimientos conocidos, a modo de ejemplo mediante cristalización, procesamiento de extracción acuoso, mediante procedimientos cromatográficos o la combinación de estos procedimientos.

Los ácidos benzoicos de la fórmula (II) y cloruros de ácido benzoico de la fórmula (III) usados como intermedios en la preparación de los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) son un objeto de la presente descripción.



Las colecciones de compuestos de la fórmula (I) y/o sus sales que pueden sintetizarse de acuerdo con las reacciones antes mencionadas, también pueden prepararse en forma paralela, pudiendo esto llevarse a cabo en forma manual, semiautomática o totalmente automática. Por ejemplo es posible automatizar la realización de la reacción, el procesamiento o la purificación de los productos o bien los pasos intermedios. En general esto se considera una forma de proceder como ha sido descrita, por ejemplo, por D. Tiebes en *Combinatorial Chemistry – Synthesis, Analysis, Screening* (editor Günther Jung), editorial Wiley 1999, en las páginas 1 a 34. Para la ejecución de la reacción y el procesamiento en forma paralela, pueden usarse una serie de equipos que pueden obtenerse en el mercado, por ejemplo bloques de reacción Calypso de la empresa Barnstead International, Dubuque, Iowa 52004–0797, EE.UU. o estaciones de reacción (reaction stations) de la empresa Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, CB 11 3AZ, Inglaterra o MultiPROBE Automated Workstations de la empresa Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts 02451, EE.UU. Para la purificación paralela de compuestos de la fórmula general (I) y sus sales o bien de productos intermedios que se producen durante la preparación, se dispone además de aparatos de cromatografía, por ejemplo de la empresa ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, EE.UU.

Los equipos indicados llevan a un procedimiento modular en el que los pasos individuales están automatizados, aunque entre los pasos deben realizarse operaciones manuales. Esto puede evitarse al usar sistemas de automatización integrados de manera total o parcial, en los que los respectivos módulos de automatización, son operados, por ejemplo, por robots. Tales sistemas de automatización pueden adquirirse por ejemplo, en la empresa Caliper, Hopkinton, MA 01748, EE.UU.

La realización de algunos o de varios pasos de síntesis puede ayudarse mediante el uso de reactivos con soporte polimérico/resinas scavenger. En la literatura especializada se describe un gran número de protocolos experimentales, por ejemplo en ChemFiles, Vol. 4, No. 1, Polymer-Supported Scavengers and Reagents for Solution-Phase Synthesis (Sigma-Aldrich).

- 5 Además de los procedimientos que se describieron aquí, la preparación de compuestos de la fórmula general (I) y sus sales puede efectuarse total o parcialmente mediante procedimientos con el soporte de fases sólidas. A ese fin, los intermedios individuales o todos los intermedios de la síntesis o de una síntesis adaptada a la correspondiente forma de proceder, se ligan a una resina de síntesis. Los procedimientos de síntesis con el soporte de fases sólidas se describen ampliamente en la literatura específica, p. ej., Barry A. Bunin en "The Combinatorial Index", editorial Academic Press, 1998 y Combinatorial Chemistry – Synthesis, Analysis, Screening (editor Günther Jung), editorial Wiley, 1999. El uso de procedimientos de síntesis con el soporte de fases sólidas posibilita realizar una serie de protocolos conocidos en la literatura, que a su vez pueden realizarse en forma manual o automatizada. Las reacciones por ejemplo también pueden realizarse mediante tecnología IRORI en micro-reactores (microreactors) de la empresa Nexus Biosystems, 12140 Community Road, Poway, CA92064, EE.UU.
- 10
- 15 La realización de algunos o de varios pasos de síntesis en fase sólida como también en fase líquida, puede ayudarse mediante el uso de la tecnología de microondas. En la literatura específica se han descrito una serie de informes de ensayo, por ejemplo en Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry (editor C. O. Kappe y A. Stadler), editorial Wiley, 2005.

- 20 La preparación de acuerdo con los procedimientos que se han descrito aquí proporciona compuestos de la fórmula (I) en forma de colecciones de sustancias que se denominan bibliotecas. También son objeto de la presente invención las bibliotecas que contienen como mínimo dos compuestos de la fórmula (I) y sus sales.

- Los compuestos de acuerdo con la invención presentan una excelente efectividad herbicida contra un amplio espectro de malas hierbas mono- y dicotiledóneas anuales de importancia económica. Los principios activos también tienen un buen control de malas hierbas perennes que son difíciles de controlar y brotan de rizomas, raíces o de otros órganos permanentes.
- 25

- Por lo tanto también es objetivo de la presente invención un procedimiento para controlar plantas no deseadas o para regular el crecimiento de plantas, preferentemente en cultivos de plantas, en el que uno o más compuesto(s) de la invención es/son aplicados a las plantas (por ejemplo malas hierbas tal como malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas o plantas de cultivos no deseadas), a las semillas (por ejemplo granos, semillas o partes de vegetales tal como tubérculos o renuevos con brotes) o al área en la que crecen las plantas (por ejemplo el área cultivada). En este contexto, los compuestos de la invención pueden aplicarse por ejemplo antes del sembrado (si es apropiado también mediante la incorporación en el suelo), en la pre-emergencia o la post-emergencia. Se mencionarán los ejemplos de representantes individuales de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas que pueden controlarse mediante los compuestos de la invención, aunque no existe la intención de imponer una restricción a las especies mencionadas en particular.
- 30
- 35

Malas hierbas monocotiledóneas de los géneros: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactiloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristilis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria y Sorghum.

- 40 Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Artemisia, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola y Xanthium.
- 45

Si los compuestos de acuerdo con la invención son aplicados en la superficie del suelo previo a la germinación, se evita por completo la emergencia de los brotes de malas hierbas o el crecimiento de malas hierbas hasta presentar la primera hoja, luego dejan de crecer y finalmente se extinguen por completo en el transcurso de tres a cuatro semanas.

- 50 Cuando se aplican los principios activos a las partes verdes de las plantas en un procedimiento de post-emergencia, se produce una detención del crecimiento y las malas hierbas permanecen en el estadio de crecimiento que presentaban en el momento de la aplicación o después de un cierto plazo se extinguen por completo, de modo que la competencia de las malas hierbas tan perniciosas para las plantas de cultivos se elimina muy temprano y en forma exhaustiva.

- 55 Aunque los compuestos de la invención muestran una excelente acción herbicida frente a malas hierbas mono y dicotiledóneas, las plantas de cultivos de importancia económica, tal como cultivos dicotiledóneos, por ejemplo del género Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia o cultivos monocotiledóneos, por ejemplo del

género *Allium*, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea, especialmente Zea y Triticum, solo son dañadas de modo insignificante o no son dañadas de modo alguno, dependiendo de la estructura del compuesto de la invención particular y su índice de aplicación. Los compuestos de la invención en consecuencia son muy adecuados para combatir en forma selectiva el crecimiento de plantas no deseadas en plantaciones de cultivos agrícolas u ornamentales.

Además los compuestos de acuerdo con la invención, en relación con su estructura particular y el índice de aplicación usado, además presentan excelentes propiedades de regulación del crecimiento en plantas de cultivo. Intervienen de manera reguladora en el metabolismo propio de las plantas y pueden así usarse para actuar en forma dirigida sobre sustancias contenidas en las plantas y para facilitar la cosecha, como p. ej. al iniciar el secado y limitar el crecimiento. Además son adecuadas para el control general y la inhibición de crecimiento vegetativo no deseado, sin por ello eliminar las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo es de suma importancia en muchos cultivos mono y dicotiledóneos, dado que así se puede reducir o suprimirse por completo el almacenamiento.

Debido a las propiedades herbicidas y de regulación de crecimiento de las plantas, los principios activos también pueden usarse para combatir plantas nocivas en cultivos de plantas genéticamente modificadas conocidas o aún en desarrollo. Las plantas transgénicas en general se caracterizan porque presentan propiedades especialmente beneficiosas, por ejemplo por ser resistentes frente a determinados pesticidas, ante todo determinados herbicidas, resistentes frente a patologías de plantas o agentes de patologías de plantas, como determinados insectos o microorganismos, como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren, por ejemplo, al material de cosecha respecto de la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición y sustancias especiales de contenido. Así se conocen plantas transgénicas con mayor contenido de almidón o calidad de almidón modificada o aquellas con distinta composición del ácido graso del material de cosecha. Otras propiedades especiales pueden radicar en una tolerancia o resistencia a agentes de estrés abiótico, p. ej., calor, frío, sequedad, sal y radiación ultravioleta.

Se prefiere la aplicación de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención o de sus sales en cultivos transgénicos de importancia económica de plantas útiles y de adorno, p. ej., de cereales, como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, arveja y otras especies de hortalizas.

Preferentemente, los compuestos de la fórmula (I) de la invención pueden usarse como herbicidas en cultivos de plantas útiles que son resistentes a los efectos fitotóxicos de los herbicidas, o bien, fueron convertidas en resistentes por medio de la ingeniería genética.

Las vías usuales para la preparación de nuevas plantas que en comparación con las plantas que existen hasta ahora, presenten características modificadas consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de cultivo y en la producción de mutantes. En forma alternativa pueden producirse nuevas plantas con diferentes propiedades por medio de procedimientos de ingeniería genética (véase p. ej., documentos EP-A-0221044, EP-A-0131624). Se describieron por ejemplo en varios casos

- modificaciones por ingeniería genética de plantas de cultivo a efectos de modificar el almidón sintetizado en las plantas (p. ej., documentos WO 92/011376, WO 92/014827, WO 91/019806),
- plantas transgénicas de cultivo, que son resistentes a determinados herbicidas del tipo de los glufosinatos (cf. p. ej., los documentos EP-A-0242236, EP-A-0242246) o glifosatos (documento WO 92/000377) o de las sulfonilureas (documentos EP-A-0257993, US-A-5.013.659), o contra combinaciones o mezclas de estos herbicidas que son resistentes debido al "gene stacking", como plantas de cultivo transgénicas, p. ej. maíz o soja con el nombre comercial o la denominación OptimumTM GATTM (tolerante a glifosatos ALS),
- plantas transgénicas de cultivo, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas del *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt) que tornan resistentes las plantas contra determinadas plagas (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259),
- plantas transgénicas de cultivo con modificada composición de ácido graso (documento WO 91/013972 A).
- plantas de cultivo modificadas por ingeniería genética con nuevas sustancias de contenido o metabolitos secundarios, p. ej., nuevas fitoalexinas, que generan una mayor resistencia a enfermedades (documentos EP-A-0309862, EP-A-0464461)
- plantas de cultivo modificadas por ingeniería genética con fotorrespiración reducida que presentan mayores rendimientos y una mayor tolerancia al estrés (documento EPA 0305398)
- plantas transgénicas de cultivo que producen proteínas de importancia farmacéutica o diagnóstica ("molecular pharming")
- plantas transgénicas de cultivo que se caracterizan por mayores rendimientos o una mejor calidad,
- plantas transgénicas de cultivo que se caracterizan por una combinación p. ej. de las nuevas propiedades antes mencionadas ("gene stacking").

En principio se conocen numerosas técnicas de biología molecular con las cuales se pueden producir nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas, ver p. ej., I. Potrykus y G. Spangenberg (eds.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), editorial Springer Berlin, Heidelberg, o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423–431.

Para tales manipulaciones de ingeniería genética pueden introducirse moléculas de ácido nucleico en plásmidos que permiten una mutagénesis o una modificación de secuencia mediante la recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de los procedimientos estándar que se mencionaron previamente, pueden por ejemplo efectuarse recambios de bases, eliminarse secuencias parciales o agregarse secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN entre sí, pueden colocarse adaptadores o enlaces en los fragmentos de ADN, ver p. ej., Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2. edic. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. edición 1996.

La obtención de células de plantas con una menor actividad del producto génico, puede lograrse por ejemplo mediante la expresión de al menos un correspondiente ARN de sentido contrario, un ARN en el sentido del marco de lectura para lograr el efecto de cosupresión o la expresión de al menos una ribozima construida de modo correspondiente, que escinde específicamente transcripciones del producto génico que se menciona previamente. Para ello, por una parte pueden usarse moléculas de ADN, que incluyen todas la secuencia codificadora de un producto génico incluyendo las secuencias flanqueantes eventualmente existentes, como también moléculas de ADN que sólo comprenden partes de la secuencia codificadora, siendo que estas partes deben tener la longitud suficiente, para lograr el efecto anti sentido en las células. También es posible usar secuencias de ADN que presentan un alto grado de homología con las secuencias codificadoras de un producto génico, pero no son totalmente idénticas.

En la expresión de moléculas de ácido nucleico en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimiento de la célula de la planta. Pero para lograr la ubicación en un determinado compartimiento, la región codificadora puede p. ej. enlazarse con secuencias de ADN, que aseguran la ubicación en un determinado compartimiento. Tal tipo de secuencias son conocidas por el especialista (ver por ejemplo, Braun et al., *EMBO J.* 11 (1992), 3219–3227; Wolter et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988), 846–850; Sonnewald et al., *Plant J.* 1 (1991), 95–106). La expresión de las moléculas de ácido nucleico también puede realizarse en las organelas de las células de las plantas.

Las células de plantas transgénicas pueden regenerarse según técnicas conocidas para formar plantas completas. En las plantas transgénicas puede tratarse principalmente de plantas de cualquier especie de plantas conocida, es decir, tanto de plantas monocotiledóneas, como también de dicotiledóneas.

De ese modo pueden obtenerse plantas transgénicas, que presentan propiedades modificadas mediante la sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o la expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= ajenos).

De preferencia, los compuestos de la invención (I) pueden aplicarse en cultivos transgénicos que son resistentes contra sustancias de crecimiento, como p. ej., 2,4 D, dicamba o contra herbicidas, que inhiben enzimas esenciales de plantas, p. ej. acetolactatosintasas (ALS), EPSP sintasas, glutaminsintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD) o bien son resistentes a herbicidas del grupo de las sulfonilureas, los glifosatos, los glufosinatos o benzoilisoaxazol y sustancias activas análogas.

De manera especialmente preferente los compuestos de la invención pueden usarse en plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a una combinación de glifosatos y glufosinatos, glifosatos y sulfonilureas o imidazolininas. De modo muy especialmente preferente los compuestos de la invención pueden usarse en plantas de cultivo transgénicas, como p. ej., maíz o soja con el nombre comercial o la denominación OptimumTM GATTM (tolerancia de glifosato ALS).

Cuando se aplican los agentes herbicidas de la invención en cultivos transgénicos, además de los efectos que se observan en otros cultivos respecto de plantas nocivas, con frecuencia se producen efectos que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplos un espectro de malas hierbas modificado o especialmente modificado, que puede ser combatido, diferentes cantidades del producto que se pueden usar para la aplicación, de preferencia una buena capacidad de combinación con los herbicidas, a los que es resistente el cultivo transgénico, así como la influencia sobre el crecimiento y el rendimiento de plantas de cultivo transgénicas.

Objetivo de la invención por lo tanto también es el uso de los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) como herbicidas para combatir malezas en plantas de cultivo transgénicas.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse, por ejemplo, en forma de polvos humectables, concentrados emulsificables, soluciones pulverizables, sustancias de rociado o granulados en las formulaciones usuales. La invención por lo tanto proporciona composiciones herbicidas y reguladoras del crecimiento de plantas que comprenden los compuestos de la invención.

Los compuestos de la invención pueden formularse de diferentes maneras dependiendo de los parámetros biológicos y/o fisicoquímicos predeterminados. Como posibles formulaciones se incluyen por ejemplo: polvos humectables (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), como emulsiones aceite en agua y agua en aceite, soluciones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones sobre la base de aceite o agua, soluciones miscibles en aceite, suspensiones en cápsula (CS), sustancias de rociado (DP), desinfectantes, granulados para esparcir y aplicar en el suelo, granulados

(GR) en forma de microgranulados, granulados para rociado, aspiración y absorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles en agua (SG), formulaciones ULV, microcápsulas y ceras.

Estos distintos tipos de formulación son conocidas en principio y se han descrito, por ejemplo en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Tomo 7, Editorial C. Hauser München, 4. edic. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

Los adyuvantes de formulación necesarios, como materiales inertes, agentes tensioactivos, solventes y demás aditivos también son de conocimiento general y se describen, por ejemplo en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edic., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Offen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª edic., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2ª edic., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Enciclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Tomo 7, editorial C. Hauser München, 4ª edic. 1986.

Los polvos para rociado son preparados que pueden dispersarse en forma homogénea, que además del principio activo y un diluyente o sustancia inerte, contienen agentes tensioactivos del tipo iónico y/o no iónico (humectantes, agentes dispersantes), p. ej. alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos polioxietilados, aminas grasas polioxietiladas, poliglicoléter-sulfatos de alcoholes grasos, alcansulfonatos, alquilbencensulfonatos, ligninsulfonato de sodio, 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftalen-sulfonato de sodio o también oleoilmetilaurina de sodio. Para preparar los polvos para rociado, los principios activos herbicidas se trituran por ejemplo en los dispositivos habituales, como molinos de martillo, molinos de soplantes y molinos de chorro de aire y en forma simultánea o sucesiva se mezclan con los coadyuvantes de formulación.

Los concentrados emulsionables se preparan mediante la disolución del principio activo en un disolvente orgánico, p. ej., butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también aromáticos de punto de ebullición superior o hidrocarburos y mezclas de los disolventes orgánicos con el agregado de uno o varios agentes tensioactivos del tipo iónico o no iónico (emulsionantes). Como emulsionantes pueden usarse p. ej.: sales de calcio del ácido alquilarilsulfónico como Ca-dodecil-bencensulfonato o emulsionantes no iónicos como poliglicoléster del ácido graso, alquil-arilpoliglicoléter, poliglicoléter del alcohol graso, productos de condensación de óxido de propileno- óxido de etileno, alquilpoliéter, ésteres de sorbitán como p. ej., éster del ácido graso de sorbitán o éster de polioxetilsorbitán como p. ej., éster del ácido graso polioxietilen-sorbitán.

Los productos para espolvoreo se obtienen por triturado del principio activo con sustancias sólidas finamente trituradas, p. ej. talco, arcillas naturales, como caolín, bentonita y pirofilita o tierra de diatomea.

Los concentrados en suspensión pueden ser sobre la base de agua o de aceite. Pueden prepararse, por ejemplo, al triturar en húmedo mediante molinos de perlas usuales en el mercado y eventualmente el agregado de sustancias tensioactivas, como ya se indicaron por ejemplo en los tipos de formulación antes enunciados.

Las emulsiones, p. ej., emulsiones de aceite en agua (EW), pueden prepararse por ejemplo mediante agitadores, molinos coloidales y/o mezcladores estáticos usando solventes orgánicos acuosos y eventualmente agentes tensioactivos, como ya se indicaron, p. ej., en los tipos de formulación antes enunciados.

Los granulados pueden prepararse ya sea por rociado del principio activo sobre material inerte granulado con capacidad de absorción o a través de las aplicaciones de concentrados de principio activo mediante adhesivos, p. ej., alcohol polivinílico, sal de sodio del ácido poliacrílico o también aceites minerales, en la superficie de vehículos como arena, caolinita o material inerte granulado. También se pueden granular principios activos adecuados del modo usual para la preparación de granulados de fertilizantes, en caso deseado mezclados con fertilizantes.

Los granulados dispersables en agua, por lo general se preparan según los procedimientos habituales como secado por rociado, granulado en lecho fluidizado, granulado con disco, mezclado con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

Para la preparación de granulados con disco, de lecho fluidizado, por extrusión y por rociado, véase p. ej., los procedimientos en "Spray-Drying Handbook" 3ª edición 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y sigs.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª edic., McGraw-Hill, Nueva York 1973, pág. 8-57.

Para mayores detalles respecto de la formulación de herbicidas, véase p. ej., G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª edic., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Las preparaciones agroquímicas por lo general contienen del 0,1 al 99 % en peso, en especial del 0,1 al 95 % en peso, de los compuestos de la invención.

En polvos humectables, las concentraciones de principio activo contienen p. ej. aproximadamente del 10 al 90 % en peso, el resto hasta el 100 % en peso de los componentes usuales de formulación. En los concentrados emulsionables, la concentración del principio activo puede ser de alrededor del 1 al 90 %, preferentemente del 5 al

80 % en peso. Las formulaciones en polvo contienen del 1 al 30 % en peso de principio activo, preferentemente en su mayoría del 5 al 20 % en peso de principio activo, las soluciones pulverizables contienen alrededor del 0,05 al 80 %, preferentemente del 2 al 50 % en peso de principio activo. En granulados dispersibles en agua, el contenido de principio activo depende en parte, si el compuesto activo es líquido o sólido y cuáles adyuvantes de granulación, sustancias de relleno, etc., se usen. En granulados dispersables en agua, el contenido del principio activo, se ubica por ejemplo entre el 1 y el 95 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 80 % en peso.

Además las formulaciones de ingredientes activos mencionados opcionalmente comprenden los respectivos agentes adhesivos, humectantes, de dispersión, de emulsión, de penetración, conservantes, anticongelantes y disolventes, sustancias de relleno, vehículos y colorantes, antiespumantes, inhibidores de evaporación usuales y agentes que modifican el valor del pH y la viscosidad.

Para el uso, las formulaciones disponibles en la forma usual en el mercado, se diluyen eventualmente de manera habitual, por ejemplo, por medio de agua en el caso de polvos rociables, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersibles en agua. Las preparaciones en polvo, los granulados para el suelo o bien los granulados esparcibles, así como las soluciones humectables, por lo general no se diluyen con otras sustancias inertes antes del uso.

De acuerdo con las condiciones externas como la temperatura, la humedad, el tipo de herbicida usado, entre otros, varía la cantidad de aplicación requerida de los compuestos de la fórmula (I). Esta puede variar dentro de amplios intervalos, p. ej., entre 0,001 y 1,0 kg/ha o mayor cantidad de sustancia activa, pero preferentemente se ubica entre 0,005 y 750 g/ha.

Los ejemplos a continuación explican la invención.

A. Ejemplos químicos

2,4-dimetil-3-(metilsulfenil)-N-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)benzamida
(Ejemplo N° 1-1)

Paso 1: Síntesis de 1-bromo-3-fluoro-2-(metilsulfenil)benzeno

Se disolvieron 1028 ml de una solución 2,5 M (2,57 mol) de *n*-butillitio en *n*-hexano en 1600 ml de THF seco. A 0 °C se añadieron 400 ml (2,83 mol) de diisopropilamina. La mezcla de reacción se agitó durante 15 min a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla a -78 °C. A esta temperatura se añadieron 287 ml (2,57 mol) de 1-bromo-3-fluorobenceno gota a gota. La mezcla se agitó 1 h a esta temperatura. Posteriormente se añadieron 254 ml (2,82 mol) de disulfuro de dimetilo. A continuación se descongeló la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Después del procesamiento acuoso se sometió el residuo de la fase orgánica bajo un vacío de 0,5 mbar a una destilación fraccionada. A 87 °C se obtuvieron 504 g del producto deseado.

Paso 2: Síntesis de ácido 4-bromo-2-fluoro-3-(metilsulfenil)benzoico

Se añadieron 452 ml de una solución 2,5 M (1,13 mol) de *n*-butillitio en *n*-hexano a -78 °C gota a gota a una solución de 176 ml (1,24 mol) de diisopropilamina en 550 ml de tetrahidrofurano seco. La solución se agitó 5 min a esta temperatura y a continuación 15 min a 0 °C. Posteriormente, se enfrió nuevamente la solución a -78 °C. A continuación se añadió una solución de 250 g (1,13 mol) de 1-bromo-3-fluoro-2-(metilsulfenil)benzeno en 150 ml de tetrahidrofurano seco gota a gota. La solución se agitó 1,5 h a -78 °C. Posteriormente se añadieron 298 g (6,78 mol) de dióxido de carbono en forma de hielo seco. La mezcla de reacción se descongeló lentamente a temperatura ambiente. Para el procesamiento se ajustó la mezcla con ácido clorhídrico diluido a un valor de pH = 1. El producto luego se extrajo seis veces con éter dietílico. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una solución salina saturada, acuosa. A continuación se extrajo el producto tres veces con una solución saturada, acuosa de hidrogenocarbonato de sodio. Los extractos acuosos, combinados a un valor de pH = 9 se lavaron tres veces con éter dietílico y luego se acidificó lentamente con ácido clorhídrico concentrado a pH = 1. El producto se extrajo tres veces con éter dietílico y las fases orgánicas combinadas se lavaron con una solución salina saturada, acuosa. Finalmente se secaron las fases orgánicas combinadas sobre sulfato de magnesio, se eliminó el disolvente del filtrado. Para la posterior purificación se recristalizó el producto a partir de agua, obteniéndose 275 g del producto deseado.

Paso 3: Síntesis de 4-bromo-2-fluoro-N-(1-hidroxi-2-metilpropan-2-il)-3-(metilsulfenil)-benzamida

Se mezclaron 340 g (1,28 mol) de ácido 4-bromo-2-fluoro-3-(metilsulfenil)benzoico en 1000 ml de diclorometano secado con 2 ml de N,N-dimetilformamida y a continuación se calentaron a una temperatura de 35 °C. Se añadieron 271 ml (3,20 mol) de cloruro de oxalilo lentamente gota a gota a esta temperatura. Después de finalizada la producción de gas, la mezcla se calentó bajo reflujo hasta que en el control de reacción no se detectó más material de partida. A continuación se eliminó el disolvente de la mezcla. Al residuo se añadieron 600 ml de tolueno y se eliminó nuevamente el disolvente de la mezcla. El cloruro ácido se recogió en 600 ml de diclorometano anhidro. A temperaturas de 5 °C – 25 °C se añadió esta solución gota a gota a una mezcla de 305 ml (3,20 mol) de 2-amino-2-metilpropan-1-ol y 100 ml de diclorometano anhidro. La mezcla de reacción se agitó 1,5 h a 0 °C y luego durante 16 h a temperatura ambiente. Para el procesamiento se filtró la mezcla y se eliminó el disolvente del filtrado. Se

obtuvieron 330 g de producto como residuo que se usaron sin otra purificación en el próximo paso.

Paso 4: Síntesis de 2-[4-bromo-2-fluoro-3-(metilsulfanil)fenil]-4,4-dimetil-4,5-dihidro-1,3-oxazol

Se mezclaron 330 g (0,98 mol) de 4-bromo-2-fluoro-N-(1-hidroxi-2-metilpropan-2-il)-3-(metilsulfanil)benzamida a temperatura ambiente con 384 ml (5,3 mol) de cloruro de tionilo. Después de finalizada la producción de gas, la mezcla de reacción se agitó otra 1 h a temperatura ambiente. Para el procesamiento, la mezcla se vertió cuidadosamente en agua. A continuación se extrajo la mezcla con éter dietílico. La fase acuosa se enfrió a 0 °C y se alcalinizaron con 20 % de lejía sódica. La mezcla luego se extrajo de inmediato y rápidamente con diclorometano. Se secó la fase orgánica y se eliminó el disolvente del filtrado. El producto en bruto se recristalizó de diisopropiléter, aislándose 165 g del producto deseado.

10 Paso 5: Síntesis de 2-[4-bromo-2-metil-3-(metilsulfanil)fenil]-4,4-dimetil-4,5-dihidro-1,3-oxazol

Se mezclaron 45 g (141 mmol) de 2-[4-bromo-2-fluoro-3-(metilsulfanil)fenil]-4,4-dimetil-4,5-dihidro-1,3-oxazol a temperatura ambiente en 440 ml de éter dietílico seco y bajo gas protector lentamente y gota a gota con yoduro de metilmagnesio (recién preparado de 12,37 g (507 mmol) de magnesio y 71,24 g (501 mmol) de yodometano). Se tuvo en cuenta que la temperatura no ascendiera a más de 30 °C. Posteriormente se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente hasta que en el control de reacción no se detectó más material de partida. Para el procesamiento se vertió la mezcla lenta y cautelosamente sobre una mezcla de hielo y ácido clorhídrico diluido. A continuación se añadió lejía sódica hasta que el valor de pH se encontraba entre 7 y 8. La fase acuosa se extrajo dos veces con éter dietílico. Las fases orgánicas combinadas se secaron y se eliminó el disolvente del filtrado. El residuo de recristalizó de diisopropiléter, obteniéndose 38 g del producto deseado.

20 Paso 6: Síntesis de ácido 4-bromo-2-metil-3-(metilsulfanil)benzoico

Se mezclaron 250 g (0,8 mol) de 2-[4-bromo-2-metil-3-(metilsulfanil)fenil]-4,4-dimetil-4,5-dihidro-1,3-oxazol con 1300 ml de ácido clorhídrico 6 M. La mezcla de reacción se calentó 24 h bajo reflujo. Para el procesamiento se alcalinizó la mezcla y se lavó dos veces con éter dietílico. La fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico. El producto se separó por cristalización y se filtró la mezcla. Como residuo se obtuvieron 167 g del producto deseado.

25 Paso 7: Síntesis de metiléster del ácido 4-bromo-2-metil-3-(metilsulfanil)benzoico

Se mezclaron 10,1 g (38,7 mmol) de ácido 4-bromo-2-metil-3-(metilsulfanil)benzoico en 100 ml de metanol con 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción se calentó 8 h bajo reflujo. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente. El residuo se recogió en agua y se enfrió en un baño de hielo. La mezcla se filtró y el residuo se lavó con solución saturada acuosa de hidrogenocarbonato de sodio. Se secó el residuo, obteniéndose 9,82 g del producto deseado.

Paso 8: Síntesis de ácido 2,4-dimetil-3-(metilsulfanil)benzoico

Bajo argón se mezclaron 1,60 g (37,7 mmol) de cloruro de litio con 350 ml de tetrahidrofurano seco. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se había disuelto el cloruro de litio. A continuación se añadieron 200 ml (1M; 200 mmol) de una solución de bromuro de metilmagnesio en tetrahidrofurano. La mezcla posteriormente se enfrió a -20 °C. A esta temperatura se añadieron lentamente gota a gota 228 ml (0,7M; 160 mmol) de una solución de cloruro de zinc en tetrahidrofurano seco. La mezcla se agitó otros 10 min a esta temperatura. A continuación se descongeló el contenido a temperatura ambiente y se agitó 1 h más. Para la eliminación de oxígeno en el matraz de reacción se produjo repetidas veces un vacío y se ventiló con argón. A esta mezcla se añadió una solución de 20,0 g (72,7 mmol) de metiléster del ácido 4-bromo-2-metil-3-(metilsulfanil)benzoico y 5,04 g (4,36 mmol) de tetraquis (trifenilfosfin)paladio(0) en 350 ml tetrahidrofurano seco (preparado de modo tal que primero se disolvió el éster de ácido benzoico sustituido, se produjo repetidas veces un vacío en el recipiente para eliminar el oxígeno y se ventiló con argón, a continuación se añadió el catalizador de paladio y finalmente en el recipiente se produjo repetidas veces el vacío para eliminar el oxígeno y se ventiló con argón). La mezcla de reacción se calentó 1,5 h bajo reflujo y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Para el procesamiento se enfrió el contenido a temperatura ambiente y se mezcló con 1 l de una solución saturada, acuosa de cloruro de amonio. La mezcla se extrajo dos veces con éter dietílico. Las fases orgánicas combinadas se secaron, filtraron y finalmente se eliminó el disolvente con tanta cautela que no se disolvió simultáneamente el producto. El residuo se mezcló con 250 ml de metanol y 30 ml de lejía sódica al 20 %. La mezcla se calentó 4 h bajo reflujo. El contenido se enfrió a temperatura ambiente, se concentró y el residuo se recogió en agua. La mezcla se filtró sobre celite y el residuo se lavó con lejía sódica diluida. El filtrado se lavó dos veces con diclorometano. La fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico y a continuación se extrajo con etiléster del ácido acético. Las fases orgánicas combinadas se secaron y se filtraron. Se eliminó el disolvente del filtrado, obteniéndose 14,2 g del producto deseado.

Paso 9: Síntesis de 2,4-dimetil-3-(metilsulfanil)-N-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)-benzamida

Se mezclaron 450 mg (2,29 mmol) de ácido 2,4-dimetil-3-(metilsulfanil)benzoico, 261 mg (2,64 mmol) de 5-amino-1-metil-1H-tetrazol así como una cantidad catalítica de 4-dimetilaminopiridina en 15 ml piridina a temperatura ambiente gota a gota con 378 mg (2,98 mmol) de dicloruro de ácido oxálico. La mezcla se agitó 15 min a temperatura

ambiente. El contenido luego se continuó agitando a 60 °C hasta que en el control de reacción no se detectó más material de partida. Para el procesamiento se eliminó el disolvente de la mezcla. El residuo se recogió en diclorometano y una solución saturada acuosa de hidrogenocarbonato de sodio y se agitó. Después de la separación de fases se eliminó el disolvente de la fase orgánica. El residuo se purificó por cromatografía, aislándose 360 mg del producto deseado.

5

Paso 10: Síntesis de 2,4-dimetil-3-(metilsulfenil)-N-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)-benzamida

(Ejemplo N° 1-1)

Se mezclaron 125 mg (0,45 mmol) de 2,4-dimetil-3-(metilsulfenil)-N-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)benzamida a temperatura ambiente en 5 ml de ácido acético glacial con 43,8 mg (35 %; 0,45 mmol) de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. La mezcla de reacción se agitó a 55 °C hasta que en el control de reacción no se detectó más material de partida. Para el procesamiento se añadió metabisulfito de sodio sólido hasta que no pudieron detectarse más peróxidos. La mezcla se concentró y el residuo se recogió en poca cantidad de agua. Después de la adición de ácido clorhídrico, precipitó el producto. La mezcla se filtró y se secó el residuo, obteniéndose 85,9 mg del producto deseado.

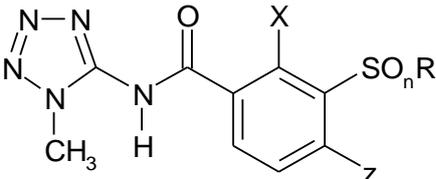
10

15 Los compuestos indicados en las siguientes tablas son especialmente preferidas.

Las abreviaturas usadas significan:

Me = metilo Et = etilo Pr = propilo c-Pr = ciclo-propilo

Tabla 1: Compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula general (I)

				
N°	X	n	R	Z
1-1	Me	1	Me	Me
1-2	Me	2	Me	Me
1-3	Me	1	Et	Me
1-4	Me	2	Et	Me
1-5	Me	1	c-Pr	Me
1-6	Me	2	c-Pr	Me
1-7	Me	1	CH ₂ c-Pr	Me
1-8	Me	2	CH ₂ c-Pr	Me
1-9	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-11	Me	1	Me	Et
1-12	Me	2	Me	Et
1-13	Me	1	Et	Et
1-14	Me	2	Et	Et
1-15	Me	1	c-Pr	Et
1-16	Me	2	c-Pr	Et
1-17	Me	1	CH ₂ c-Pr	Et

(continuación)

Nº	X	n	R	Z
1-18	Me	2	CH ₂ c-Pr	Et
1-19	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-20	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-21	Me	1	Me	i-Pr
1-22	Me	2	Me	i-Pr
1-23	Me	1	Et	i-Pr
1-24	Me	2	Et	i-Pr
1-25	Me	1	c-Pr	i-Pr
1-26	Me	2	c-Pr	i-Pr
1-27	Me	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-28	Me	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-31	Et	1	Me	Me
1-32	Et	2	Me	Me
1-33	Et	1	Et	Me
1-34	Et	2	Et	Me
1-35	Et	1	c-Pr	Me
1-36	Et	2	c-Pr	Me
1-37	Et	1	CH ₂ c-Pr	Me
1-38	Et	2	CH ₂ c-Pr	Me
1-39	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-40	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-41	Et	1	Me	Et
1-42	Et	2	Me	Et
1-43	Et	1	Et	Et
1-44	Et	2	Et	Et
1-45	Et	1	c-Pr	Et
1-46	Et	2	c-Pr	Et
1-47	Et	1	CH ₂ c-Pr	Et
1-48	Et	2	CH ₂ c-Pr	Et
1-49	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et

ES 2 691 948 T3

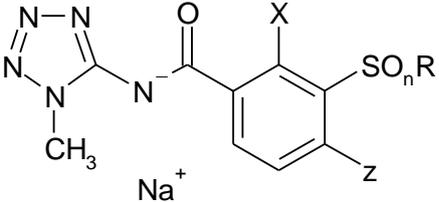
(continuación)

Nº	X	n	R	Z
1-50	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-51	Et	1	Me	i-Pr
1-52	Et	2	Me	i-Pr
1-53	Et	1	Et	i-Pr
1-54	Et	2	Et	i-Pr
1-55	Et	1	c-Pr	i-Pr
1-56	Et	2	c-Pr	i-Pr
1-57	Et	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-58	Et	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-61	c-Pr	1	Me	Me
1-62	c-Pr	2	Me	Me
1-63	c-Pr	1	Et	Me
1-64	c-Pr	2	Et	Me
1-65	c-Pr	1	c-Pr	Me
1-66	c-Pr	2	c-Pr	Me
1-67	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Me
1-68	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Me
1-69	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-70	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
1-71	c-Pr	1	Me	Et
1-72	c-Pr	2	Me	Et
1-73	c-Pr	1	Et	Et
1-74	c-Pr	2	Et	Et
1-75	c-Pr	1	c-Pr	Et
1-76	c-Pr	2	c-Pr	Et
1-77	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Et
1-78	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Et
1-79	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-80	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
1-81	c-Pr	1	Me	i-Pr
1-82	c-Pr	2	Me	i-Pr

(continuación)

Nº	X	n	R	Z
1-83	c-Pr	1	Et	i-Pr
1-84	c-Pr	2	Et	i-Pr
1-85	c-Pr	1	c-Pr	i-Pr
1-86	c-Pr	2	c-Pr	i-Pr
1-87	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-88	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
1-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
1-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Tabla 2: Compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula general (I) en forma de sales de sodio

				
Nº	X	n	R	Z
2-1	Me	1	Me	Me
2-2	Me	2	Me	Me
2-3	Me	1	Et	Me
2-4	Me	2	Et	Me
2-5	Me	1	c-Pr	Me
2-6	Me	2	c-Pr	Me
2-7	Me	1	CH ₂ c-Pr	Me
2-8	Me	2	CH ₂ c-Pr	Me
2-9	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-11	Me	1	Me	Et
2-12	Me	2	Me	Et
2-13	Me	1	Et	Et
2-14	Me	2	Et	Et
2-15	Me	1	c-Pr	Et
2-16	Me	2	c-Pr	Et
2-17	Me	1	CH ₂ c-Pr	Et
2-18	Me	2	CH ₂ c-Pr	Et
2-19	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et

(continuación)

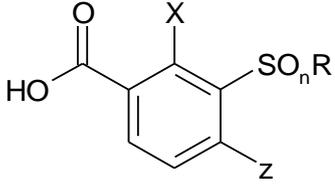
Nº	X	n	R	Z
2-20	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-21	Me	1	Me	i-Pr
2-22	Me	2	Me	i-Pr
2-23	Me	1	Et	i-Pr
2-24	Me	2	Et	i-Pr
2-25	Me	1	c-Pr	i-Pr
2-26	Me	2	c-Pr	i-Pr
2-27	Me	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-28	Me	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-31	Et	1	Me	Me
2-32	Et	2	Me	Me
2-33	Et	1	Et	Me
2-34	Et	2	Et	Me
2-35	Et	1	c-Pr	Me
2-36	Et	2	c-Pr	Me
2-37	Et	1	CH ₂ c-Pr	Me
2-38	Et	2	CH ₂ c-Pr	Me
2-39	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-40	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-41	Et	1	Me	Et
2-42	Et	2	Me	Et
2-43	Et	1	Et	Et
2-44	Et	2	Et	Et
2-45	Et	1	c-Pr	Et
2-46	Et	2	c-Pr	Et
2-47	Et	1	CH ₂ c-Pr	Et
2-48	Et	2	CH ₂ c-Pr	Et
2-49	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-50	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-51	Et	1	Me	i-Pr
2-52	Et	2	Me	i-Pr
2-53	Et	1	Et	i-Pr
2-54	Et	2	Et	i-Pr
2-55	Et	1	c-Pr	i-Pr

ES 2 691 948 T3

(continuación)

Nº	X	n	R	Z
2-56	Et	2	c-Pr	i-Pr
2-57	Et	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-58	Et	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-61	c-Pr	1	Me	Me
2-62	c-Pr	2	Me	Me
2-63	c-Pr	1	Et	Me
2-64	c-Pr	2	Et	Me
2-65	c-Pr	1	c-Pr	Me
2-66	c-Pr	2	c-Pr	Me
2-67	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Me
2-68	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Me
2-69	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-70	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
2-71	c-Pr	1	Me	Et
2-72	c-Pr	2	Me	Et
2-73	c-Pr	1	Et	Et
2-74	c-Pr	2	Et	Et
2-75	c-Pr	1	c-Pr	Et
2-76	c-Pr	2	c-Pr	Et
2-77	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Et
2-78	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Et
2-79	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-80	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
2-81	c-Pr	1	Me	i-Pr
2-82	c-Pr	2	Me	i-Pr
2-83	c-Pr	1	Et	i-Pr
2-84	c-Pr	2	Et	i-Pr
2-85	c-Pr	1	c-Pr	i-Pr
2-86	c-Pr	2	c-Pr	i-Pr
2-87	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-88	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
2-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
2-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Tabla 3: Ácidos benzoicos de acuerdo con la invención de la fórmula (II)

				
Nº	X	n	R	Z
3-1	Me	1	Me	Me
3-2	Me	2	Me	Me
3-3	Me	1	Et	Me
3-4	Me	2	Et	Me
3-5	Me	1	c-Pr	Me
3-6	Me	2	c-Pr	Me
3-7	Me	1	CH ₂ c-Pr	Me
3-8	Me	2	CH ₂ c-Pr	Me
3-9	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-11	Me	1	Me	Et
3-12	Me	2	Me	Et
3-13	Me	1	Et	Et
3-14	Me	2	Et	Et
3-15	Me	1	c-Pr	Et
3-16	Me	2	c-Pr	Et
3-17	Me	1	CH ₂ c-Pr	Et
3-18	Me	2	CH ₂ c-Pr	Et
3-19	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-20	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-21	Me	1	Me	i-Pr
3-22	Me	2	Me	i-Pr
3-23	Me	1	Et	i-Pr
3-24	Me	2	Et	i-Pr
3-25	Me	1	c-Pr	i-Pr
3-26	Me	2	c-Pr	i-Pr
3-27	Me	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-28	Me	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-31	Et	1	Me	Me
3-32	Et	2	Me	Me

ES 2 691 948 T3

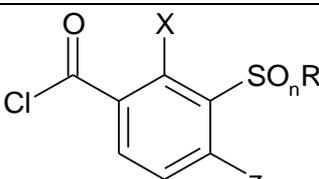
(continuación)

Nº	X	n	R	Z
3-33	Et	1	Et	Me
3-34	Et	2	Et	Me
3-35	Et	1	c-Pr	Me
3-36	Et	2	c-Pr	Me
3-37	Et	1	CH ₂ c-Pr	Me
3-38	Et	2	CH ₂ c-Pr	Me
3-39	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-40	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-41	Et	1	Me	Et
3-42	Et	2	Me	Et
3-43	Et	1	Et	Et
3-44	Et	2	Et	Et
3-45	Et	1	c-Pr	Et
3-46	Et	2	c-Pr	Et
3-47	Et	1	CH ₂ c-Pr	Et
3-48	Et	2	CH ₂ c-Pr	Et
3-49	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-50	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-51	Et	1	Me	i-Pr
3-52	Et	2	Me	i-Pr
3-53	Et	1	Et	i-Pr
3-54	Et	2	Et	i-Pr
3-55	Et	1	c-Pr	i-Pr
3-56	Et	2	c-Pr	i-Pr
3-57	Et	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-58	Et	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-61	c-Pr	1	Me	Me
3-62	c-Pr	2	Me	Me
3-63	c-Pr	1	Et	Me
3-64	c-Pr	2	Et	Me
3-65	c-Pr	1	c-Pr	Me
3-66	c-Pr	2	c-Pr	Me
3-67	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Me
3-68	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Me

(continuación)

Nº	X	n	R	Z
3-69	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-70	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
3-71	c-Pr	1	Me	Et
3-72	c-Pr	2	Me	Et
3-73	c-Pr	1	Et	Et
3-74	c-Pr	2	Et	Et
3-75	c-Pr	1	c-Pr	Et
3-76	c-Pr	2	c-Pr	Et
3-77	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	Et
3-78	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Et
3-79	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-80	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
3-81	c-Pr	1	Me	i-Pr
3-82	c-Pr	2	Me	i-Pr
3-83	c-Pr	1	Et	i-Pr
3-84	c-Pr	2	Et	i-Pr
3-85	c-Pr	1	c-Pr	i-Pr
3-86	c-Pr	2	c-Pr	i-Pr
3-87	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-88	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
3-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
3-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Tabla 4: cloruros de ácido benzoico de acuerdo con la invención de la fórmula (III)

				
Nº	X	n	R	Z
4-1	Me	2	Me	Me
4-2	Me	2	Et	Me
4-3	Me	2	c-Pr	Me
4-4	Me	2	CH ₂ c-Pr	Me
4-5	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
4-6	Me	2	Me	Et
4-7	Me	2	Et	Et

(continuación)

Nº	X	n	R	Z
4-8	Me	2	c-Pr	Et
4-9	Me	2	CH ₂ c-Pr	Et
4-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
4-11	Me	2	Me	i-Pr
4-12	Me	2	Et	i-Pr
4-13	Me	2	c-Pr	i-Pr
4-14	Me	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
4-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
4-16	Et	2	Me	Me
4-17	Et	2	Et	Me
4-18	Et	2	c-Pr	Me
4-19	Et	2	CH ₂ c-Pr	Me
4-20	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
4-21	Et	2	Me	Et
4-22	Et	2	Et	Et
4-23	Et	2	c-Pr	Et
4-24	Et	2	CH ₂ c-Pr	Et
4-25	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
4-26	Et	2	Me	i-Pr
4-27	Et	2	Et	i-Pr
4-28	Et	2	c-Pr	i-Pr
4-29	Et	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
4-30	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr
4-31	c-Pr	2	Me	Me
4-32	c-Pr	2	Et	Me
4-33	c-Pr	2	c-Pr	Me
4-34	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Me
4-35	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Me
4-36	c-Pr	2	Me	Et
4-37	c-Pr	2	Et	Et
4-38	c-Pr	2	c-Pr	Et
4-39	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	Et
4-40	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	Et
4-41	c-Pr	2	Me	i-Pr
4-42	c-Pr	2	Et	i-Pr
4-43	c-Pr	2	c-Pr	i-Pr

(continuación)

Nº	X	n	R	Z
4-44	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	i-Pr
4-45	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	i-Pr

Para numerosos compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) y compuestos no de acuerdo con la invención de la fórmula (II) mencionados en las tablas anteriores se revelan a continuación datos RMN en lo que se denomina procedimiento de listas de picos de RMN. Los datos RMN de ¹H de los ejemplos seleccionados se expresan en la forma de listas de pico de RMN de ¹H. Para cada pico de señal, se enumeran primero el valor δ en ppm y luego la intensidad de la señal entre paréntesis. El valor δ , la intensidad de la señal, los pares de números para picos de señal diferentes se enumeran con una separación entre sí por punto y coma.

La lista pico para un ejemplo por lo tanto toma la forma de:

δ_1 (intensidad₁); δ_2 (intensidad₂);; δ_i (intensidad_i);; δ_n (intensidad_n)

La intensidad de las señales agudas se correlaciona con la altura de las señales en un ejemplo impreso de un espectro de RMN en cm y muestra las verdaderas proporciones de las intensidades de señal. En el caso de señales anchas, se pueden mostrar varios picos o en la mitad de la señal y se puede mostrar la intensidad relativa de la misma en comparación con la señal más intensa en el espectro. Las listas de los picos de RMN de ¹H son similares a las impresiones de RMN de ¹H convencionales y por consiguiente por lo general contienen todos los picos enumerados en una interpretación convencional de RMN. Además, como las impresiones de RMN de ¹H convencionales, pueden mostrar señales de disolventes, señales de estereoisómeros de los compuestos diana, que del mismo modo forman parte de la materia de estudio de la invención, y/o los picos de impurezas.

En el informe de las señales compuestas en el rango delta de disolventes y/o agua, nuestras listas de picos de RMN de ¹H muestran los picos de disolvente habituales, por ejemplo los picos de DMSO en DMSO-d₆ y el pico de agua, que por lo general tienen una intensidad alta en promedio.

Los picos de estereoisómeros de los compuestos diana y/o los picos de impurezas por lo general tienen una intensidad más baja en promedio que los picos de los compuestos diana (por ejemplo con una pureza de > 90 %).

Tales estereoisómeros y/o impurezas pueden ser típicas del proceso de preparación particular. Sus picos pueden ayudar por consiguiente en este caso para identificar la reproducción de nuestro proceso de preparación con referencia a las "huellas dactilares de subproductos".

Un experto que calcula los picos de los compuestos diana por medio de métodos (MestreC, simulación ADC, sino también con valores esperados empíricamente evaluados) puede, si se requiere, aislar los picos de los compuestos diana, en forma opcional por el uso de filtros de intensidad adicionales. Este aislamiento sería similar a la elección de picos relevantes en una interpretación convencional de RMN de ¹H.

Compuestos de la fórmula (I):

Ejemplo 1-2: RMN de ¹ H (400,0 MHz, CDCl ₃): δ = 7,686(1,2); 7,666(1,3); 7,518(1,6); 7,351(1,3); 7,332(1,1); 7,259(280,8); 6,995(1,6); 4,131(13,0); 3,156(16,0); 2,853(10,1); 2,798(9,6); 1,541(4,5); 0,008(2,8); 0,000(89,5); -0,009(2,4)
Ejemplo 1-1: RMN de ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 11,558(0,8); 7,636(1,3); 7,616(1,4); 7,296(1,2); 7,276(1,1); 3,984(16,0); 3,307(44,5); 3,285(5,5); 2,942(13,5); 2,619(9,5); 2,611(8,6); 2,523(1,3); 2,509(26,7); 2,505(55,7); 2,500(76,0); 2,496(53,2); 2,491(24,1); 0,000(13,7)
Ejemplo 1-31: RMN de ¹ H (400,0 MHz, CDCl ₃): δ = 7,614(1,2); 7,595(1,4); 7,519(1,1); 7,293(1,2); 7,260(205,6); 7,226(1,8); 7,206(1,2); 6,996(1,1); 4,100(12,7); 3,142(0,5); 2,970(16,0); 2,761(7,4); 1,545(8,6); 1,252(2,1); 1,234(4,6); 1,215(2,0); 0,033(0,5); 0,008(2,7); 0,000(89,7); -0,009(2,3)
Ejemplo 1-32: RMN de ¹ H (400,0 MHz, CDCl ₃): δ = 7,678(1,2); 7,658(1,4); 7,519(0,5); 7,358(1,3); 7,338(1,1); 7,261(98,5); 6,997(0,5); 5,300(11,8); 4,136(11,8); 3,356(0,5); 3,338(1,8); 3,320(1,8); 3,301(0,6); 3,162(16,0); 2,806(9,1); 1,555(2,3); 1,334(2,3); 1,316(5,4); 1,298(2,3); 1,286(0,6); 1,258(0,8); 0,008(1,1); 0,000(40,8); -0,009(1,2)
Ejemplo 1-11: RMN de ¹ H (400,0 MHz, CDCl ₃): δ = 7,680(1,4); 7,660(1,5); 7,519(0,7); 7,269(2,1); 7,267(1,8); 7,261(134,0); 7,2554(1,1); 7,2546(0,9); 7,254(0,8); 7,253(0,9); 7,251(1,4); 7,250(1,3); 6,997(0,7); 4,105(16,0); 2,980(15,0); 2,973(0,8); 2,954(0,7); 2,788(7,6); 1,283(3,0); 1,264(6,7); 1,246(2,9); 0,008(1,5); 0,000(45,2); -0,009(1,2)
Ejemplo 1-12: RMN de ¹ H (400,0 MHz, CDCl ₃): δ = 7,757(1,1); 7,737(1,2); 7,398(1,3); 7,378(1,2); 7,261(33,5); 4,122(15,2); 3,210(0,7); 3,192(2,4); 3,183(16,0); 3,173(2,3); 3,155(0,7); 2,844(9,0); 1,360(2,9); 1,341(6,6); 1,323(2,8); 0,000(11,8)
Ejemplo 1-4: RMN de ¹ H (400,0 MHz, CDCl ₃): δ = 7,680(1,3); 7,660(1,5); 7,519(1,4); 7,373(0,7); 7,345(1,5); 7,325(1,4); 7,260(239,5); 7,228(0,5); 7,210(0,7); 6,996(1,4); 4,132(16,0); 3,251(1,3); 3,232(4,1); 3,214(4,2); 3,195(1,3); 2,841(12,0); 2,788(11,2); 2,091(11,3); 1,552(2,4); 1,391(4,4); 1,372(9,5); 1,354(4,3); 1,332(0,7); 1,285(0,8); 1,256(0,6); 0,008(2,8); 0,000(84,6); -0,009(2,7)

(continuación)

Ejemplo 1-3: RMN de ^1H (400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 11,036(0,9)$; 7,626(1,6); 7,607(1,8); 7,263(34,2); 7,178(1,4); 7,158(1,3); 4,114(1,4); 4,085(16,0); 3,281(0,8); 3,262(0,8); 3,248(1,0); 3,229(1,0); 3,210(0,6); 2,992(1,0); 2,973(1,0); 2,959(0,8); 2,940(0,8); 2,806(0,9); 2,744(0,9); 2,623(6,3); 2,576(6,7); 2,126(1,4); 2,072(1,7); 1,432(0,7); 1,417(0,7); 1,352(0,8); 1,340(3,5); 1,332(1,4); 1,322(7,4); 1,303(3,5); 1,285(1,5); 1,256(2,0); 0,000(12,2)
Ejemplo 1-22: RMN de ^1H (600,1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,260(50,0)$; 4,137(1,0); 3,193(1,6); 2,847(1,3); 1,548(14,2); 1,339(1,4); 1,327(1,4); 0,000(16,3); -0,006(0,6)
Ejemplo 1-21: RMN de ^1H (600,1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,737(2,0)$; 7,724(2,2); 7,433(0,5); 7,427(2,2); 7,413(2,0); 7,262(50,0); 4,109(18,1); 3,986(0,4); 3,969(0,5); 3,022(16,2); 3,012(0,6); 2,830(0,5); 2,798(10,1); 2,689(0,3); 1,335(7,7); 1,324(7,6); 1,247(7,6); 1,236(7,5); 0,005(0,8); 0,000(16,6); -0,006(0,6)
Ejemplo 1-41: RMN de ^1H (400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,706(1,5)$; 7,686(1,7); 7,312(1,8); 7,292(1,7); 7,262(34,3); 4,094(16,0); 3,482(0,8); 3,262(0,5); 3,244(0,7); 3,225(0,7); 3,100(0,6); 3,081(0,7); 3,064(0,7); 3,046(0,7); 3,030(0,6); 3,013(0,5); 2,991(15,1); 1,320(3,4); 1,301(7,2); 1,282(3,3); 1,239(2,5); 1,221(5,5); 1,202(2,4); 0,000(12,7)
Ejemplo 1-43: RMN de ^1H (400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,697(1,5)$; 7,677(1,6); 7,301(1,7); 7,281(1,7); 7,262(42,3); 4,095(16,0); 3,481(1,3); 3,422(0,8); 3,403(0,9); 3,389(1,0); 3,370(0,9); 3,212(0,6); 3,061(0,7); 3,043(0,9); 3,025(0,8); 3,007(0,6); 2,945(0,8); 2,926(0,8); 2,912(0,8); 2,893(0,7); 1,425(3,6); 1,406(7,1); 1,387(3,3); 1,304(3,7); 1,286(7,9); 1,267(3,6); 1,234(2,7); 1,216(5,8); 1,197(2,5); 0,008(0,5); 0,000(15,4)
Ejemplo 1-42: RMN de ^1H (400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,721(1,2)$; 7,701(1,4); 7,401(1,9); 7,381(1,7); 7,263(17,4); 4,126(14,5); 3,472(4,6); 3,349(0,6); 3,330(1,9); 3,312(2,0); 3,294(0,6); 3,208(0,9); 3,189(3,0); 3,181(16,0); 3,171(2,9); 3,152(0,9); 1,608(0,6); 1,372(3,2); 1,354(7,1); 1,335(3,2); 1,317(2,5); 1,299(5,8); 1,281(2,4); 0,000(6,4)
Ejemplo 1-44: RMN de ^1H (400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 10,754(0,9)$; 7,720(1,1); 7,700(1,3); 7,399(2,1); 7,379(1,8); 7,262(19,9); 4,125(16,0); 4,016(0,6); 3,948(0,6); 3,472(0,9); 3,337(0,6); 3,318(1,8); 3,300(1,9); 3,282(0,6); 3,259(1,1); 3,241(3,6); 3,222(3,7); 3,203(1,2); 3,187(0,8); 3,168(2,6); 3,150(2,6); 3,131(0,8); 1,626(0,8); 1,390(4,0); 1,385(0,7); 1,371(8,8); 1,367(4,0); 1,353(4,4); 1,349(7,7); 1,330(3,3); 1,318(2,5); 1,300(6,0); 1,281(2,4); 0,000(7,3)
Ejemplo 1-71: RMN de ^1H (400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,590(1,7)$; 7,570(2,1); 7,518(1,5); 7,359(1,7); 7,338(1,5); 7,259(263,9); 7,252(1,1); 7,251(1,0); 7,2504(0,8); 7,2496(0,6); 7,249(0,5); 6,995(1,4); 4,149(14,7); 3,513(0,7); 3,495(0,8); 3,487(0,6); 3,478(0,9); 3,470(0,6); 3,459(0,8); 3,165(0,7); 3,147(0,9); 3,129(0,7); 3,111(0,6); 3,048(16,0); 2,969(0,9); 2,394(0,8); 2,291(0,5); 2,087(0,6); 1,539(4,5); 1,337(3,7); 1,319(8,4); 1,308(0,6); 1,300(3,8); 1,281(0,5); 1,258(0,6); 1,225(0,6); 1,207(1,2); 1,190(0,6); 0,826(0,5); 0,815(0,7); 0,803(0,6); 0,672(0,6); 0,661(0,7); 0,648(0,5); 0,008(3,3); 0,000(110,0); -0,009(3,1)
Ejemplo 1-72: RMN de ^1H (400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,985(0,8)$; 7,715(1,8); 7,695(2,0); 7,518(1,7); 7,415(1,8); 7,394(1,6); 7,259(310,3); 6,995(1,7); 4,158(13,4); 3,307(16,0); 3,135(0,8); 3,117(2,9); 3,099(2,9); 3,080(1,0); 2,847(0,7); 2,093(0,6); 1,536(7,6); 1,378(3,6); 1,359(7,7); 1,341(3,6); 1,255(1,8); 1,234(1,6); 0,659(2,0); 0,647(1,8); 0,008(4,4); 0,000(122,6); -0,009(3,4)

Compuestos de la fórmula (II):

Ejemplo 3-2: RMN de ^1H (400,0 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 7,744$ (2,7); 7,724 (2,9); 7,353 (2,1); 7,333 (1,9); 3,332 (1,8); 3,317 (6,7); 3,270 (24,2); 2,784 (0,8); 2,720 (16,0); 2,666 (14,2); 2,523 (1,1); 2,519 (1,7); 2,510 (20,4); 2,506 (43,2); 2,501 (59,1); 2,496 (41,3); 2,492 (18,6); 1,908 (0,5); 1,111 (1,8); 0,000 (2,5)
--

5 B. Ejemplos de formulación

- a) Se obtiene un agente en polvo espolvoreable mezclando 10 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o de sus sales y 90 partes en peso de talco como sustancia inerte y triturándolas en un molino de percusión.
- b) Un polvo humectable dispersable fácilmente en agua se obtiene mezclando 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o de sus sales, 64 partes en peso de arcilla con contenido de caolín como sustancia inerte, 10 partes en peso de ácido ligninsulfónico de potasio y 1 parte en peso de ácido oleoilmetiltáurico sódico como humectante y dispersante y triturándolas en un molino de clavijas.
- c) Un concentrado en dispersión fácilmente dispersable en agua se obtiene mezclando 20 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o de sus sales con 6 partes en peso de alquilfenolpoliglicoléter (®Triton X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 OE) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición, p. ej., aprox. 255 hasta más de 277 °C) y triturándolas en un molino de bolas con fricción hasta una fineza de menos de 5 micrómetros.
- d) Un concentrado emulsionable se obtiene a partir de 15 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o de sus sales, 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de nonilfenol etoxilado como emulsionante.

- 5 e) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando
 75 partes en peso de un principio activo/una mezcla de principios activos
 10 partes en peso de ácido ligninsulfónico de calcio,
 5 partes en peso de laurilsulfato sódico,
 3 partes en peso de alcohol polivinílico y
 7 partes en peso de caolín
 triturándolas en un molino de clavijas y granulando el polvo en un lecho fluidizado por pulverización de agua
 como líquido de granulación.
- 10 f) Se obtiene también un granulado dispersable en agua homogeneizando
 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o de sus sales
 5 partes en peso de ácido 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico sódico
 2 partes en peso de ácido oleoilmetiltáurico sódico,
 1 parte en peso de alcohol polivinílico,
 17 partes en peso de carbonato de sodio y
 15 50 partes en peso de agua

en un molino de coloides y pretriturándolas, luego triturándolas en un molino de perlas y pulverizando la suspensión así obtenida por medio de una tobera de una sustancia y secándola.

C. Ejemplos biológicos

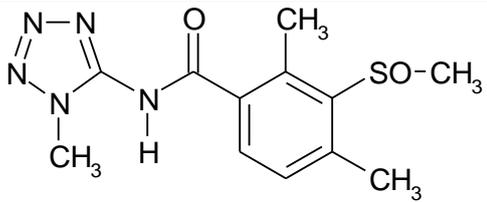
Las abreviaturas aquí usadas significan:

20	ABUTH	Abutilon theophrasti	ALOMY	Alopecurus myosuroides
	AMARE	Amaranthus retroflexus	AVEFA	Avena fatua
	ECHCG	Echinochloa crus galli	PHBPU	Pharbitis purpureum
	POLCO	Polygonum convolvulus	SETVI	Setaria viridis
	STEME	Stellaria media		

25 Efecto sobre las malezas en la preemergencia
 Se sembraron semillas de malas gramíneas y de plantas de cultivos mono- o bien dicotiledóneas en macetas de fibra de madera con limo arcilloso y se cubrieron con tierra. Los compuestos de la invención formulados como polvos humectables (WP) o como concentrados emulsionables (EC) luego se aplican como suspensión o bien emulsión acuosa con una cantidad de agua calculada de 600 a 800 l/ha con la adición de 0,2 % de agentes tensioactivos en la superficie de la cubierta de tierra. Después del tratamiento se colocaron las macetas en un invernadero y se cultivaron en buenas condiciones de crecimientos para las plantas de ensayo. El examen visual de los daños en las plantas de ensayo se realiza al cabo de 3 semanas en comparación con los controles sin tratar (efecto herbicida en porcentaje (%): efecto del 100 % = plantas secas, efecto del 0 % = como las plantas de control). En ese caso, los compuestos N° 1-001, 1-002, 1-003, 1-004, 1-011, 1-012, 1-021, 1-022, 1-031, 1-032, 1-041, 1-042 así como 1-044 por ejemplo muestran con una cantidad de aplicación de 320 g/ha en cada caso un efecto de como mínimo 80 % contra Echinochloa crus galli, Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflexus y Matricaria inodora. Además los ensayos demostraron que los compuestos de la invención analizados no solo desarrollan un buen efecto herbicida contra males importantes, sino que incluso el efecto es mayor que el de los compuestos del estado de la técnica que presentan la estructura más parecida. Los datos de estos ensayos se indican en las tablas a continuación.

40

Tabla A

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		SETVI	STEME
 <p>compuesto de la invención N° 1-001</p>	320	100 %	90 %

(continuación)

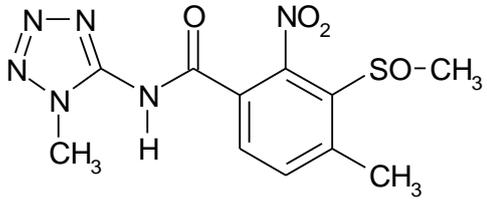
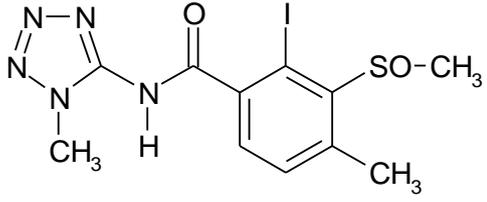
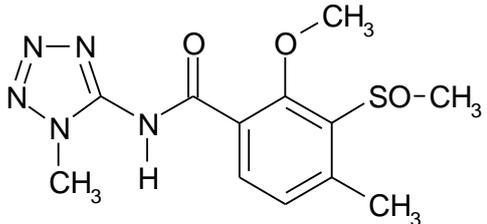
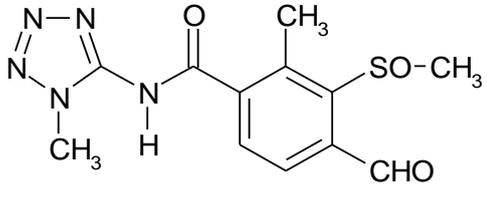
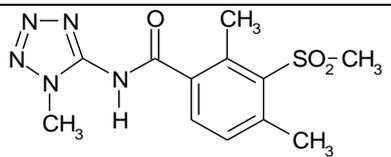
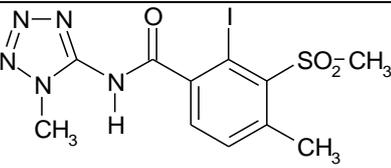
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		SETVI	STEME
 <p>Compuesto N° 4-796 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	0 %	50 %
 <p>Compuesto conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	30 %	70 %
 <p>Compuesto conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	40 %	60 %
 <p>Compuesto conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	0 %	0 %

Tabla B

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		AVEFA	PHBPU
 <p>compuesto de la invención N° 1-002</p>	320	100 %	90 %
 <p>Compuesto N° 4-791 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	0 %	30 %

(continuación)

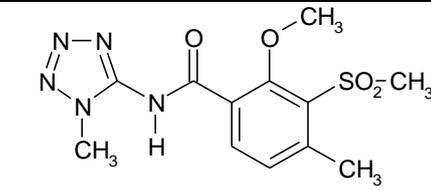
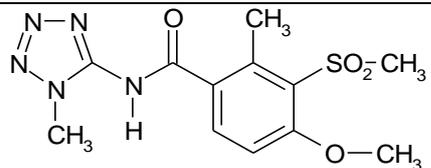
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		AVEFA	PHBPU
 <p>Compuesto N° 4-811 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	60 %	70 %
 <p>Compuesto N° 4-439 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	50 %	60 %

Tabla C

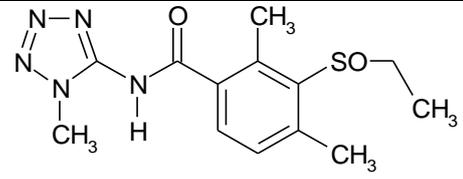
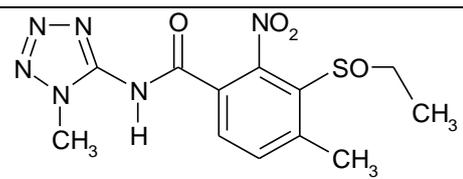
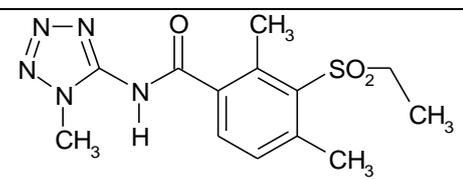
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		SETVI	STEME
 <p>compuesto de la invención N° 1-003</p>	320	80 %	90 %
 <p>Compuesto N° 4-799 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	0 %	70 %

Tabla D

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		AVEFA	PHBPU
 <p>compuesto de la invención N° 1-004</p>	320	90 %	80 %

(continuación)

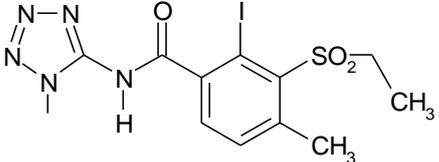
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		AVEFA	PHBPU
 <p>Compuesto N° 4-794 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	10 %	60 %

Tabla F

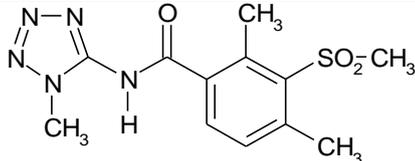
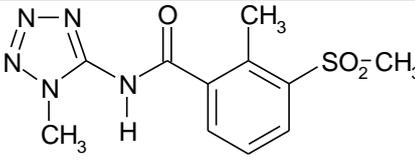
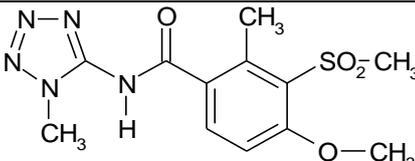
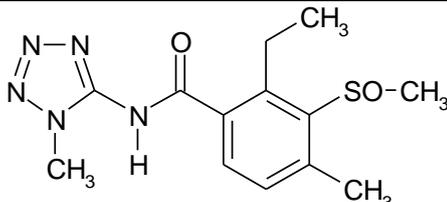
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		SETVI	STEME
 <p>compuesto de la invención N° 1-012</p>	80	100 %	90 %
 <p>Compuesto N° 4-080 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	20 %	50 %
 <p>Compuesto N° 4-439 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	0 %	70 %

Tabla G

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		SETVI	STEME
 <p>compuesto de la invención N° 1-031</p>	320	70 %	90 %

(continuación)

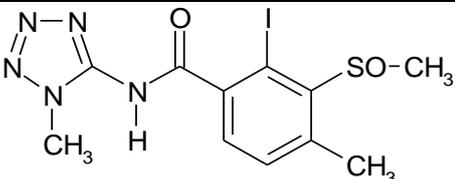
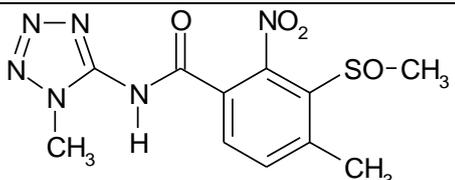
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		SETVI	STEME
 <p>Compuesto N° 4-790 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	30 %	70 %
 <p>Compuesto N° 4-796 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	0 %	50 %

Tabla H

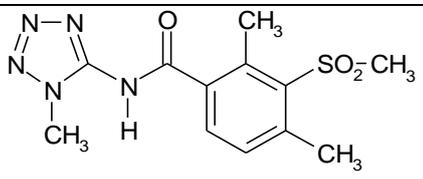
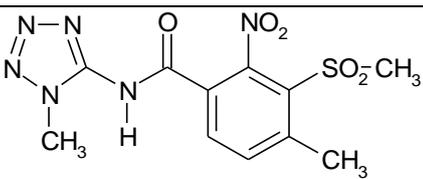
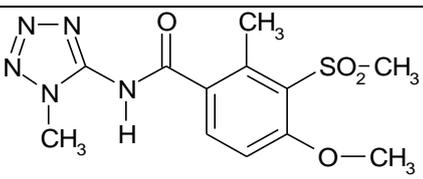
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		AVEFA	PHBPU
 <p>compuesto de la invención N° 1-032</p>	320	80 %	80 %
 <p>Compuesto N° 4-797 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	0 %	0 %
 <p>Compuesto N° 4-439 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	50 %	60 %

Tabla I

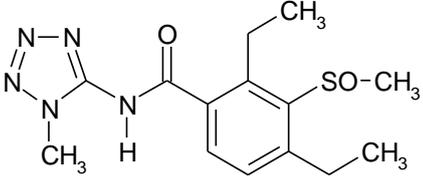
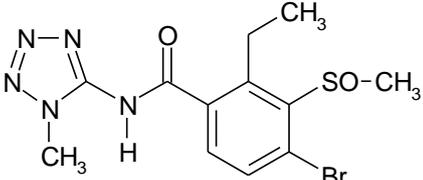
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		PHBPU	POLCO
 <p>compuesto de la invención N° 1-041</p>	320	80 %	80 %
 <p>Compuesto N° 4-503 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	50 %	60 %

Tabla J

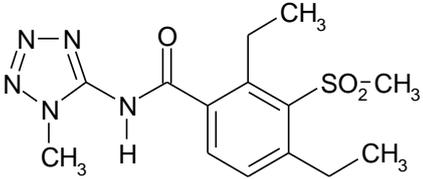
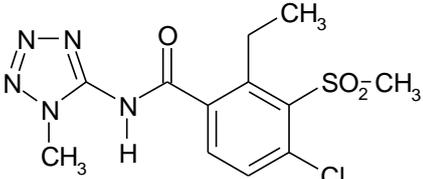
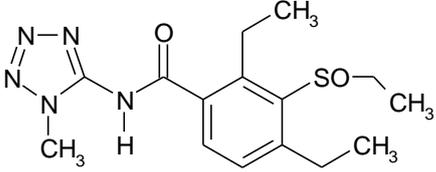
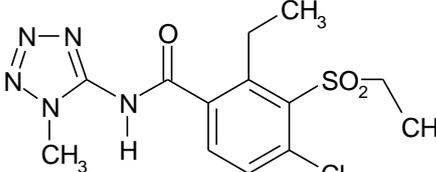
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		PHBPU	POLCO
 <p>compuesto de la invención N° 1-042</p>	320	100 %	100 %
 <p>Compuesto N° 4-192 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	80 %	60 %

Tabla K

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		PHBPU	POLCO
 <p>compuesto de la invención N° 1-043</p>	320	100 %	100 %
 <p>Compuesto N° 4-496 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	320	80 %	60 %

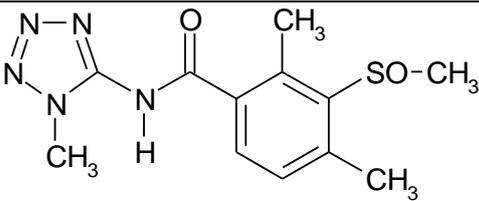
Efecto herbicida sobre las malezas en la post-emergencia

5 Se sembraron semillas de malas gramíneas y de plantas de cultivos mono- o bien dicotiledóneas en macetas de fibra de madera con limo arcilloso, se cubrieron con tierra y se cultivaron en buenas condiciones de crecimiento en un invernadero. De dos a tres semanas después de la siembra se tratan las plantas de ensayo en el estadio de una hoja. Los compuestos de la invención formulados como polvos humectables (WP) o como concentrados emulsionables (EC) luego se aplican como suspensión o bien emulsión acuosa con una cantidad de agua calculada de 600 a 800 l/ha con la adición de 0,2 % de agentes tensioactivos en forma de rociado sobre las partes verdes de las plantas. El examen visual de los daños en las plantas de ensayo se realiza al cabo de 3 semanas de tiempo de permanencia en el invernadero en comparación con los controles sin tratar (efecto herbicida en porcentaje (%): efecto del 100 % = plantas secas, efecto del 0 % = como las plantas de control). En ese caso, los compuestos N° 1-001, 1-002, 1-003, 1-004, 1-011, 1-012, 1-021, 1-022, 1-031, 1-032, 1-041, 1-042, 1-043 así como 1-044 por ejemplo muestran con una cantidad de aplicación de 80 g/ha en cada caso un efecto de como mínimo 90 % contra *Matricaria inodora*, *Pharbitis purpureum*, *Stellaria media*, *Viola tricolor* y *Veronica persica*.

Además los ensayos demostraron que los compuestos de la invención analizados no solo desarrollan un buen efecto herbicida contra malezas importantes, sino que incluso el efecto es mayor que el de los compuestos del estado de la técnica que presentan la estructura más parecida. Los datos de estos ensayos se indican en las tablas a continuación.

20

Tabla L

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra		
		ECHCG	SETVI	ABUTH
 <p>compuesto de la invención N° 1-001</p>	80	100 %	100 %	100 %

(continuación)

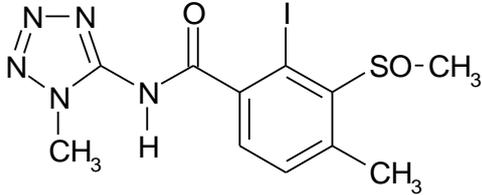
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra		
		ECHCG	SETVI	ABUTH
 <p>Compuesto N° 4-790 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	40 %	20 %	80 %

Tabla M

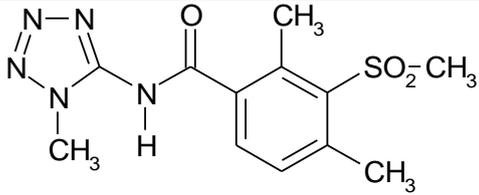
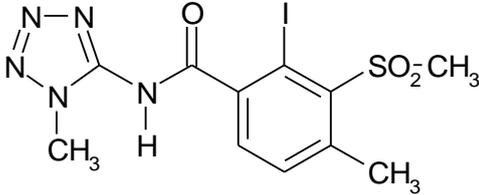
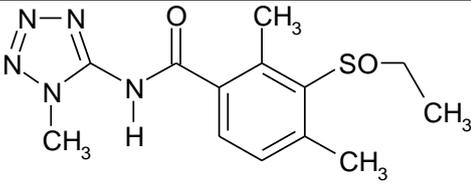
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra		
		AVEFA	SETVI	AMARE
 <p>compuesto de la invención N° 1-002</p>	80	90 %	90 %	90 %
 <p>Compuesto N° 4-791 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	0 %	10 %	40 %

Tabla N

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ALOMY	AVEFA
 <p>compuesto de la invención N° 1-003</p>	80	90 %	100 %

(continuación)

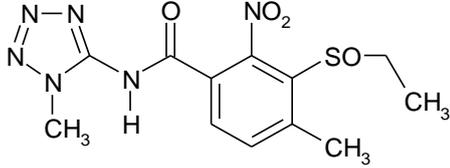
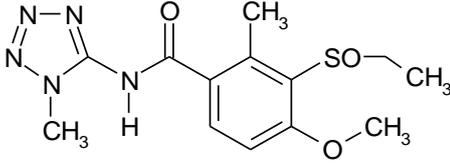
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ALOMY	AVEFA
 <p>Compuesto N° 4-799 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	10 %	0 %
 <p>Compuesto N° 4-441 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	40 %	20 %

Tabla O

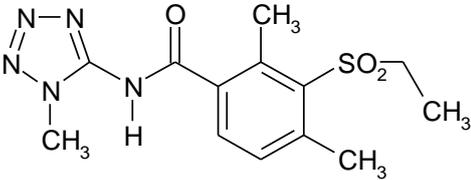
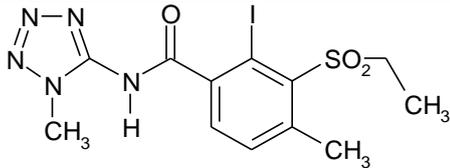
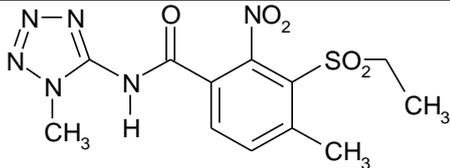
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ALOMY	AVEFA
 <p>compuesto de la invención N° 1-004</p>	80	90 %	80 %
 <p>Compuesto N° 4-794 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	40 %	20 %
 <p>Compuesto N° 4-800 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	10 %	0 %

Tabla P

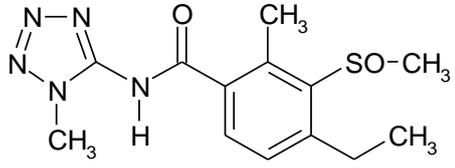
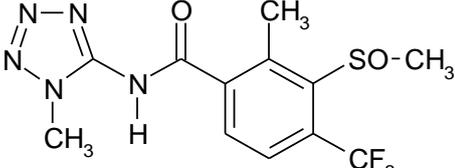
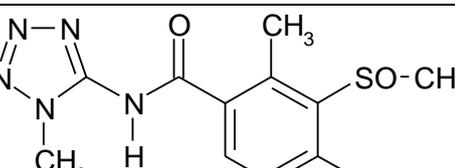
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		SETVI	STEME
 <p>compuesto de la invención N° 1-011</p>	5	100 %	100 %
 <p>Compuesto N° 4-136 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	80 %	80 %
 <p>Compuesto N° 4-175 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	40 %	80 %

Tabla Q

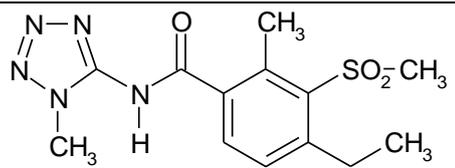
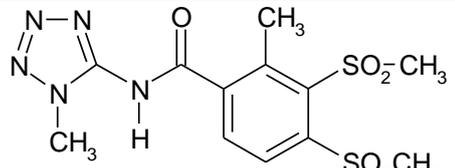
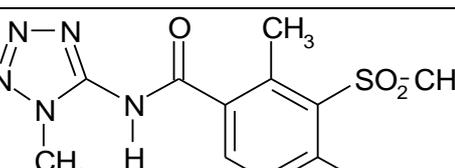
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ALOMY	AVEFA
 <p>compuesto de la invención N° 1-012</p>	5	60 %	80 %
 <p>Compuesto N° 4-176 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	30 %	10 %
 <p>Compuesto N° 4-110 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	20 %	20 %

Tabla R

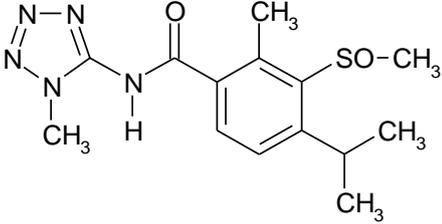
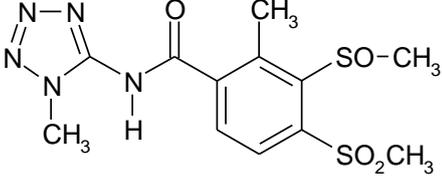
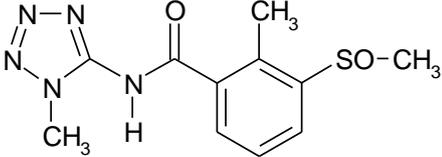
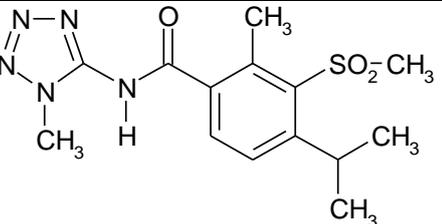
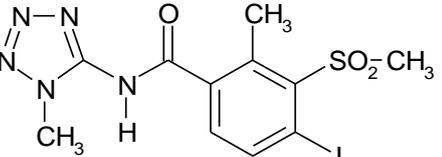
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ALOMY	AVEFA
 <p>compuesto de la invención N° 1-021</p>	5	60 %	40 %
 <p>Compuesto N° 4-175 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	0 %	0 %
 <p>Compuesto N° 4-079 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	10 %	20 %

Tabla S

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ALOMY	AVEFA
 <p>compuesto de la invención N° 1-022</p>	5	60 %	30 %
 <p>Compuesto N° 4-130 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	20 %	0 %

(continuación)

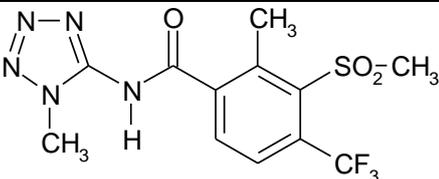
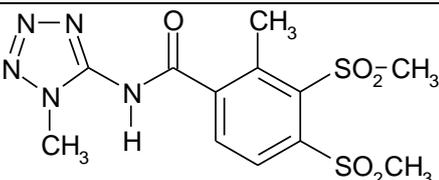
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ALOMY	AVEFA
 <p>Compuesto N° 4-137 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	30 %	0 %
 <p>Compuesto N° 4-176 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	30 %	10 %

Tabla T

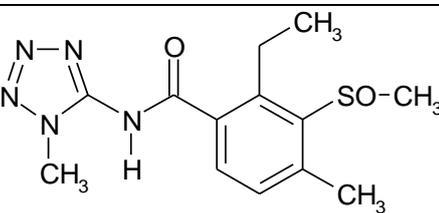
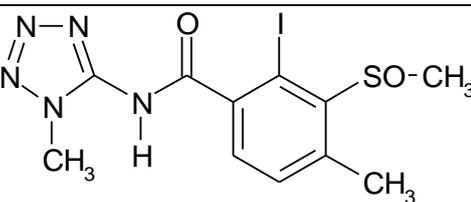
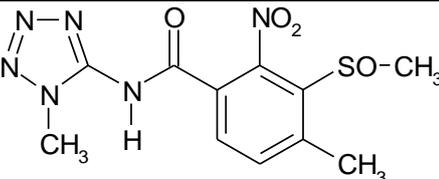
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ECHCG	SETVI
 <p>compuesto de la invención N° 1-031</p>	80	90 %	80 %
 <p>Compuesto N° 4-790 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	40 %	20 %
 <p>Compuesto N° 4-796 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	20 %	0 %

Tabla U

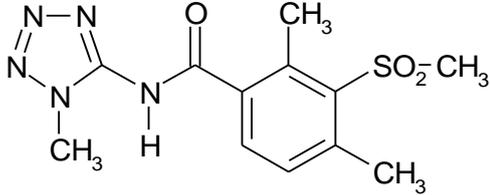
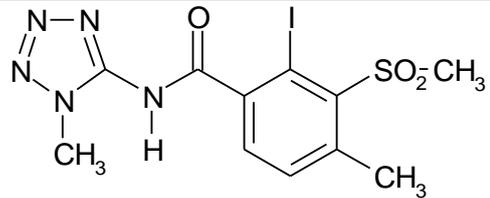
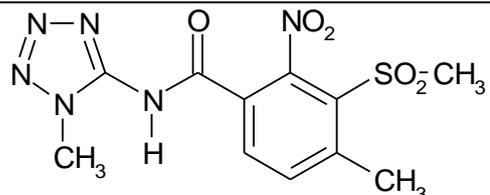
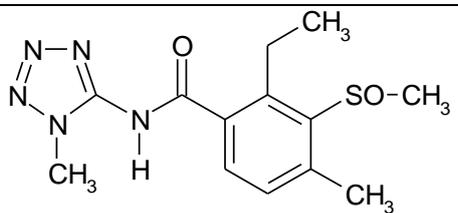
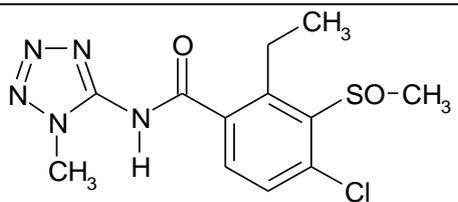
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra	
		ECHCG	SETVI
 <p>compuesto de la invención N° 1-032</p>	80	90 %	60 %
 <p>Compuesto N° 4-791 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	60 %	10 %
 <p>Compuesto N° 4-797 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	80	0 %	0 %

Tabla V

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra POLCO
 <p>compuesto de la invención N° 1-041</p>	5	60 %
 <p>Compuesto N° 4-501 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	20 %

(continuación)

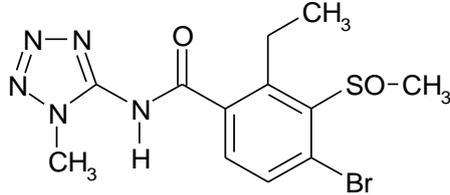
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra POLCO
 <p>Compuesto N° 4-503 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	5	20 %

Tabla W

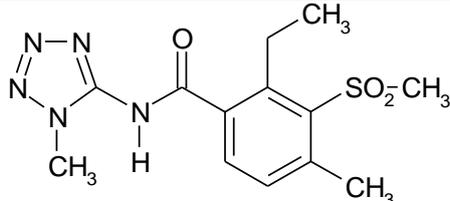
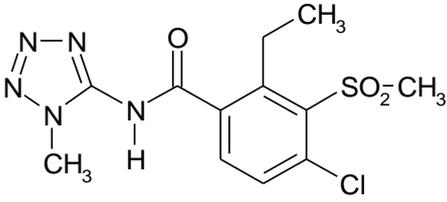
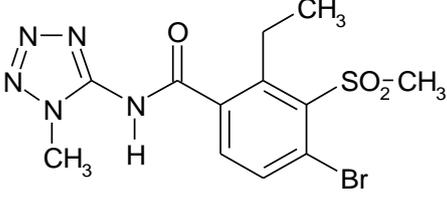
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra POLCO
 <p>compuesto de la invención N° 1-042</p>	20	70 %
 <p>Compuesto N° 4-192 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	20	50 %
 <p>Compuesto N° 4-504 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	20	40 %

Tabla X

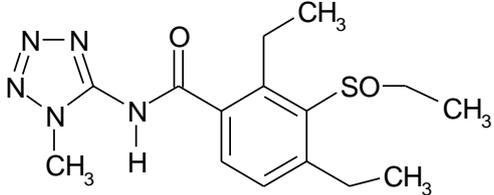
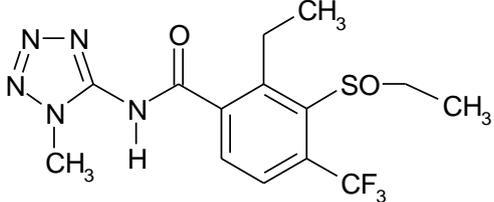
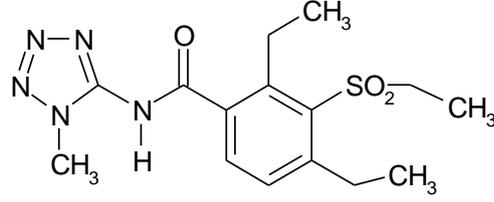
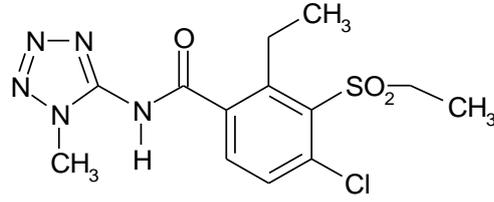
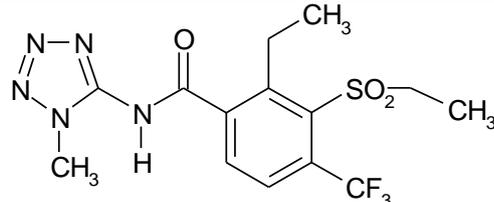
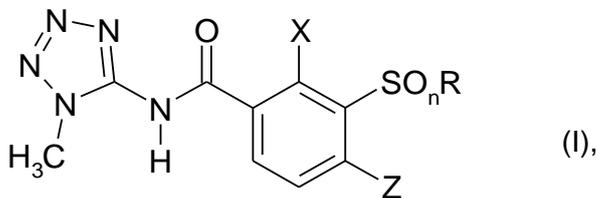
Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra POLCO
 <p>compuesto de la invención N° 1-043</p>	20	60 %
 <p>Compuesto N° 4-507 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	20	20 %

Tabla Y

Compuesto	Dosificación [g/ha]	Efecto contra POLCO
 <p>compuesto de la invención N° 1-044</p>	20	100 %
 <p>Compuesto N° 4-497 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	20	70 %
 <p>Compuesto N° 4-508 conocido del documento WO 2012/028579 A1</p>	20	80 %

REIVINDICACIONES

1. Amidas del ácido N-(1-metiltetrazol-5-il)benzoico de la fórmula (I) o sus sales



en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

- 5 X significa metilo, etilo o ciclopropilo,
 Z significa metilo, etilo, n-propilo o isopropilo,
 R significa metilo, etilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo o metoxietilo,
 n significa 1 o 2.
- 10 2. Agentes herbicidas **caracterizados por** un contenido de efecto herbicida de al menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1.
3. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 2 mezclados con adyuvantes de formulación.
4. Procedimiento para combatir plantas no deseadas, **caracterizado porque** se aplica una cantidad efectiva de como mínimo un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente herbicida de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 o 3 sobre las plantas o en el lugar del crecimiento indeseado de plantas.
- 15 5. Uso de compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o de un agente herbicida de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3 para combatir plantas no deseadas.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** los compuestos de la fórmula (I) se emplean para combatir plantas no deseadas en cultivos de plantas útiles.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** las plantas útiles son plantas útiles transgénicas.