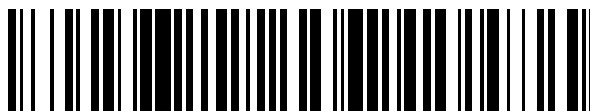


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 523**

51 Int. Cl.:

C07D 209/54 (2006.01)

A01N 43/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2016** **PCT/EP2016/064132**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016** **WO16207097**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2016** **E 16730835 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 3310759**

54 Título: **Nuevas 3-fenilpirrolidin-2,4-dionaa alquinil-sustituídas y su uso como herbicidas**

30 Prioridad:

22.06.2015 EP 15173092

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

11.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ANGERMANN, ALFRED;
LEHR, STEFAN;
HELMKE, HENDRIK;
FISCHER, REINER;
BOJACK, GUIDO;
ROSINGER, CHRISTOPHER HUGH;
GATZWEILER, ELMAR y
DIETRICH, HANSJÖRG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 730 523 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

Nuevas 3-fenilpirrolidin-2,4-dionas alquinil-sustituidas y su uso como herbicidas

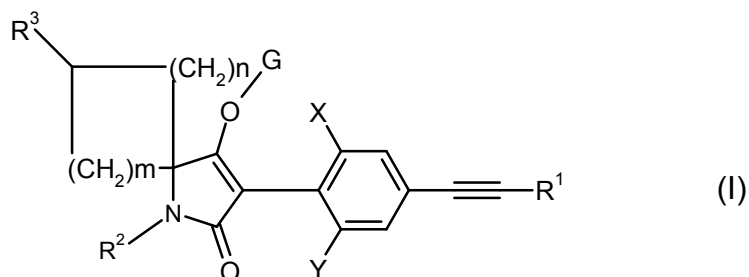
La presente invención se refiere a nuevas 3-fenilpirrolidin-2,4-dionas alquinil-sustituidas efectivas de acuerdo con la fórmula general (I) o sales agroquímicamente aceptables de las mismas, así como a su uso para el control de malezas y malas hierbas en los cultivos de plantas útiles.

La clase de compuestos de las 3-arilpirrolidin-2,4-dionas así como su preparación y su uso como herbicidas se conocen bien por el estado de la técnica. Además, sin embargo, se describen por ejemplo derivados bicíclicos de 3-aril-pirrolidin-2,4-diona (documentos EP-A-355 599, EP-A-415 211 y JP-A-12-053 670 sig.) y derivados de 3-arilpirrolidin-2,4-diona monocíclicos sustituidos (documentos EP-A-377 893 y EP-A-442 077 sig.) con acción herbicida, insecticida o fungicida. Las N-fenilpirrolidin-2,4-dionas alquinil-sustituidas con acción herbicida se conocen además a partir de los documentos WO 96/82395, WO 98/05638, WO 01/74770, WO 14/032702 o WO15/040114.

La eficacia de estos herbicidas contra plantas dañinas depende de numerosos parámetros, por ejemplo de la cantidad de aplicación usada, de la forma de preparación (formulación), de cada una de las plantas dañinas a ser controladas, del espectro de plantas dañinas, las condiciones de clima y suelo y la duración de la acción de la acción o la velocidad de degradación del herbicida. Numerosos herbicidas del grupo de las 3-arilpirrolidin-2,4-dionas requieren grandes cantidades de aplicación y/o espectros de plantas dañinas reducidos para lograr un efecto herbicida suficiente, lo que hace su uso económicamente poco atractivo. Existe por tanto una necesidad de herbicidas alternativos, las mejores propiedades, más atractivos económicamente y al mismo tiempo más eficientes.

Es por tanto objetivo de la presente invención proporcionar nuevos compuestos que no presenten los inconvenientes mencionados.

La presente invención se refiere por lo tanto a nuevas N-fenilpirrolidin-2,4-dionas alquinil-sustituidas de la fórmula general (I),



o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que

X = alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆,

Y = alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆,

n = 1, 2 o 3,

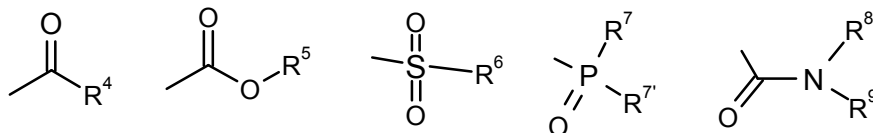
m = 1 o 2,

R¹ = alquilo C₁-C₆, o cicloalquilo C₃-C₆,

R² = hidrógeno o metilo,

R³ = alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, o un heterociclo de cinco o seis miembros saturado con un átomo de oxígeno o átomo de azufre,

G = hidrógeno, un grupo escindible L o un catión E; en el que L = uno de los siguientes restos



en los que

R⁴ = alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₄,

R⁵ = alquilo C₁-C₄, R⁶ = alquilo C₁-C₄, un fenilo no sustituido o un fenilo sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano, R⁷, R⁷' = independientemente entre sí metoxi o etoxi, R⁸ y R⁹ = en cada caso independientemente entre sí metilo, etilo, fenilo o forman juntos un anillo saturado de 5, 6 o 7 miembros, o forman juntos un heterociclo saturado de 5, 6 o 7 miembros con un átomo de oxígeno o azufre,

E = un ion de metal alcalino, un equivalente de ion de un metal alcalinotérreo, un equivalente de ion de

aluminio, un equivalente de ion de un metal de transición, un catión magnesio-halógeno, o un ion amonio, en el que dado el caso uno, dos, tres o los cuatro átomos de hidrógeno con restos iguales o distintos de los grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₅, alcoxilo C₁-C₅ o cicloalquilo C₃-C₇, que en cada caso pueden estar sustituidos una o varias veces con flúor, cloro, bromo, ciano, hidroxilo o pueden estar interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno o azufre, o un ion amonio cíclico, secundario o terciario, alifático o heteroalifático, por ejemplo morfolinio, tiomorfolinio, piperidinio, pirrolidinio, o en cada caso 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanos protonados (DABCO) o 1,5-diazabicyclo[4.3.0]undec-7-eno (DBU), o un catión amonio heterocíclico, por ejemplo en cada caso piridina protonada, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,5-di-metilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 5-etil-2-metilpiridina, pirrol, imidazol, quinolina, quinoxalina, 1,2-dimetilimidazol, metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio, o además un ion sulfonio.

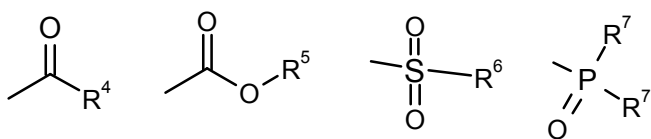
Los compuestos de acuerdo con la invención se definen en forma general por la fórmula (I). Los sustituyentes o intervalos preferidos de los restos expuestos en las fórmulas mencionadas anteriormente y a continuación, se explican a continuación: en la fórmula (I) y todas las fórmulas subsiguientes los restos alquilo pueden ser restos alquilo con más de dos átomos de carbono de cadena lineal o ramificados. Restos alquilo significan por ejemplo metilo, etilo, n- o i-Propilo, n-, i-, t- o 2-butilo, pentilos tales como n-pentilo, 2,2-dimetilpropilo y 3-metilbutilo. Cicloalquilo significa un sistema de anillo carbocíclico saturado con tres a seis átomos de C, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

Halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo.

Dependiendo del tipo de los sustituyentes, los compuestos de la fórmula (I) pueden presentarse como isómeros geométricos y/u ópticos o mezclas de isómeros, de diferentes composición, que pueden separarse eventualmente de modo convencional. Son objeto de la presente invención tanto los isómeros puros como las mezclas tautoméricas, isoméricas o enantioméricas, su preparación y su uso así como agentes que las contienen. A continuación, se habla por simplicidad siempre de compuestos de la fórmula (I), aunque se entiende tanto los compuestos puros como eventualmente las mezclas con distintas proporciones de compuestos isoméricos y tautoméricos.

Se prefieren los compuestos en los que

X = alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆,
 Y = alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆,
 n = 1, 2 o 3,
 m = 1 o 2,
 R¹ = metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo,
 R² = hidrógeno o metilo,
 R³ = alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃,
 G = hidrógeno, un grupo escindible L o un catión E en el que L = uno de los siguientes restos



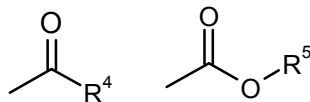
en los que

R⁴ = alquilo C₁-C₄,
 R⁵ = alquilo C₁-C₄,
 R⁶ = alquilo C₁-C₄, un fenilo no sustituido o un fenilo sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄,
 R⁷, R^{7'} = independientemente entre sí metoxi o etoxi,
 E = un ion de metal alcalino, un equivalente de ion de un metal alcalinotérreo, un equivalente de ion de aluminio o un equivalente de ion de un metal de transición, o un ion amonio, en el que dado el caso uno, dos, tres o los cuatro átomos de hidrógeno con restos iguales o distintos de los grupos hidrógeno o alquilo C₁-C₅, o un ion amonio alifático o heteroalifático terciario, o un catión amonio heterocíclico, por ejemplo en cada caso piridina protonada, quinolina, quinoxalina, 1,2-dimetilimidazol, metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio, o además un ion sulfonio.

Se prefieren especialmente compuestos de la fórmula general (I), en los que

X = metilo, etilo o ciclopropilo,
 Y = metilo o etilo,
 n = 1 o 2,
 m = 1 o 2,
 R¹ = metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo,

R² = hidrógeno,
 R³ = CH₃CH₂OCH₂⁻ o CH₃OCH₂⁻,
 G = hidrógeno, un grupo escindible L o un catión E en el que
 L = uno de los siguientes restos



5

en los que

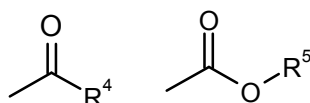
R⁴ = alquilo C₁-C₄,

R⁵ = alquilo C₁-C₄,

10 E = un ion de metal alcalino, un equivalente de ion de un metal alcalinotérreo, un equivalente de ion de aluminio, un equivalente de ion de un metal de transición o un catión magnesio-halógeno, un catión tetraalquil C₁-C₅-amonio o un catión amonio heterocíclico, por ejemplo en cada caso piridina protonada o quinolina, o además un ion sulfonio.

Se prefieren muy especialmente compuestos de fórmula (I), en los que

15 X = metilo o etilo,
 Y = metilo o etilo,
 n = 1 o 2,
 m = 1 o 2,
 R¹ = metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo,
 R² = hidrógeno,
 20 R³ = CH₃CH₂OCH₂⁻ o CH₃OCH₂⁻,
 G = hidrógeno, un grupo escindible L o un catión E en el que
 L = uno de los siguientes restos

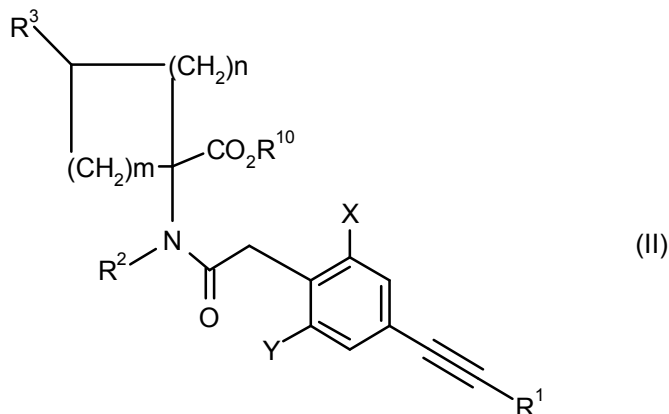


en los que

25 R⁴ = metilo, etilo o isopropilo,
 R⁵ = metilo o etilo,
 E = un catión sodio, potasio, trimetilamonio, piridinio, quinolinio o trimetilsulfonio o un equivalente de ion de calcio o magnesio.

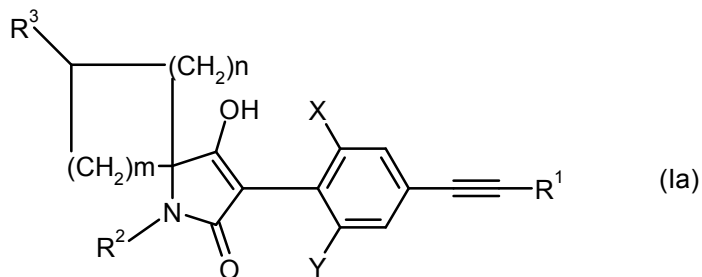
30 La preparación de los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula general (I) es en principio conocida o puede tener lugar siguiendo procedimientos conocidos de la bibliografía, por ejemplo

a) ciclando un compuesto de la fórmula general (II)



35 en la que X, Y, R¹, R² y R³ así como n y m tienen los significados indicados anteriormente, y R¹⁰ representa alquilo, preferentemente representa metilo o etilo, dado el caso en presencia de un disolvente o diluyente adecuado, con una base adecuada con escisión formal del grupo R¹⁰OH, o

b) se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general Ia,

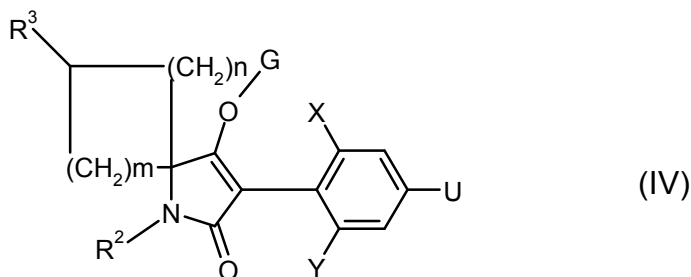


en la que X, Y, R¹, R² y R³ así como n y m tienen los significados indicados anteriormente, con un compuesto de la fórmula general (III),

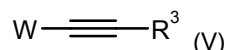
5 Hal-L (III)

en la que L tiene el significado indicado anteriormente y Hal puede representar un halógeno, preferentemente cloro o bromo o un grupo ácido sulfónico, dado el caso en presencia de un disolvente o diluyente adecuado así como una base adecuada.

(c) haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general (IV),



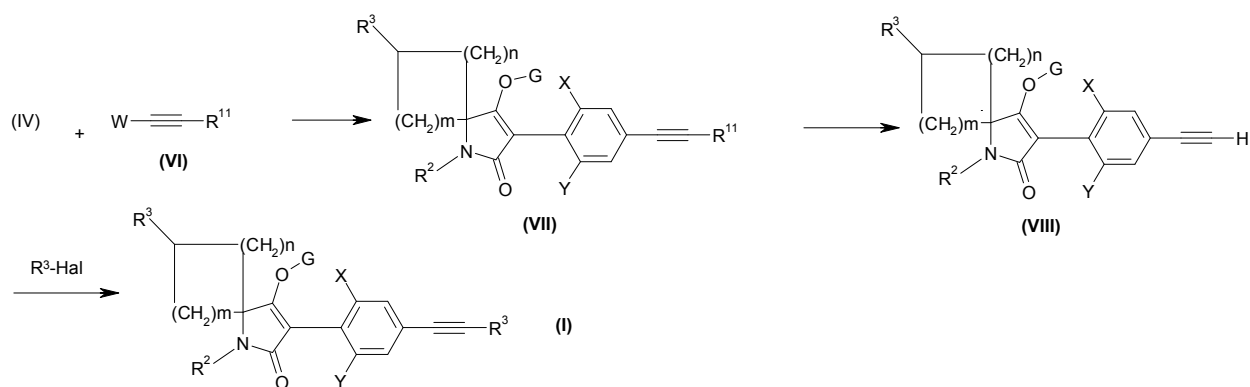
en la que X, Y, R² y R³, m, n y G tienen los significados indicados anteriormente, y U representa un grupo saliente adecuado, con un reactivo de alquililo adecuado de la fórmula general (V),



en la que R^3 tiene el significado indicado anteriormente y W representa hidrógeno o un grupo saliente adecuado dado el caso en presencia de catalizadores adecuados y una base adecuada. Como grupo saliente W se tienen en cuenta por ejemplo átomos de halógeno tales como cloro, bromo o yodo, grupos éster alquilsulfónico tales como por ejemplo triflato, mesilato o nonaflato, cloruro de magnesio, cloruro de zinc, un resto trialkylestaño así como restos ácido bórico tales como $B(OH)_2$ o $-B(O\text{-alquil})_2$. Como catalizadores son muy adecuados en particular complejos de Pd^0 , pudiendo ser muy ventajosa en muchos casos también la adición de sales de $Cu^{(I)}$.

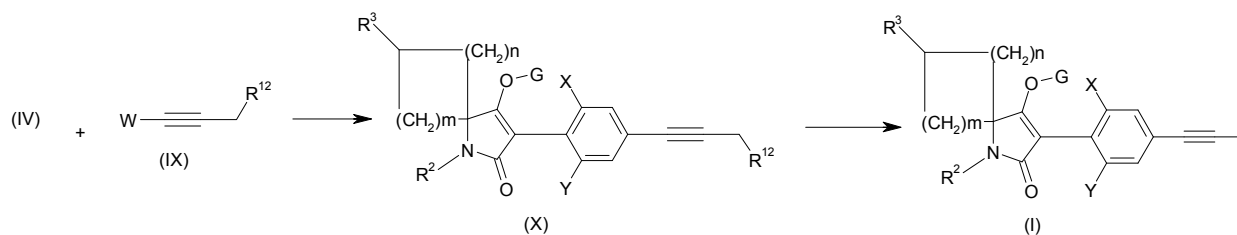
La metodología descrita es estado de la técnica y por lo demás se encuentra en forma pertinente en la bibliografía bajo el título de "Acoplamiento cruzado catalizado por paladio "Acoplamiento de Sonogashira, Negishi, Suzuki, Stille o Kumada".

De manera alternativa también se puede hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general (IV) con un reactivo de alquínilo de la fórmula general (VI) aplicando en forma análoga la metodología de acoplamiento descrita anteriormente, posteriormente se escinde en compuestos de etínilo de la fórmula general (VIII) y estos finalmente se transforman con una reacción de alquilación adecuada en el compuesto (I) de acuerdo con la invención, teniendo X, Y, R², R³, n, m, G y W el significado descrito y el grupo escindible R¹¹ puede representar por ejemplo un grupo (alquilo C₁-C₄)₂C-OH.



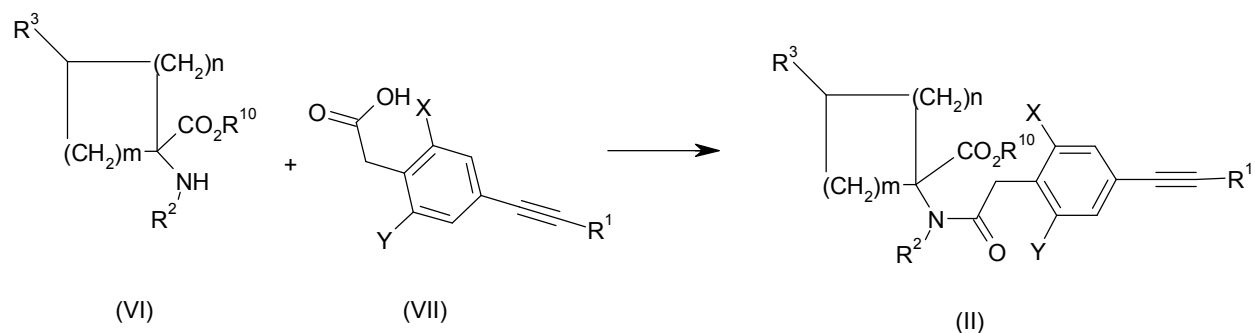
Esta técnica también conocida en la bibliografía ha sido explicada más en detalle por ejemplo en Beilstein Journal of Organic Chemistry 2011, 7(55), 426-431 y en Catalysis Communications 2015, 60, 82-87.

- 5 Otra alternativa consiste en hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general (IV) con un reactivo de alquínico de la fórmula general (IX) aplicando en forma análoga la metodología de acoplamiento descrita anteriormente. Posteriormente se puede escindir el grupo R^{12} en condiciones apropiadas y se obtienen compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) con $R^3 = Me$, en el que X, Y, R^2 , n, m, G y W respectivamente tienen el significado descrito. R^{12} representa un resto trialkilsililo C_1-C_4 .



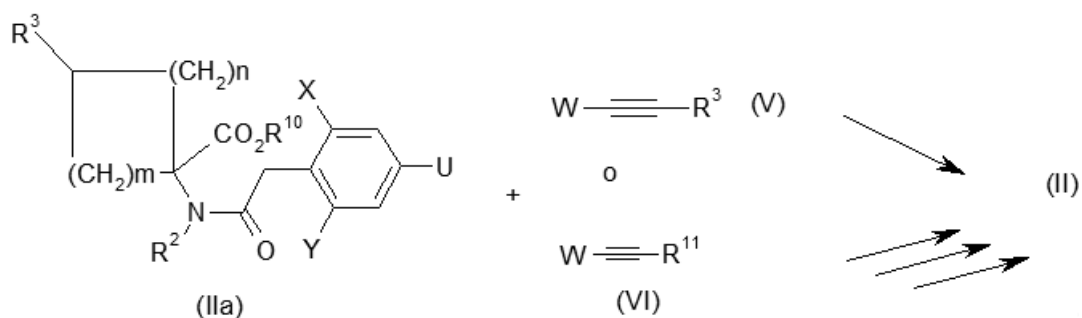
Esta técnica se conoce de la bibliografía y está descrita por ejemplo en Journal of Medicinal Chemistry 2007, 50 (7), 1627-1634.

Las etapas previas necesarias de la fórmula general (II)



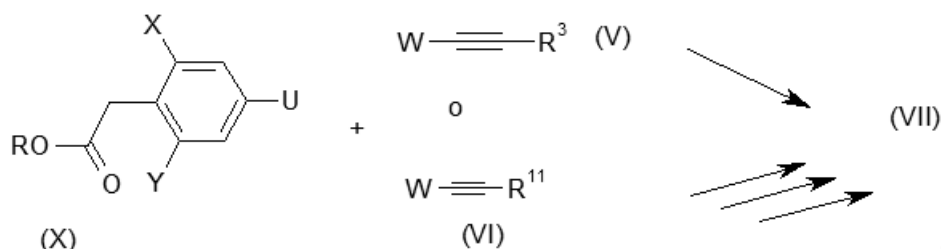
se pueden preparar mediante procedimientos conocidos haciendo reaccionar un éster de aminoácidos de la fórmula general (VI) con un ácido fenilacético de la fórmula general (VII), en el que X, Y, R^1 , R^2 y R^3 y R^{10} así como n y m tienen el significado descrito anteriormente, eventualmente mediante la adición de un agente deshidratante y eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente adecuado.

- 20 Una variante adicional para la preparación de compuestos de la fórmula general (II) también consiste por ejemplo en que se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general (IIa), en la que X, Y, R^2 , R^3 , R^{10} , R^{11} , n y m y U tienen el significado dado anteriormente, de acuerdo a la metodología de acoplamiento cruzado ya descrita.



Los ácidos fenilacéticos de la fórmula general (VII) - particularmente ácido 2,6-dimetil-4-propargilfenilacético - se mencionan en principio en el documento WO 2015/040114, sin embargo no se describe ninguna vía de acceso a estos compuestos.

- 5 Sin embargo, se pueden preparar siguiendo los procedimientos conocidos por la bibliografía, por ejemplo haciendo reaccionar un compuesto con la fórmula general (X), en la que X, Y, U, W, R³, R¹⁰ y R¹¹ tienen los significados dados anteriormente y R = alquilo C₁-C₄, a su vez con la técnica descrita anteriormente con reactivos de la fórmula general (V) o (VI).



- 10 Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención (y/o sus sales), en adelante se denominarán en su conjunto como "compuestos de acuerdo con la invención", muestran una excelente eficacia herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas anuales mono- y dicotiledóneas de importancia económica. Estas sustancias activas también son muy efectivas frente a plantas dañinas perennes difíciles de controlar que brotan a partir de rizomas u otros órganos permanentes.
- 15 Objetivo de la presente invención es por lo tanto proporcionar también un procedimiento para controlar plantas no deseadas o para regular el crecimiento de las plantas, preferentemente en cultivos de plantas, en los que uno o varios compuesto(s) de acuerdo con la invención se aplica(n) sobre las plantas (por ejemplo plantas dañinas, tales como malezas mono- y dicotiledóneas o plantas de cultivo no deseadas), las semillas (por ejemplo granos, semillas u órganos de propagación vegetativa, tales como tubérculos o estacas con brotes) o la superficie sobre la que crecen las plantas (por ejemplo la superficie de cultivo). A este respecto, los compuestos de acuerdo con la invención se pueden aplicar por ejemplo en la presembrado (dado el caso, mediante la incorporación en el suelo), en preemergencia o postemergencia. En detalle se mencionan a modo de ejemplo algunos representantes de forma de malas hierbas mono- y dicotiledóneas que pueden ser controladas por los compuestos de acuerdo con la invención, sin que ello signifique una limitación a determinados tipos.
- 20
- 25 Plantas dañinas monocotiledóneas de los géneros: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.
- Malezas dicotiledóneas del género: 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, Xanthium.
- 30
- 35 Si los compuestos de acuerdo con la invención se aplican sobre la superficie del suelo antes de la germinación o bien se impide completamente el surgimiento de las plántulas de malas hierbas o las malezas crecen hasta que han alcanzado el estadio de cotiledones dejando de crecer entonces y muriendo totalmente después de transcurridas tres a cuatro semanas.

Cuando las sustancias activas se aplican sobre las partes verdes de las plantas en el tratamiento postemergencia, el

crecimiento se detiene y las plantas dañinas permanecen en la etapa de crecimiento en la que se encuentran en el momento de la aplicación o mueren totalmente después de determinado tiempo, de manera que de este modo se elimina muy tempranamente y de forma sostenible una competencia de las malas hierbas perjudicial para la planta de cultivo.

- 5 Aunque los compuestos de acuerdo con la invención tienen una excelente actividad herbicida contra malezas mono- y dicotiledóneas, las plantas de cultivo de cultivos económicamente importantes como por ejemplo cultivos dicotiledóneos de los géneros *Arachis*, *Beta*, *Brassica*, *Cucumis*, *Cucurbita*, *Helianthus*, *Daucus*, *Glycine*, *Gossypium*, *Ipomoea*, *Lactuca*, *Linum*, *Lycopersicon*, *Nicotiana*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Vicia*, o cultivos monocotiledóneos de los géneros *Allium*, *Ananas*, *Asparagus*, *Avena*, *Hordeum*, *Oryza*, *Panicum*, *Saccharum*,
10 *Secale*, *Sorghum*, *Triticale*, *Triticum*, *Zea*, particularmente *Zea* y *Triticum*, dependiendo de la estructura de cada compuesto de acuerdo con la invención y su cantidad de aplicación, se dañarán de manera insignificante o no se dañarán. Por estas razones los presentes compuestos son muy adecuados para el control selectivo de vegetación no deseada en cultivos tales como los cultivos agrícolas u ornamentales.

- 15 Además, los compuestos de acuerdo con la invención (dependiendo de su respectiva estructura y de la cantidad de aplicación esparcida) muestran excelentes propiedades reguladoras del crecimiento en plantas de cultivo. Intervienen para regular el metabolismo propio de las plantas y por ello pueden ser usados para influenciar controladamente los componentes de las plantas y para facilitar las cosechas por ejemplo provocando la desecación y el retraso del crecimiento. Por lo demás también son adecuados para el control y la inhibición generales del crecimiento vegetativo no deseado, sin destruir las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo en muchos
20 cultivos de mono- y dicotiledóneas desempeña un papel importante ya que mediante con ello puede reducirse o evitarse completamente el almacenamiento.

- Debido a sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, las sustancias activas también pueden ser usadas para el control de plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas genéticamente o modificadas por mutagénesis convencional. Las plantas transgénicas generalmente se caracterizan por tener
25 propiedades particularmente ventajosas, por ejemplo por resistencias a ciertos pesticidas, sobre todo a determinados herbicidas, resistencias a enfermedades de plantas o patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren por ejemplo al material cosechado en cuanto a cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición y componentes especiales. Así se conocen plantas transgénicas con un contenido de almidón elevado o una calidad modificada de almidón o las que tienen otra composición de ácidos grasos del cosechado.
30

- Respecto a los cultivos transgénicos se prefiere la aplicación de los compuestos de acuerdo con la invención en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, yuca, y maíz o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisante y otras hortalizas. Preferentemente se pueden usar los compuestos de acuerdo con la invención como herbicidas en cultivos de plantas útiles que son resistentes a los efectos fitotóxicos de los herbicidas o se han hecho resistentes mediante ingeniería genética.
35

- Rutas convencionales para la producción de nuevas plantas, que en comparación con las plantas existentes presentan propiedades modificadas, existen por ejemplo en los procedimientos clásicos de cultivo y en la generación de mutantes. Alternativamente se pueden producir plantas nuevas con propiedades modificadas con la ayuda de procedimientos de ingeniería genética (véase por ejemplo documentos EP-A-0221044, EP-A-0131624). Se han descrito por ejemplo en varios casos
40

- modificaciones genéticas de plantas de cultivo con el fin de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo en los documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
 - plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a determinados herbicidas del tipo glufosinatos (véase por ejemplo EP-A-0242236, EP-A-242246) o glifosatos (documento WO 92/00377) o a las sulfonilureas (documentos EP-A-0257993, US-A-5013659),
 - plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt), que hacen a las plantas resistentes a ciertas plagas (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259),
 - plantas de cultivos transgénicas con una composición de ácidos grasos modificada (documento WO 91/13972),
 - plantas de cultivo modificadas genéticamente con nuevos ingredientes o metabolitos secundarios por ejemplo nuevas fitoalexinas, que causan una mayor resistencia a enfermedades (documentos EPA 309862, EPA0464461),
 - plantas modificadas genéticamente con fotorrespiración reducida que presentan mayores rendimientos y mayor tolerancia al estrés (documento EPA 0305398),
 - plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas importantes farmacéuticamente o en cuanto al diagnóstico ("molecular pharming" [agricultura molecular]),
 - plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por un mayor rendimiento o mejor calidad,
 - plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por una combinación de por ejemplo una de las nuevas propiedades arriba mencionadas ("gene stacking" [genes acumulados]).
- 55
60

En principio se conocen numerosas técnicas de biología molecular con que se pueden producir nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas, véase por ejemplo I. Potrykus y G. Spangenberg (eds.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlin [editorial Springer Verlag Berlin], Heidelberg o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

- 5 Para tales manipulaciones de ingeniería genética se pueden introducir moléculas de ácido nucleico en plásmidos que permiten una mutagénesis o una modificación se secuencia mediante recombinación de secuencias de ADN. Usando procedimientos estándar se puede por ejemplo intercambiar bases, eliminar secuencias parciales o agregar secuencias naturales o sintéticas. Para enlazar los fragmentos de ADN entre sí, se pueden añadir adaptadores o enlazadores a los fragmentos, véase por ejemplo Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2ª Ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY, o Winnacker "Gene und Klone" ["Genes y clones"], VCH Weinheim 2ª Edición 1996

- 15 La producción de células de plantas con una actividad reducida de un producto génico se puede conseguir por ejemplo mediante la expresión de por lo menos un ARN antisentido correspondiente, una ARN del mismo sentido para conseguir un efecto de supresión conjunto o la expresión de por lo menos una ribozima correspondientemente construida que disocia específicamente transcritos del producto génico anteriormente mencionado. Para esto se pueden usar por un lado moléculas de ADN que comprenden la secuencia codificante completa de un producto génico inclusive secuencias flanqueadoras si las hubiera, así como moléculas de ADN que solo comprenden partes de la secuencia codificante, debiendo ser estas partes lo suficientemente largas para causar un efecto antisentido 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 que no son completamente idénticas.

- 20 Cuando se trata de la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimento de la célula vegetal. Para lograr la localización en un compartimento determinado, por ejemplo se puede ligar la región codificante con la secuencia de ADN que garantiza la localización en un determinado compartimento. Tales secuencias son conocidas por el experto en la materia (véase 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 moléculas de ácido nucleico también puede tener lugar en los orgánulos de las células vegetales.

- 25 Las células vegetales transgénicas se pueden regenerar por técnicas conocidas para dar plantas completas. En el caso de las plantas transgénicas puede tratarse en principio de plantas de cualquier especie de planta, es decir tanto plantas monocotiledóneas como dicotiledóneas.

- 30 Así se pueden obtener plantas transgénicas que presentan propiedades modificadas mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes homólogos (= naturales) o secuencias de genes o la expresión de genes heterólogos (= ajenos) o secuencias de genes.

- 35 Los compuestos de acuerdo con la invención preferentemente pueden ser usados en cultivos transgénicos que son resistentes a reguladores de crecimiento, tales como, por ejemplo, Dicamba o a herbicidas, que inhiben las enzimas esenciales de las plantas, por ejemplo acetolactato sintasa (ALS), EPSP sintasas, glutamina sintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD), o que son resistentes a herbicidas del grupo de las sulfonilureas, glifosatos, glufosinatos o benzolisoxazoles y sustancias activas análogas.

- 40 Cuando se usan sustancias activas de acuerdo con la invención en cultivos transgénicos, aparecen a menudo efectos contra plantas dañinas que se observan en otros cultivos que son específicos para la aplicación en el cultivo transgénico correspondiente, por ejemplo un espectro de malezas modificado o especialmente ampliado que puede ser controlado, cantidades de aplicación modificadas que se pueden emplear para la aplicación, preferente buena combinabilidad con los herbicidas a los que el cultivo transgénico es resistente, así como influencia sobre el crecimiento y el rendimiento del cultivo transgénico.

- 45 Objetivo de acuerdo con la invención por tanto es también el uso de los compuestos de acuerdo con la invención como herbicidas para el control de plantas dañinas en plantas de cultivo transgénicas.

- 50 En una forma de realización preferida de la presente invención, con los compuestos de la fórmula general (I) también se pueden controlar aquellas plantas dañinas por ejemplo del grupo malas hierbas de *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottlochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* y/o *Sorghum*; particularmente malas hierbas de *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Setaria* y/o *Sorghum*,

- que son resistentes a herbicidas inhibidores de la enzima acetil-CoA-carboxilasa (ACCase). Herbicidas inhibidores de ACCase son entre otros pinoxaden, clodinafop-propargilo, fenoxaprop-P-etilo, diclofop-metilo, fluzafop-P-butilo, haloxyfop-P-metilo, quizalofop-P-etilo, propaquizafop, cihalofop-butilo, cletodim, setoxidim, ciclodim, tralcoxidim o butrocidim;
- y/o son resistentes a glifosato,
- y/o son resistentes a uno o varios herbicidas inhibidores de la acetolactato sintasa (ALS) tales como por ejemplo

uno o varios herbicidas de sulfonilurea (por ejemplo yodosulfuron-metilo, mesosulfuron-metilo, tribenuron-metilo, triasulfuron, prosulfuron, sulfosulfuron, pirazosulfuron-etilo, bensulfuron-metilo, nicosulfuron, flazasulfuron, iofensulfuron, metsulfuron-metilo, o cualquier otra sulfonilurea que se da a conocer en "The Pesticide Manual", 15ª edición (2009) o 16ª edición (2012), C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council y/o uno o varios herbicidas de triazolopirimidina (por ejemplo florasulam, piroxsulam o penoxsulam) y/o uno o varios herbicidas de pirimidinilo (tio u oxi)-benzoato (por ejemplo bispiribac-sodio o piriftalida) y/o uno o varios herbicidas de sulfonil-amino-carbonil-triazolinona (por ejemplo tiencarbazona-metilo, propoxicarbazona-sodio o flucarbazona-sodio) y/o herbicidas de imidazolinona (por ejemplo imazamox).

Ejemplos específicos de tales hierbas dañinas resistentes a los inhibidores ACCasa y/o ALS y/o glifosato son entre otros *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sterilis*, *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa colona*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium perenne*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi* o *Setaria glauca*.

En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula general (I) se pueden emplear contra plantas dañinas,

- que son resistentes a uno o más herbicidas inhibidores de ACCasa (por ejemplo seleccionado de la lista anterior), en concreto al menos parcialmente debido a mutaciones (por ejemplo sustitución) de uno o varios aminoácidos en el sitio objetivo de ACCasa de la planta dañina (véase por ejemplo S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, páginas 317-347); y/o
- que son resistentes a glifosato, en concreto al menos parcialmente debido a mutación (por ejemplo sustitución) de uno o varios aminoácidos en el sitio objetivo de EPSPS de la maleza respectiva al que está orientado el glifosato; y/o
- que son resistentes a uno o varios herbicidas inhibidores de ALS (por ejemplo seleccionados de la lista anterior de herbicidas inhibidores de ALS), en concreto al menos parcialmente debido a mutaciones (por ejemplo sustitución) de uno o varios aminoácidos en el sitio objetivo de ALS de maleza en cuestión (véase por ejemplo S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, páginas 317-347); y/o
- que son resistentes a uno o varios herbicidas inhibidores de ACCasa (por ejemplo seleccionados de la lista anterior) y/o a glifosato y/o a uno o más herbicidas inhibidores de ALS (por ejemplo seleccionados de la lista anterior), en concreto al menos parcialmente debido a una resistencia a herbicidas inducida metabólicamente, por ejemplo al menos parcialmente por un metabolismo mediado por el citocromo P450 (véase por ejemplo S.B. Powles y Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, páginas 317-347).

Los compuestos de acuerdo con la invención en comparación con los compuestos del estado de la técnica, por ejemplo el documento WO 2015/040114, compuesto 42.03 (véanse también los datos comparativos en las tablas 9 y 10) presentan propiedades superiores.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden aplicar en forma de polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones pulverizables, polvos o gránulos en las preparaciones habituales. Objeto de la presente invención por lo tanto son también agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de plantas que contienen los compuestos de acuerdo con la invención.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden formular de diversas maneras, dependiendo de qué parámetros biológicos y/o químico-físicos se especifican. Como posibilidades de formulación se tienen en cuenta por ejemplo: polvos humectables (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), tales como emulsiones de aceite en agua y agua en aceite, soluciones pulverizables, concentrados de suspensión (SC), dispersiones a base de aceite o de agua, soluciones miscibles con aceite, suspensiones en cápsulas (CS), polvo seco (DP), recubrimientos, gránulos para esparcir y aplicación en el suelo, gránulos (GR) en forma de microgránulos, gránulos para pulverización, gránulos para recubrimiento y gránulos de adsorción, gránulos dispersables en agua (WG), gránulos solubles en agua (SG), formulaciones ULV, microcápsulas y ceras. Estos tipos de formulación individuales se conocen en principio y se describen por ejemplo en: Winnacker Küchler, "Chemische Technologie" ["Tecnología Química"], volumen 7, C. Hanser Verlag München ["Editorial Hanser Múnich"], 4ª Ed. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Los agentes auxiliares de formulación necesarios tales como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otros aditivos también son conocidos y se describen por ejemplo en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2ª Ed., J. Wiley & Sons, N.Y., C. Marsden, "Solvents Guide", 2ª Ed., Interscience, N.Y. 1963, McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J., Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964, Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" ["Aductos de óxido de etileno tensioactivos"], Wiss. Verlagsgesell. ["Editorial Wiss. Verlagsgesell"], Stuttgart 1976, Winnacker Küchler, "Chemische Technologie" ["Tecnología Química"], volumen 7, C. Hanser Verlag München ["Editorial Hanser Múnich"], 4ª Ed.

1986.

Sobre la base de estas formulaciones también se pueden producir combinaciones con otras sustancias de acción pesticida, tales como por ejemplo insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, así como con protectores selectivos, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación acabada o como mezcla de tanque. Protectores selectivos adecuados son por ejemplo mefenpir-dietilo, ciprosulfamida, isoxadifen-etilo, cloquintocet-mexilo y dicloromida.

Los polvos humectables son preparados dispersables uniformemente en agua y que además de la sustancia activa contienen un diluyente o una sustancia inerte así como tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (humectantes, agentes de dispersión), por ejemplo alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos polioxietilados, aminas grasas polioxietiladas, poliglicol éter sulfatos de alcohol graso, alcanosulfonatos, sulfonatos de alquilbenceno, lignosulfonatos de sodio, 2,2' dinaftilmetano 6,6' disulfonato de sodio, dibutil naftalen sulfonato de sodio o también oleoilmetiltaurinato de sodio. Para preparar los polvos humectables las sustancias activas herbicidas se muelen finamente en equipos habituales tales como molinos de martillo, molinos de explosión y molinos a propulsión y se mezclan simultáneamente o a continuación con los auxiliares de formulación.

Los concentrados emulsionables se preparan disolviendo la sustancia activa en un disolvente orgánico como por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos de mayor punto de ebullición o hidrocarburos o mezclas de disolventes orgánicos con adición de uno o más tensioactivos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Los emulsionantes que se pueden usar son por ejemplo: sales de calcio de ácido arilalquilsulfónico tal como dodecilbencenosulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos tales como éster poliglicólico de ácidos grasos, alquilaryl poliglicol éter, poliglicol éter de alcohol graso, productos de condensación de óxido de propileno óxido de etileno, poliéter de alquilo, éster de sorbitano tal como por ejemplo éster de sorbitano de ácidos grasos o éster de sorbitano polioxietilenado tal como por ejemplo éster de sorbitano de ácidos grasos polioxietilenado. Los polvos secos se obtienen moliendo la sustancia activa con sólidos finamente divididos, por ejemplo talco, arcillas naturales tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierras de diatomeas.

Los concentrados en suspensión pueden ser a base de agua o de aceite. Se pueden producir por ejemplo por molienda húmeda mediante molinos de perlas habituales y eventualmente por adición de agentes tensioactivos, como se han mencionado por ejemplo anteriormente en los otros tipos de formulación.

Emulsiones, por ejemplo emulsiones aceite en agua (EW) se pueden preparar por ejemplo mediante agitadores, molinos coloidales y/o mezcladores estáticos usando disolventes orgánicos acuosos y eventualmente tensioactivos, tal como ya se han mencionado por ejemplo anteriormente en los otros tipos de formulación.

Los granulados se pueden producir o bien por pulverización de la sustancia activa sobre un material inerte granulado adsorbente o por aplicación de concentrados de sustancia activa por medio de adhesivos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poli(acrilato de sodio) o también aceites minerales, sobre la superficie de portadores tales como arena, caolinitas o material inerte granulado. Además, las sustancias activas apropiadas se pueden granular de la forma habitual empleada para la producción de gránulos de fertilizante, si se desea en mezcla con fertilizantes.

Los gránulos dispersables en agua se preparan generalmente por los procedimientos habituales tales como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación en bandejas, mezclado en mezcladoras de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

Para la fabricación de bandeja, lecho fluidizado, extrusora y granulado para pulverizar véanse por ejemplo los procedimientos en "Spray Drying Handbook" 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London, J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y sig., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª Ed., McGraw Hill, Nueva York 1973, páginas 8 57.

Para más detalles sobre la formulación de productos fitosanitarios véase por ejemplo 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 Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101 103.

Las preparaciones agroquímicas contienen generalmente del 0,1 al 99 % en peso, en particular del 0,1 al 95 % en peso de compuestos de acuerdo con la invención.

En los polvos humectables la concentración de sustancia activa es por ejemplo aproximadamente del 10 al 90 % en peso, el resto hasta el 100 % en peso se compone de los componentes de formulación habituales. En los concentrados emulsionables la concentración de sustancia activa puede ser aproximadamente del 1 al 90, preferentemente del 5 a 80 % en peso. Las formulaciones en polvo contienen del 1 al 30 % en peso de sustancia activa, en la mayoría de los casos preferentemente del 5 al 20 % en peso de sustancia activa, las soluciones atomizables contienen aproximadamente del 0,05 al 80, preferentemente del 2 al 50 % en peso de sustancia activa. En los gránulos dispersables en agua el contenido de sustancia activa depende en parte de si el compuesto activo es líquido o sólido y qué agentes auxiliares de granulación, materiales de relleno etc. se usan. En los gránulos dispersables en agua el contenido de sustancia activa está por ejemplo entre el 1 y el 95 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 80 % en peso.

Además, las formulaciones de sustancias activas mencionadas contienen eventualmente agentes que afectan la adherencia, la humectación, la dispersión, la emulsión, la penetración, la conservación, los anticongelantes, los disolventes, los ingredientes, los soportes y colorantes, los antiespumantes, los inhibidores de la evaporación, y el valor pH y la viscosidad.

- 5 Sobre la base de estas formulaciones también se pueden producir combinaciones con otras sustancias de acción pesticida, tales como por ejemplo insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, así como con protectores selectivos, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación acabada o como mezcla de tanque.

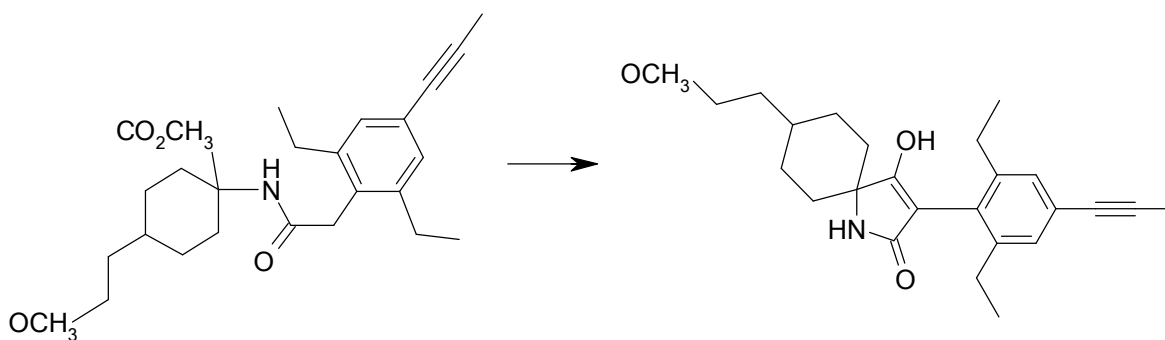
- 10 Para la aplicación las presentes formulaciones que se presentan en su forma habitual eventualmente se diluyen de un modo usual con agua, por ejemplo en caso de polvos humectables, concentrados emulsionables, dispersiones y gránulos dispersables en agua. Las preparaciones en forma de polvo, granulados de suelo o de dispersión así como soluciones pulverizables usualmente ya no se diluyen con otras sustancias inertes antes de su aplicación.

- 15 Con las condiciones externas tales como la temperatura, la humedad y el tipo de herbicida usado, entre otras cosas, varía la cantidad de aplicación requerida de los compuestos de fórmula (I). Puede variar dentro de límites amplios, por ejemplo entre 0,001 y 1,0 kg/ha o más de sustancia activa, preferentemente entre 0,005 y 750 g/ha.

Los siguientes ejemplos explican a modo de ejemplo la invención.

A. Ejemplos químicos

Ejemplo I-1



I-1

Se añadieron gota a gota 1,14 g (2,67 mmol) de la fase previa de una solución de 10 ml de DMF a una solución de 8 ml de DMF y 748 mg (2,5 eq) de t-butilato de potasio a lo largo de 30 min a temperatura ambiente y se agitó durante 18 h a esta temperatura. Posteriormente se calentó durante 4 h a 40 °C, el disolvente se eliminó a presión reducida y se recogió en 100 ml de agua. Con ácido clorhídrico 1 N se llevó la preparación a pH = 1, se filtró el residuo obtenido y se obtuvo así 1,00 g (95%) del compuesto objetivo A1 como aceite incoloro.

RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): 3,33 (s, 1H, CH₂-OCH₃), 2,04 (s, 3H, CH₃-C≡C) Análogamente al ejemplo I-1 y de acuerdo con las indicaciones generales para la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de acuerdo con la invención.

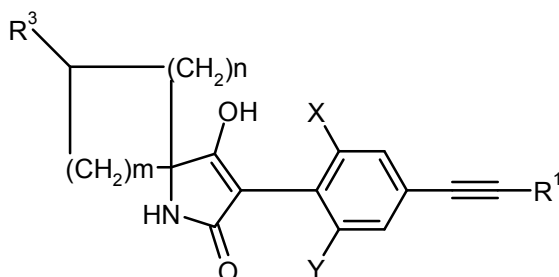


Tabla 1:

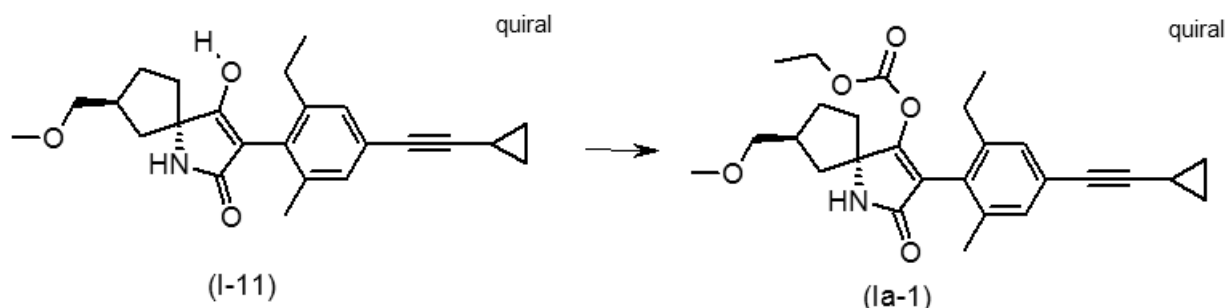
N.º de Ej.	n	m	R ³	X	Y	R ¹	Observación
I-1	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Et	Et	Me	n.d.
I-2	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	n.d.

(continuación)

N.º de Ej.	n	m	R ³	X	Y	R ¹	Observación
I-3	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Me	Me	n.d.
I-4	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Me	ciclopropilo	n.d.
I-5	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	n.d.
I-6	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Et	Et	Me	n.d.
I-7	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	ciclopropilo	n.d.
I-8	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Me	ciclopropilo	n.d.
I-9	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	cis
I-10	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	trans
I-11	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	ciclopropilo	trans
I-12	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	ciclopropilo	cis
I-13	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Me	ciclopropilo	trans
I-14	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Me	ciclopropilo	mezcla cis/trans

n.d. = no determinado

Ejemplo Ia-1



5

Se dispuso 1,00 g (2,6 mmol) del compuesto de acuerdo con la invención (I-11) con 0,5 ml de trietilamina y 1,5 mg de DMAP en 8 ml de diclorometano y se agitó durante 10 min a 40°C. Posteriormente se añadió lentamente gota a gota 0,315 g (2,9 mmol) de éster etílico del ácido clorofórmico en 2 ml de diclorometano, luego se agitó durante 6 h a 40°C y luego durante la noche a temperatura ambiente. Se añadieron 10 ml de una solución de hidrogenocarbonato de sodio y se retiró la fase orgánica. Después de concentrar se purificó el residuo remanente por cromatografía en columna (gel de sílice, gradiente EtOAc / n-heptano) y se obtuvieron así 0,920 g (77%) del compuesto de acuerdo con la invención B1 como mezcla isomérica. Así se obtuvieron por cromatografía en columna sobre gel de sílice (acetato de etilo/hexano v/v = 20:80) en total 0,43 g (47%) del isómero trans en forma de cristales incoloros con p.f. 183-184 °C.

10

15 Análogamente al ejemplo Ia-1 y así como de acuerdo con las indicaciones generales para la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de la fórmula (I-1-b):

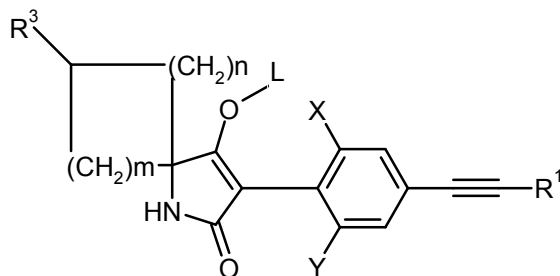


Tabla 2:

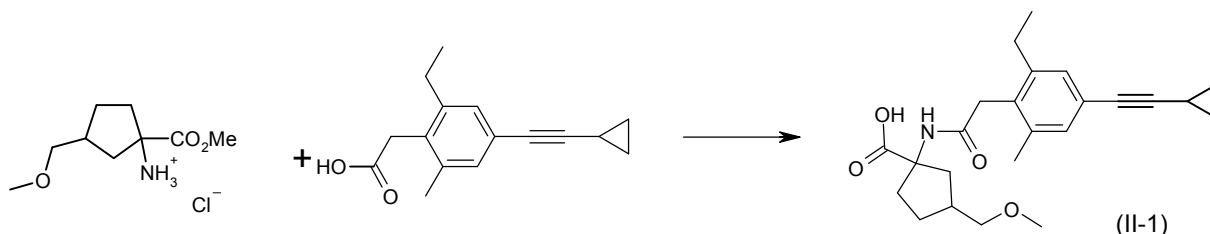
N.º de Ej.	n	m	R ³	X	Y	R ¹	L	Observación
Ia-1	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	ciclopropilo	-COOEt	trans
Ia-2	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Me	ciclopropilo	-COOEt	n.d.
Ia-3	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	trans
Ia-4	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	n.d.

(continuación)

N.º de Ej.	n	m	R ³	X	Y	R ¹	L	Observación
Ia-5	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃ -	Et	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	n.d.
Ia-6	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	trans
Ia-7	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	cis
Ia-8	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	trans
Ia-9	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	cis
Ia-10	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	ciclopropilo	-COCH(CH ₃) ₂	mezcla cis/trans
Ia-11	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	ciclopropilo	-COCH(CH ₃) ₂	trans
Ia-12	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	ciclopropilo	-COCH(CH ₃) ₂	cis
Ia-13	2	2	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	Et	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	n.d.
Ia-14	2	2	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COOEt	n.d.
Ia-15	1	2	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	Et	Me	Me	-COOEt	n.d.
Ia-16	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-SO ₂ Me	n.d.
Ia-17	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COOEt	P.f. 197°C

B. Ejemplos de preparación (materiales de partida)

Ejemplo II-1



Se disolvieron 1,10 g (4,5 mmol) de ácido 4-ciclopropiletinil-2-etil-6-metilfenilacético en 20 ml de diclorometano y se mezcló con una gota de DMF. Se añadieron 0,75 g (1,3 eq) de cloruro de oxalilo y se calentó a reflujo hasta ebullición hasta el final de la evolución del gas. Posteriormente se concentró la solución de reacción, se agregó dos veces 20 ml de diclorometano cada vez y se concentró nuevamente para finalmente recoger en 4 ml de diclorometano (solución 1). Se disolvieron 1,015 (4,5 mmol) de 3-clorhidrato del éster metílico de aminoácido ciclopentano metoxi metilo y 1 g de trietilamina en 20 ml de diclorometano y se agregó gota a gota la solución 1 a lo largo de 90 min. Después de 18 h de agitación se mezcló con 50 ml de agua, se separó la fase orgánica, se concentró y se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, gradiente EtOAc / n-heptano). Se obtuvieron 1,16 g (62%) del compuesto objetivo deseado.

Análogamente al ejemplo II-1 y de acuerdo con las indicaciones generales para la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de la fórmula (II):

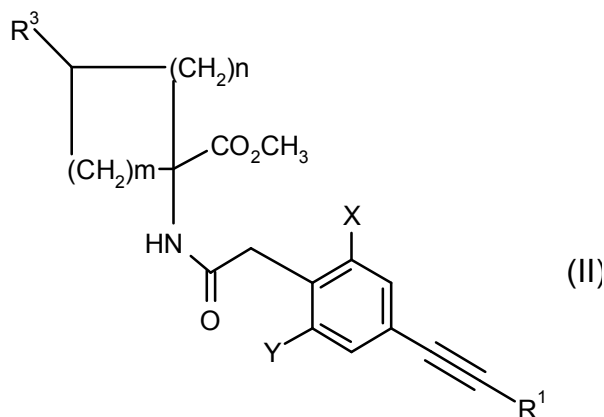
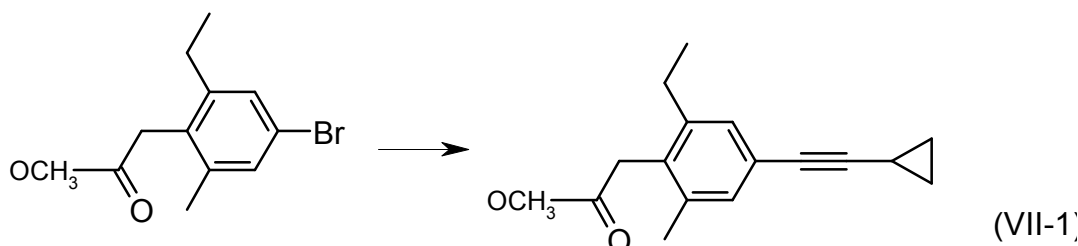
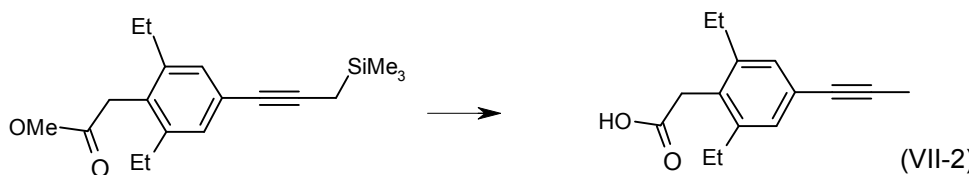


Tabla 3:

N.º de Ej.	n	m	R ³	X	Y	R ¹	Datos físicos
II-2	2	1	-CH ₂ CH ₂ OMe	Me	Et	Me	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,70 (s, 3H, OCH ₃), 3,44 (pseudo t, 2H, CH ₂ -OCH ₃), 2,05 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
II-3	2	1	-CH ₂ OMe	Me	Et	Me	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,70 (s, 3H, OCH ₃), 3,07 (d, 2H, CH ₂ -OCH ₃), 2,05 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
II-4	2	1	-CH ₂ CH ₂ OMe	Et	Et	Me	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,67 (s, 3H, OCH ₃), 3,34 (pseudo t, 2H, CH ₂ -OCH ₃), 2,07 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)

Ejemplo (VII-1)

- 5 Se dispusieron 8,41 g (32,7 mmol) de éster metílico de ácido 4-bromo-2,6 dimetilfenilacético conocido en la bibliografía con 0,1 % en moles de dicloruro de diclorobistrifenilpaladio en una mezcla de 45 ml de trietilamina y 18 ml piridina y se añadieron 4,11 g (1,9 eq) de ciclopilacetileno. Se calentó durante 7,5 h a reflujo hasta ebullición y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Las sales presentes se separaron por filtración y se lavaron dos veces con trietilamina y éter dietílico cada vez. Las aguas madre se concentraron a presión reducida, se mezcló primero con agua y luego con 32 ml de una solución de ácido clorhídrico al 3 %. Posteriormente la mezcla se extrajo con acetato de etilo y esta fase orgánica se lavó dos veces con agua. Después de secarse la fase orgánica se concentró y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, gradiente de n-heptano / acetato de etilo). Se obtuvieron así 6,83 g (86%) del compuesto deseado.
- 10 RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7,07 (s, 2H, Ar-H), 3,67 (s, 5H, OCH₃ y CH₂-Ar), 2,26 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,42 (s, 1H, CH-c-Pr)
- 15

Ejemplo (VII-2)

- 20 Se disolvieron 7,5 g (24,8 mmol) de éster metílico de ácido 2,6-dietil-4-trimetilsililpropinilfenilacético en 200 ml de etanol y se mezcló con una solución de 4 eq de hidróxido de potasio en 200 ml de etanol. Se calentó durante 7 h a reflujo hasta ebullición, se eliminó el disolvente y se mezcló con 500 ml de agua. Posteriormente se ajustó con ácido clorhídrico a un pH de 1 y se extrajo tres veces con 100 ml de acetato de etilo cada vez. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato sódico, se concentraron y se purificaron por cromatografía en columna (gel de sílice, gradiente de EtOAc / n-heptano). Se obtuvieron así 4,3 g del compuesto de acuerdo con la invención (VII-2).
- 25 RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7,09 y 7,07 (por s, 1H, Ar-H), 3,70 (s, 2H, CH₂-Ar), 2,62 (q, 2H, Ar-CH₂), 2,29 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,03 (s, 3H, CH₃-C≡C), 1,18 (t, 3H, CH₃-CH₂-Ar)

De manera análoga se obtiene los siguientes compuestos

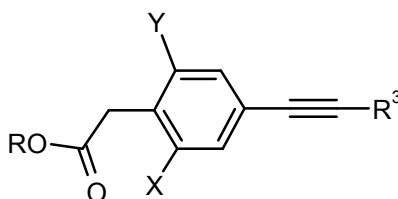


Tabla 4:

N.º de Ej.	R	X	Y	R ³	Datos físicos
VII-3	Me	Et	Et	-CH ₂ SiMe ₃	RMN de ¹ H (300 MHz, CDCl ₃): 7,07 (s, 2H, Ar-H), 3,70 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3,64 (s, 3H, OCH ₃), 2,59 (q, 2H, CH ₂ -Ar), 0,16 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃)
VII-4	Me	Me	Et	-CH ₂ SiMe ₃	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,68 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3,66 (s, 3H, OCH ₃), 2,62 (q, 2H, CH ₂ -Ar), 0,16 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃)
VII-5	Me	Me	Me	-CH ₂ SiMe ₃	aceite
VII-6	Me	Me	Et	Me	RMN de ¹ H (300 MHz, CDCl ₃): 3,66 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3,64 (s, 3H, OCH ₃), 2,01 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
VII-7	Me	Et	Et	Me	aceite
VII-8	Me	Me	Me	Me	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,68 (s, 3H, OCH ₃), 3,67 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 2,03 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
VII-9	Me	Me	Cl	Me	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,81 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3,67 (s, 3H, OCH ₃), 2,03 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
VII-10	Me	Me	Et	-CH ₂ -C-(OH)(CH ₃) ₂	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,78 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3,75 (s, 3H, OCH ₃), 1,63 (s, 6H, (CH ₃) ₂)
VII-11	Me	Me	Cl	-CH ₂ -C-(OH)(CH ₃) ₂	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,85 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3,68 (s, 3H, OCH ₃), 1,60 (s, 6H, (CH ₃) ₂)
VII-12	Me	Me	Me	-CH ₂ -C-(OH)(CH ₃) ₂	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 3,67 (s, 5H, OCH ₃ y CH ₂ -Ar), 1,60 (s, 6H, (CH ₃) ₂)
VII-13	H	Et	Et	Me	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 7,12 (s, 2H, Ar-H), 3,72 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 2,62 (q, 2H, CH ₂ -Ar), 2,03 (s, 3H, Ar-C≡C-CH ₃)
VII-14	H	Me	Me	Me	RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 7,05 (s, 2H, Ar-H), 3,70 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3,66 (s, 3H, OCH ₃), 2,01 (s, 3H, Ar-C≡C-CH ₃)
VII-15	H	Me	Et	ciclopropilo	RMN de ¹ H (400 MHz, d ₆ -DMSO): 7,03 (s, 2H, Ar-H), 3,60 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 1,51 (s, 1H, CH-c-Pr)
VII-16	H	Me	Me	ciclopropilo	RMN de ¹ H (400 MHz, d ₆ -DMSO): 7,03 (s, 2H, Ar-H), 3,57 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 1,51 (s, 1H, CH-c-Pr)
Datos de RMN de ejemplos seleccionados Procedimiento de lista de picos de RMN					

Los datos RMN de ¹H de los ejemplos seleccionados se enumeran en forma de listas de picos RMN de ¹H. Para cada pico de señal se indica el valor δ en ppm en primer lugar y después la intensidad de la señal en paréntesis. Los pares de números de intensidad de señal de valor δ para los diferentes picos de señales se muestran separados entre sí por punto y coma.

Por lo tanto, la lista de picos de un ejemplo tiene 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 RMN en cm y muestra las relaciones reales de las intensidades de señal. En el caso de las señales anchas, se pueden mostrar varios picos o el centro de la señal y su intensidad relativa en comparación con la señal más intensa del espectro.

Para la calibración del desplazamiento químico de espectros de RMN de ¹H se usan tetrametilsilano y/o el desplazamiento químico del disolvente, en particular en el caso de espectros medidos en DMSO. Por lo tanto, el pico de tetrametilsilano puede aparecer, pero no necesariamente, en listas de picos de RMN.

Las listas de los picos de RMN de ¹H son similares a las expresiones de RMN de ¹H convencionales y por lo general contienen todos los picos que se enumeran en una interpretación RMN clásica.

Además, tal como los listados convencionales de RMN de ¹H estos pueden mostrar señales de disolventes, señales de estereoisómeros de los compuestos objetivo que también son objeto de la invención, y/o picos de impurezas.

En los datos de señales de compuestos en el intervalo delta de disolventes y/o agua, nuestras listas de picos RMN de ¹H muestran los picos de disolventes habituales, por ejemplo picos de DMSO en DMSO-D₆ y el pico de agua, que generalmente presentan una alta intensidad en promedio.

Los picos de estereoisómeros de los compuestos objetivo y/o picos de impurezas tienen normalmente en promedio una intensidad menor que los picos de los compuestos objetivo (por ejemplo con una pureza > 90%).

Dichos estereoisómeros y/o impurezas pueden ser típicos de un proceso de preparación particular. Sus picos pueden por lo tanto ayudar a este respecto a identificar la reproducción de nuestro procedimiento de preparación por medio de las "huellas digitales de subproductos".

- 5 Un experto, que calcula los picos de los compuestos objetivo mediante procedimientos conocidos (MestreC, simulación ACD, pero también con valores esperados evaluados empíricamente) puede, si es necesario, aislar los picos de los compuestos objetivo usando opcionalmente filtros de intensidad adicionales. Este aislamiento sería similar a la recolección de picos en cuestión en la interpretación clásica de RMN de ^1H .

Más detalles sobre las listas de picos de RMN de ^1H pueden encontrarse en Research Disclosure Database (base de datos de investigación de descripción) número 564025.

Ejemplo la-7: RMN de ^1H (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,261(50,0); 7,101(5,5); 7,084(5,2); 6,877(1,5); 6,851(1,5); 3,644(1,0); 3,456(1,0); 3,447(1,8); 3,438(1,1); 3,434(1,7); 3,425(3,2); 3,416(1,9); 3,406(25,1); 3,403(24,7); 3,375(2,7); 3,366(2,6); 3,352(1,8); 3,348(2,8); 3,343(1,7); 3,338(2,3); 3,324(0,4); 3,146(1,8); 2,981(1,5); 2,573(0,3); 2,565(0,3); 2,554(1,0); 2,548(1,6); 2,535(1,8); 2,530(3,7); 2,517(2,9); 2,513(4,8); 2,496(4,6); 2,478(2,9); 2,471(2,1); 2,465(2,3); 2,452(2,0); 2,446(2,1); 2,434(1,2); 2,428(1,2); 2,415(0,6); 2,409(0,6); 2,371(1,3); 2,344(1,0); 2,337(1,5); 2,314(1,3); 2,310(1,1); 2,287(1,0); 2,280(1,4); 2,253(1,0); 2,210(0,4); 2,199(2,1); 2,190(26,5); 2,178(1,5); 2,053(0,7); 2,046(0,8); 2,034(38,2); 2,017(1,0); 2,011(1,4); 2,004(2,0); 1,987(2,9); 1,969(1,2); 1,962(1,3); 1,953(0,5); 1,935(0,5); 1,887(0,4); 1,860(1,6); 1,843(3,0); 1,833(1,4); 1,825(2,1); 1,780(0,3); 1,705(1,3); 1,701(1,3); 1,696(1,4); 1,692(1,3); 1,667(1,2); 1,662(1,2); 1,658(1,2); 1,571(4,1); 1,256(0,9); 1,193(0,8); 1,185(0,3); 1,174(1,5); 1,155(9,0); 1,148(1,1); 1,136(17,5); 1,129(1,6); 1,118(8,0); 1,110(0,7); 1,014(1,2); 1,012(1,2); 0,996(12,7); 0,992(12,1); 0,984(1,7); 0,978(11,7); 0,975(11,7); 0,967(13,4); 0,966(15,7); 0,950(12,3); 0,948(14,3); 0,008(0,9); 0,000(32,2); -0,009(0,9)$
Ejemplo I-1: RMN de ^1H (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,758(0,9); 7,350(0,6); 7,265(50,0); 7,146(15,1); 7,127(0,4); 7,070(0,3); 6,407(1,1); 4,727(1,0); 3,444(2,5); 3,428(6,1); 3,413(3,5); 3,395(1,5); 3,379(0,7); 3,323(0,9); 3,310(36,6); 3,287(6,8); 2,879(7,4); 2,785(6,2); 2,516(0,6); 2,496(1,1); 2,478(1,8); 2,460(4,1); 2,445(4,4); 2,442(4,4); 2,436(1,6); 2,427(4,3); 2,417(1,3); 2,409(2,0); 2,399(0,6); 2,391(0,9); 2,381(0,4); 2,372(0,4); 2,269(0,3); 2,217(0,4); 2,212(0,4); 2,063(0,7); 2,049(28,3); 2,039(1,9); 2,023(0,7); 1,999(0,7); 1,985(1,3); 1,975(1,3); 1,951(1,9); 1,941(2,2); 1,918(1,1); 1,908(1,7); 1,883(1,7); 1,855(1,8); 1,699(1,3); 1,646(0,4); 1,630(0,6); 1,615(0,5); 1,580(2,3); 1,543(4,0); 1,527(4,1); 1,512(2,0); 1,479(0,7); 1,199(0,4); 1,182(0,6); 1,170(0,7); 1,164(0,8); 1,134(2,0); 1,131(1,9); 1,116(2,4); 1,113(2,3); 1,103(15,7); 1,092(2,1); 1,084(32,7); 1,065(14,5); 0,008(0,6); 0,000(28,3); -0,008(0,9)$
Ejemplo la-13: RMN de ^1H (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,264(22,2); 7,141(18,0); 5,298(18,0); 4,031(3,7); 4,013(12,5); 3,995(12,6); 3,977(3,8); 3,424(2,9); 3,409(6,7); 3,394(3,1); 3,306(50,0); 2,589(0,5); 2,570(1,6); 2,551(3,2); 2,532(5,5); 2,521(1,9); 2,513(5,3); 2,502(5,2); 2,495(2,0); 2,484(5,6); 2,465(3,1); 2,446(1,6); 2,427(0,5); 2,049(34,9); 2,036(0,4); 1,931(0,9); 1,921(1,6); 1,894(4,7); 1,863(3,3); 1,682(2,7); 1,651(4,7); 1,521(2,8); 1,509(4,8); 1,499(2,9); 1,197(0,7); 1,190(0,9); 1,177(20,5); 1,165(2,9); 1,158(44,3); 1,146(2,1); 1,139(20,3); 1,133(15,1); 1,124(1,3); 1,115(27,9); 1,106(1,1); 1,097(13,0); 1,083(0,4); 1,038(0,6); 0,901(1,1); 0,882(0,5); 0,008(0,4); 0,000(13,6); -0,009(0,4)$
Ejemplo la-5: RMN de ^1H (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,266(0,4); 7,265(0,6); 7,262(45,3); 7,258(0,9); 7,256(0,5); 7,255(0,4); 7,126(13,8); 6,711(1,4); 5,299(2,1); 3,444(2,8); 3,429(6,6); 3,414(3,2); 3,326(50,0); 2,587(0,4); 2,568(1,4); 2,549(2,7); 2,534(1,6); 2,531(4,7); 2,517(4,3); 2,512(4,6); 2,500(7,0); 2,493(1,9); 2,482(4,3); 2,480(4,9); 2,465(1,5); 2,461(2,7); 2,447(0,3); 2,442(2,1,4); 2,424(0,5); 2,046(29,5); 1,919(1,6); 1,887(1,7); 1,838(0,9); 1,828(0,7); 1,804(2,3); 1,795(1,9); 1,771(1,6); 1,761(1,3); 1,691(2,5); 1,659(1,5); 1,594(16,1); 1,592(14,8); 1,554(0,6); 1,539(2,6); 1,524(3,9); 1,510(2,4); 1,498(0,9); 1,486(0,8); 1,460(0,4); 1,181(0,5); 1,169(17,2); 1,163(2,1); 1,150(38,2); 1,137(2,4); 1,131(17,5); 1,120(0,8); 1,110(1,1); 1,103(1,2); 1,077(0,5); 1,038(0,9); 1,025(0,4); 1,010(0,4); 0,999(0,6); 0,993(0,5); 0,978(45,5); 0,961(45,0); 0,901(0,5); 0,008(0,7); 0,000(24,5); -0,009(0,7)$
Ejemplo I-9: RMN de ^1H (MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,713(0,9); 7,069(0,5); 7,057(0,6); 3,339(0,4); 3,315(50,0); 3,251(4,2); 3,246(0,7); 2,510(6,2); 2,505(13,7); 2,500(19,3); 2,496(13,6); 2,491(6,2); 2,385(0,5); 2,367(0,5); 2,029(3,6); 1,025(0,5); 1,022(0,5); 1,007(1,0); 1,003(1,0); 0,988(0,5); 0,984(0,5)$
Ejemplo la-8: RMN de ^1H (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,270(0,3); 7,269(0,4); 7,269(0,4); 7,268(0,5); 7,267(0,7); 7,266(1,0); 7,263(50,0); 7,258(0,5); 7,127(4,7); 7,103(4,7); 6,999(0,3); 6,583(2,2); 4,131(0,5); 4,113(0,5); 4,037(2,6); 4,028(0,3); 4,019(8,7); 4,001(9,3); 3,983(3,1); 3,403(0,7); 3,401(1,0); 3,393(0,7); 3,385(0,7); 3,377(0,9); 3,370(2,3); 3,362(2,3); 3,354(2,7); 3,348(29,4); 3,342(30,6); 3,334(2,5); 3,328(2,9); 3,322(0,9); 3,311(0,7); 3,306(0,7); 2,548(0,5); 2,537(0,8); 2,529(1,0); 2,518(1,6); 2,511(1,8); 2,499(2,4); 2,492(2,1); 2,481(2,2); 2,475(2,2); 2,465(1,6); 2,456(1,8); 2,446(1,4); 2,438(0,9); 2,428(0,8); 2,419(0,5); 2,409(0,4); 2,303(0,5); 2,284(0,6); 2,279(0,7); 2,270(0,6); 2,260(0,7); 2,251(0,8); 2,245(1,0); 2,239(0,6); 2,227(0,9); 2,220(0,7); 2,211(0,8); 2,205(0,9); 2,191(12,4); 2,182(13,6); 2,054(0,9); 2,046(3,5); 2,041(35,7); 2,021(0,9); 2,013(1,3); 2,008(0,5); 2,001(1,4); 1,993(0,7); 1,980(1,3); 1,956(2,3); 1,933(3,4); 1,926(2,4); 1,917(1,2); 1,901(1,8); 1,893(0,5); 1,867(0,6); 1,862(0,9); 1,849(1,1); 1,829(1,5); 1,816(0,9); 1,796(0,6); 1,677(0,4); 1,663(0,7); 1,658(0,5); 1,652(0,5); 1,644(0,9); 1,639(0,8); 1,631(1,0); 1,625(0,8); 1,620(1,2); 1,608(13,3); 1,588(0,6); 1,278(0,7); 1,260(1,5); 1,242(0,7); 1,163(5,8); 1,157(5,3); 1,144(13,0); 1,139(11,5); 1,126(13,3); 1,120(5,4); 1,109(22,0); 1,091(10,3); 0,008(0,8); 0,000(27,5); -0,009(0,7)$

(continuación)

Ejemplo Ia-9: RMN de ^1H (MHz, CDCl_3): δ= 7,270(0,3);7,269(0,4);7,2684(0,4);7,2676(0,5);7,267(0,7);7,266(1,0); 7,263(50,0);7,259(1,5);7,258(0,5);7,257(0,3);7,125(3,8);7,101(3,8);6,999(0,3);6,920(1,3);6,909(1,3);4,131(0,5);4,113(0,5);4,035(1,7);4,021(1,1);4,017(5,5);4,015(3,5);4,003(1,2);3,999(5,6);3,985(0,5);3,982(1,8);3,461(0,8);3,458(0,9);3,453(0,9);3,449(0,8);3,438(1,4);3,435(1,5);3,430(1,5);3,427(1,4);3,410(23,2);3,408(23,1); 3,381(2,1);3,373(2,2);3,355(3,8);3,349(3,7);2,555(0,7);2,537(1,3);2,518(2,3);2,499(2,5);2,479(1,9);2,474(1,4);2,460(1,2);2,455(1,3);2,449(1,2);2,442(0,7);2,436(0,8);2,422(0,9);2,416(1,4);2,406(1,1);2,388(0,7);2,378(0,7);2,372(1,1);2,344(0,7);2,218(0,3);2,196(19,0);2,182(1,3);2,139(0,6);2,118(0,9);2,103(0,4);2,094(0,8);2,073(1,0);2,058(0,7);2,046(3,6);2,039(29,0);2,016(0,6);2,008(1,0);2,002(0,8);1,987(0,4);1,981(0,5);1,963(0,3); 1,940(0,4);1,877(1,0);1,859(1,0);1,847(1,9);1,829(1,8);1,812(0,7);1,713(0,5);1,706(0,9);1,701(1,0);1,679(0,6);1,673(0,9);1,666(0,9);1,585(12,2);1,321(0,6);1,303(1,3);1,290(1,5);1,286(1,6);1,278(2,4);1,264(5,9);1,260(6,0);1,242(1,5);1,174(0,3);1,164(7,9);1,158(1,0);1,145(17,2);1,139(2,0);1,132(6,1);1,130(6,7);1,126(8,2);1,120(1,2);1,114(12,2);1,112(12,7);1,096(5,7);1,094(5,8);0,899(3,4);0,882(12,6);0,864(4,7);0,008(0,8);0,000(28,7);-0,008(0,8)
Ejemplo I-10: RMN de ^1H(MHz, d_6-DMSO): δ= 10,693(0,5);7,068(0,5);7,057(0,5);3,326(50,0);3,295(0,4);3,283(0,4); 3,278(0,4);3,246(4,0);2,510(4,1);2,505(9,0);2,501(12,7);2,496(9,0);2,491(4,1);2,370(0,3);2,035(1,3);2,029(3,5); 1,024(0,4);1,020(0,4);1,005(1,0);1,001(0,9);0,986(0,4);0,983(0,4)
Ejemplo I-12: RMN de ^1H(MHz, d_6-DMSO): δ= 10,728(1,0);8,135(1,3);7,736(0,9);7,411(1,5);7,046(6,0);7,029(6,0); 4,175(0,4);4,157(1,1);4,140(1,1);4,122(0,4);3,465(15,7);3,422(0,7);3,359(1,0);3,342(1,4);3,336(3,5);3,320(4,2); 3,305(3,4);3,293(0,7);3,282(1,3);3,263(0,9);3,249(39,5);3,244(7,7);3,125(0,5);2,835(0,5);2,523(0,7);2,510(16,7);2,505(36,2);2,501(50,0);2,496(35,7);2,492(16,2);2,395(1,9);2,375(11,0);2,358(5,9);2,339(2,6);2,323(0,7);2,224(1,0);2,212(1,0);2,201(0,9);2,190(1,6);2,178(1,2);2,167(0,8);2,155(0,8);2,090(0,6);2,074(0,5);2,064(0,6);2,054(0,7);2,046(0,8);2,023(21,6);2,006(1,6);1,995(0,7); 1,987(0,7);1,978(0,6);1,910(0,7);1,897(0,9);1,892(1,0);1,880(1,1);1,867(1,1);1,862(1,1);1,849(0,5);1,801(0,3);1,654(1,0);1,637(1,1);1,623(0,9);1,588(0,8);1,558(1,7);1,545(2,3);1,537(2,7);1,533(1,8);1,524(3,6);1,516(1,7);1,512(2,3);1,504(2,1);1,491(1,9);1,470(1,1);1,455(1,0);1,437(0,9);1,262(1,2);1,245(2,4);1,227(1,1);1,059(0,4);1,016(4,9);1,013(5,1);0,998(10,3);0,994(10,5);0,979(4,8);0,975(4,7);0,896(1,8);0,885(4,7);0,879(6,0);0,870(2,7);0,865(4,8);0,858(5,5);0,849(2,2);0,833(0,3);0,725(2,2);0,716(6,0);0,713(3,5);0,710(5,3);0,704(5,8);0,697(5,5);0,687(1,6);0,008(0,4);0,000(15,1);-0,009(0,5)
Ejemplo Ia-12: RMN de ^1H(MHz, CDCl_3): δ= 7,263(50,0);7,112(6,7);7,090(6,5);6,981(0,3);6,518(2,7);4,033(3,0);4,015(9,5);3,998(9,8);3,980(3,2);3,420(0,3);3,400(5,5);3,392(0,8);3,383(0,8);3,375(1,4);3,368(2,9);3,360(2,6);3,347(25,6);3,341(26,0);3,333(2,8);3,327(3,1);3,321(0,9);3,310(0,8);3,304(0,7);2,537(0,9);2,526(1,1);2,518(1,7);2,508(2,1);2,500(2,5);2,489(3,0);2,482(2,7);2,470(2,8);2,464(2,3);2,454(2,1);2,445(1,9);2,436(1,8);2,427(1,2);2,417(1,0);2,408(0,8);2,398(0,7);2,380(0,3);2,299(0,5);2,279(0,7);2,275(0,7); 2,265(0,7);2,256(0,9);2,246(0,9);2,240(1,2);2,223(1,1);2,215(0,9);2,206(0,9);2,201(0,9);2,180(15,1);2,170(14,7);2,156(0,7);2,111(0,3);2,066(0,3);2,050(0,7);2,030(1,6);2,017(1,0);2,009(1,6);1,997(1,8);1,976(1,6);1,951(2,7);1,928(4,3);1,921(2,8);1,912(1,5);1,896(2,0);1,888(0,5);1,857(1,2);1,844(1,6);1,823(2,0);1,810(1,1);1,790(0,8);1,675(0,5);1,661(0,9);1,643(1,1);1,638(0,9);1,629(1,1);1,618(1,2);1,605(1,2);1,591(7,3);1,471(0,8);1,458(1,7);1,451(1,8);1,446(1,1);1,438(2,9);1,425(1,9);1,417(1,9);1,405(1,0);1,254(0,6); 1,156(6,3);1,150(5,4);1,137(14,3);1,132(20,5);1,115(24,6);1,097(10,8);0,881(1,7);0,875(1,4);0,868(3,6);0,861(6,1);0,854(3,7);0,847(3,7);0,841(6,0);0,833(3,1);0,827(1,5);0,821(1,2);0,809(3,1);0,800(6,1);0,795(5,9);0,787(6,0);0,782(5,1);0,773(1,1);0,769(1,3);0,008(0,7);0,000(25,7);-0,008(0,8)
Ejemplo I-11: RMN de ^1H(MHz, d_6-DMSO): δ= 10,699(2,1);7,918(1,5);7,046(6,7);7,029(7,0);3,398(23,7);3,336(0,8); 3,316(1,0);3,305(0,8);3,292(3,2);3,280(4,1);3,276(3,7);3,263(3,9);3,258(1,8);3,248(9,0);3,244(42,4);2,533(0,4); 2,523(0,7);2,509(16,9);2,505(36,1);2,501(50,0);2,496(36,3);2,492(17,2);2,452(0,6);2,397(1,4);2,379(3,9);2,361(4,1);2,339(1,6);2,327(0,5);2,188(0,3);2,146(0,4);2,136(0,5);2,122(0,7);2,114(1,1);2,103(1,1);2,093(1,2);2,084(1,0);2,073(0,8);2,061(0,8);2,026(15,4);2,022(16,9);1,980(0,5);1,960(1,1); 1,949(0,7);1,940(1,2);1,929(1,3);1,909(1,2);1,890(0,5);1,831(1,0);1,825(0,9);1,799(2,1);1,793(1,3);1,773(1,3);1,767(1,1);1,653(1,0);1,636(1,6);1,620(1,5);1,602(1,7);1,588(1,3);1,569(1,3);1,558(1,7);1,545(2,4);1,537(2,3);1,533(1,6);1,524(3,7);1,516(1,2);1,512(2,1);1,504(2,2);1,491(1,4);1,482(0,9);1,476(0,9);1,469(1,2);1,457(1,2);1,446(1,1);1,438(0,8);1,415(0,4);1,016(5,6);1,012(5,3);0,997(11,8);0,993(11,0);0,978(5,5);0,974(4,9); 0,896(2,0);0,886(5,2);0,879(6,6);0,870(2,9);0,865(5,2);0,858(5,9);0,849(2,3);0,833(0,4);0,813(0,3);0,726(2,4);0,717(6,5);0,710(5,8);0,704(6,2);0,698(5,9);0,687(1,8);0,008(0,6);0,000(19,1);-0,008(0,6)
Ejemplo Ia-11: RMN de ^1H(MHz, CDCl_3): δ= 7,969(1,5);7,283(2,0);7,272(0,3);7,271(0,4); 7,270(0,5);7,269(0,7);7,267(5,3);7,266(4,9);7,264(48,0);7,263(50,0);7,2585(1,0);7,2576(0,7);7,257(0,6);7,256(0,4);7,254(0,3);7,111(8,0);7,089(8,2);6,920(2,7);6,907(2,7);6,231(0,7);4,246(0,4);4,229(1,3);4,211(1,3);4,193(0,5);4,031(3,1);4,014(9,8);3,996(10,1); 3,978(3,4);3,639(0,4);3,454(1,5);3,450(1,7);3,432(2,8);3,427(2,7);3,407(43,9);3,379(4,0);3,370(4,2);3,354(5,4);3,353(5,4);3,348(5,7);3,142(0,7);2,980(0,6);2,565(0,4);2,546(1,4);2,527(2,8);2,509(4,8);2,490(5,2);2,470(3,6);2,464(2,6);2,451(2,5);2,445(4,0);2,433(1,7);2,423(8,3);2,422(8,5);2,411(2,6);2,401(2,0);2,383(1,3);2,373(1,2);2,367(1,9);2,340(1,3);2,232(0,4);2,212(0,5);2,185(34,6);2,171(2,9);2,134(1,2);2,113(1,6);2,097(0,7); 2,089(1,4);2,068(1,9);2,052(1,0);2,027(2,1);2,005(1,5);1,999(1,5);1,985(0,9);1,979(0,9);1,957(0,7);1,934(0,8);1,901(0,5);1,891(0,5);1,873(1,7);1,855(1,9);1,843(3,9);1,825(3,6);1,808(1,4);1,696(2,0);1,665(1,9);

ES 2 730 523 T3

(continuación)

1,586(15,8);1,471 (0,9);1,458(1,9);1,450(2,0);1,445 (1,2);1,437(3,4);1,425(2,2);1,417(2,2);1,404(1,2);1,341(1,4);1,323(2,7);1,305(1,3);1,25 9(0,3);1,186(0,4);1,158(11,7);1,139(30,8);1,119(33,8);1,101(11,5);1,083(0,4);0,878 (1, 5);0,872(1,4);0,865(4,1);0,859(7,3);0,852(3,6);0,844(4,6);0,839(6,5);0,830(3,2);0,826(1,7);0,818(1,3);0,807 (3,3);0,799(8,3);0,794(6,8);0,787(7,5);0,781(5,3);0,771(1,4);0,76 8(1,5);0,008(0,7);0,001(25,5);0,000(27,0);- 0,007(0,8)
Ejemplo Ia-1: RMN de ¹ H(MHz, CDCl ₃): δ= 7,269(0,3);7,2684(0,3);7,2676(0,4);7,267(0,6) ;7,266(0,8);7,262(50,0); 7,109(4,9);7,087(4,8);6,491(2,1);4,025(2,8);4,007(9,1);3,989(9 ,2);3,972(2,9);3,381 (0,6);3,350(45,3);3,332(9,5); 3,230(0,5);3,214(0,5);2,542(0,8);2,52 3(1,4);2,505(2,3);2,485(2,7);2,466(2,7);2,446(2,5);2,428(1,5);2,409(0,8); 2,186(22,5);2, 159(0,4);2,060(0,8);2,039(1,5);2,019(2,1);1,999(1,1);1,904(1,1);1,781(0,8);1,770(0,7); 1,757(1,7); 1,747(2,0);1,736(2,1);1,725(2,1);1,719(1,9);1,708(1,4);1,692(1,0);1,678(1,2);1,660(3,4);1,634(2,9);1,616(1,2); 1,575(9,9);1,470(0,7);1,458(1,4);1,450(1,5);1,445(0, 9);1,437(2,4);1,431(0,8);1,424(1,5);1,417(1,6);1,404(0,9); 1,254(1,4);1,187(0,3);1,158(8,1);1,139(17,2);1,119(13,9);1,101(19,6);1,083(9,2);0,881(1,5);0,875(1,2);0,868 (2,9);0,861(4,9);0,854(2,8);0,847(3,1);0,841(4,8);0,833(2,5);0,827(1,2);0,820(1,0);0,808(2,6); 0,800(4,6);0,795 (4,5);0,788(4,7);0,782(4,1);0,773(0,9);0,769(1,1);0,008(0,9);0,004(0,3);0,000(32,8);-0,005(0,8);-0,0056(0,6);- 0,0065(0,5);-0,008(1,1)
Ejemplo I-7: RMN de ¹ H(MHz, CDCl ₃): δ= 8,015(0,6);7,520(0,3);7,372(2,6);7,261(50,0);7, 190(0,5);7,110(5,1);7,095 (5,2);7,033(0,3);6,296(1,3);3,887(0,9);3,670(0,5);3,623(0,4); 3,343(31,5);3,331(7,2);3,326(2,4);3,309(0,3);3,249 (6,3);3,233(6,6);3, 192(0,5);3, 115(0, 4);2,931(0,3);2,883(19,6);2,845(1,6);2,790(17,4);2,758(0,6);2,649(0,4); 2,630(0,4);2,49 3(0,4);2,475(1,0);2,463(1,1);2,457(2,4);2,445(2,7);2,438(2,6);2,426(2,8);2,419(1,1);2,4 08(1,2); 2,397(0,3);2,390(0,4);2,301(0,4);2,288(0,9);2,226(0,4);2,167(0,6);2,157(0,4);2, 129(0,4);2,107(21,4);2,035(0,5); 1,982(1,4);1,966(1,4);1,938(2,6);1,923(2,3);1,896(2,0) ;1,773(0,5);1,735(0,8);1,724(0,7);1,652(0,8);1,644(1,0); 1,636(0,9);1,614(2,7);1,587(1, 9);1,468(0,8);1,455(1,6);1,449(3,1);1,443(1,2);1,435(2,9);1,428(1,1);1,422(1,8); 1,414(1,8);1,402(0,9);1,255(0,9);1,237(0,3);1,225(0,4);1,210(0,5);1,193(1,1);1,182(2,3);1,17 4(1,2);1,153(2,0); 1,122(1,7);1,109(1,0);1,098(8,4);1,090(1,8);1,079(17,4);1,060(7,8);0, 887(1,3);0,874(3,1);0,868(4,9);0,859(3,4); 0,854(3,4);0,847(4,2);0,839(2,5);0,821(1,0); 0,805(1,1);0,800(2,4);0,791(4,7);0,786(4,5);0,779(4,9);0,773(4,5); 0,768(1,7);0,760(1,2);0,008(0,7);0,000(29,2);-0,008(1,0)
Ejemplo Ia-6: RMN de ¹ H(MHz, CDCl ₃): δ= 7,261(50,0);7,104(7,2);7,086(7,4);6,630(2,5); 3,398(1,2);3,395(1,3); 3,373(0,8);3,357(1,1);3,350(3,2);3,340(37,2);3,330(38,8);3,321(4,1);3,315(5,2);3,298(0,9);3,291(0,4);2,561 (1,6);2,548(0,9);2,543(4,2);2,537(1,3);2,526(6,1);2,518(2,3);2,508(5,7);2,500(3,2);2,491(4,5);2,481(3,1);2,471 (2,8);2,460(2,6);2,4 52(2,4);2,441(2,2);2,433(1,4);2,423(1,3);2,415(0,8);2,404(0,7);2,227(0,7);2,207(1,1);2, 204 (1,1);2,187(20,0);2,179(19,1);2,151(1,8);2,142(0,8);2,132(1,0);2,122(1,2);2,099(1, 1);2,036(48,2);2,020(1,9); 2,001(1,5);1,987(1,9);1,967(1,7);1,947(1,3);1,930(2,4);1,920 (3,6);1,914(2,5);1,896(3,5);1,887(0,7);1,864(2,5); 1,847(1,1);1,839(2,8);1,830(2,4);1,82 0(1,3);1,815(1,6);1,805(1,7);1,797(1,1);1,782(0,7);1,651(0,5);1,638(0,5); 1,628(1,1);1,6 15(1,1);1,610(1,1);1,605(1,1);1,590(5,4);1,577(1,1);1,564(0,8);1,554(0,5);1,541(0,4);1, 258(0,8); 1,244(0,3);1,154(7,0);1,148(7,2);1,135(15,4);1,129(15,5);1,116(6,9);1,110(6, 8);1,012(17,4);1,010(19,4);0,995 (17,9);0,992(19,8);0,987(16,8);0,982(16,6);0,970(15, 6);0,964(16,4);0,948(0,8);0,008(0,8);0,000(33,3);-0,002 (12,6);-0,008(0,9)
Ejemplo Ia-16: RMN de ¹ H(MHz, CDCl ₃): δ= 7,267(0,3);7,2666(0,5);7,262(37,0);7,256(0, 4);7,212(2,5);7,174(7,3); 7,149(7,2);7,068(0,7);7,016(0,4);4,054(0,4);4,037(0,7);4,021(0,4);3,615(0,6);3,388(2,7);3,370(2,8);3,352(14,9); 3,327(1,9);3,315(50,0);3,220(9,3);3, 205(9,5);2,859(1,1);2,777(0,6);2,598(0,3);2,579(1,0);2,561(2,1);2,542(3,7); 2,530(1,3); 2,523(3,6);2,511(3,6);2,504(1,4);2,493(3,8);2,474(2,2);2,462(0,4);2,455(1,3);2,440(43, 2);2,422 (12,1);2,378(0,3);2,323(0,3);2,263(0,3);2,241(0,6);2,222(34,1);2,115(0,4);2,10 1(0,5);2,088(0,7);2,063(2,3); 2,044(48,1);2,022(1,2);2,009(1,3);1,999(1,9);1,976(2,7);1, 965(5,5);1,951(2,9);1,940(4,0);1,929(3,1);1,915(3,0); 1,878(0,6);1,867(0,5);1,830(0,6);1,818(0,6);1,748(0,6);1,737(0,8);1,706(2,3);1,700(2,3);1,690(2,0);1,673(3,6); 1,652(1,8);1,644(2,1);1,622(2,1);1,588(0,7);1,570(0,6);1,555(0,5);1,448(0,3);1,430(0,3);1,252(1, 0);1,240(0,9); 1,207(2,2);1,191(13,5);1,172(29,8);1,153(12,9);1,089(0,4);1,076(0,4);1,0 70(1,0);1,051(1,0);1,032(0,4);0,983 (0,8);0,965(1,5);0,946(0,6);0,008(0,6);0,000(22,0);-0,008(0,6)
Ejemplo Ia-10: RMN de ¹ H(MHz, CDCl ₃): δ= 7,262(50,0);7,205(1,0);7,070(18,7);6,916(3, 0);6,371(1,5);4,055(0,6); 4,051(0,7);4,037(0,6);4,033(0,9);4,029(2,2);4,026(3,5);4,011(6,9);4,008(10,9);3,994(7,0);3,990(11,0);3,976 (2,3);3,972(3,6);3,450(1,7);3,442(1,8);3, 428(3,3);3,419(3,1);3,406(4,0);3,402(43,0);3,389(1,0);3,378(3,4);3,370 (3,8);3,367(3,0) ;3,356(2,5);3,345(28,5);3,333(2,6);3,327(0,9);3,310(0,8);2,529(0,6);2,511(1,4);2,501(1 ,1); 2,491(1,6);2,485(1,1);2,472(1,3);2,455(0,4);2,423(2,7);2,395(1,7);2,389(2,9);2,362(1,8);2,285(0,6);2,266(0,8); 2,261(0,8);2,252(0,7);2,242(0,8);2,233(1,1);2,228(0,9);2,20 9(0,9);2,193(3,2);2,184(1,7);2,170(28,2);2,166 (41,9);2,157(16,1);2,129(0,5);2,112(1,9) ;2,091(2,5);2,070(0,6);2,051(1,8);2,029(1,8);2,018(1,4);2,009(1,7); 2,001(2,0);1,990(0, 6);1,979(1,3);1,957(0,5);1,939(4,2);1,917(3,7);1,883(0,6);1,866(1,5);1,855(1,4);1,842(3,2); 1,836(2,8);1,830(1,5);1,821(3,8);1,801(1,5);1,789(0,5);1,702(1,3);1,698(1,4);1,69 4(1,4);1,676(0,6);1,669(1,3); 1,664(1,6);1,644(0,7);1,634(0,6);1,625(0,5);1,620(0,7);1,6 11(0,5);1,606(0,4);1,601(0,5);1,587(10,7);1,460(1,0); 1,447(2,0);1,439(2,1);1,434(1,3); 1,426(3,7);1,420(1,2);1,414(2,2);1,406(2,4);1,393(1,2);1,264(0,8);1,154(0,8); 1,134(12, 9);1,116(24,5);1,114(16,6);1,098(11,4);1,096(8,0);0,899(0,4);0,882(1,4);0,874(1,0);0,8 71(1,5);0,862 (2,4);0,853(5,5);0,847(2,6);0,844(3,5);0,841(2,4);0,837(4,0);0,834(4,0);0, 831(5,0);0,827(2,1);0,823(2,7);0,813

(continuación)

(1,5);0,810(1,0);0,794(3,6);0,786(6,2);0,781(5,7); 0,774(7,1);0,768(5,2);0,760(1,2);0,755(1,3);0,008(0,7);0,000(29,1);-0,008(0,9)
Ejemplo I-14: RMN de ¹ H(MHz, d ₆ -DMSO): δ= 10,713(0,6);7,898(0,3);7,713(0,6);7,267(0,6);7,249(2,4);7,230(1,7); 7,181(1,8);7,163(1,5);7,142(0,8);7,029(12,1);3,423(8,7);3,361(0,6);3,338(2,1);3,324(2,4);3,321(2,3);3,307(2,1); 3,293(1,4);3,282(1,5);3,276(1,3);3,265(1,3);3,250(25,1);3,245(15,9);2,544(0,3);2,509(15,6);2,504(35,2);2,499(50,0);2,495(35,5);2,490(16,0);2,377(0,5);2,358(0,7);2,335(0,6);2,299(7,3);2,226(1,0);2,202(0,9);2,192(1,4);2,168(0,9);2,123(0,5);2,095(0,6);2,071(2,4);2,037(28,1);2,016(1,1);2,005(0,7); 1,988(0,8);1,963(0,4);1,911(0,7);1,882(0,7);1,833(0,6);1,801(0,8);1,775(0,6);1,651(1,0);1,635(0,7);1,619(0,9);1,593(0,5);1,564(0,8);1,552(1,1);1,539(2,0);1,531(1,6);1,527(1,0);1,519(3,1);1,511(1,1);1,506(1,7);1,498(1,8);1,486(1,3);1,472(1,1);1,457(0,9);1,439(0,8);0,895(1,4);0,884(3,7);0,878(4,9);0,868(2,0);0,864(3,8);0,857(4,3);0,848(1,7);0,718(1,7);0,709(4,8);0,702(4,2);0,697(4,6);0,690(4,3);0,680(1,2);0,008(0,7);0,000(27,3);-0,009(0,8)
Ejemplo I-8: RMN de ¹ H(MHz, d ₆ -DMSO): δ= 10,635(5,0);10,594(1,4);8,044(2,8);7,948(0,7);7,268(0,7);7,249(2,0); 7,230(1,8);7,181(2,0);7,163(1,6);7,142(0,9);7, 124(0,3);7,026(13,8);6,979(0,3);3,362(1,3);3,343(1,6);3,320(49,2);3,259(8,3);3,235(28,7);3,165(4,9);3,149(5,1);2,509(16,1);2,504(35,7);2,500(50,0);2,495(35,5);2,490(16,1);2,299(7,7);2,280(0,6);2,210(0,7);2,076(2,5);2,044(42,1);1,898(1,3);1,874(2,0);1,840(1,2);1,716(1,5);1,686(1,7);1,551(1,4);1,539(2,0);1,530(2,1);1,526(1,5);1,518(3,4);1,506(1,9);1,498(1,8);1,485(1,0);1,396(2,0);1,358(2,3);1,324(1,8);1,294(1,6);1,261(0,5);0,894(1,6);0,883(4,0);0,877(5,2);0,868(2,4);0,863(4,2);0,856(4,6);0,847(1,9);0,718(1,9);0,709(5,2);0,703(4, 6);0,697(5,0);0,690(4,7);0,680(1,5);0,008(0,5);0,000(14,6);-0,009(0,4)
Ejemplo Ia-2: RMN de ¹ H(MHz, CDCl ₃): δ= 7,261(37,4);7,206(0,8);7,070(14,2);6,859(2,2); 4,131(0,6);4,113(0,6);4,050(0,6);4,032(0,7);4,024(3,2);4,007(9,8);3,989(10,0);3,971(3, 2);3,693(0,6);3,350(2,3);3,333(38,7);3,303(0,4);3,300(0,4);3,232(8,1);3,217(8,2);2,358(0,3);2,324(0,3);2,298(0,4);2,195(3,2);2,167(50,0);2,044(2,9);2,005(0,4);1,948(2,1);1,926(3,3);1,913(2,6);1,901(4,1);1,890(2,1);1,867(2,0);1,857(1,5);1,704(3,4);1,667(2,8);1,650(1,0);1,642(0,9);1,628(0,7);1,587(10,7);1,460(0,7);1,447(1,4);1,439(1,5);1,435(0, 9);1,426(2,6);1,420(0,8);1,414(1,5);1,406(1,6);1,393(0,9);1,277(1,1);1,259(2,0);1,241(1,3);1,237(1,0);1,204(2,3);1,195(1,7);1,173(2,0);1,165(1,6);1,152(0,9);1,132(10,7);1,114(21,5);1,101(1,7);1,096(9,9);1,084(0,6);0,899(0,5);0,882(1,5);0,874(1,5);0,867(1,6);0,861(3,3);0,855(5,1);0,847(3,4);0,841(3,2);0,834(4,1);0,826(2,5);0,814(1,1);0,794(3,2);0,786(5,0);0,781(4,6);0,774(5,4);0,768(4,5);0,761(1,1);0,755(1,2);0,008(0,7);0,0004(19,8);-0,0002(22,6);-0,009(0,7)
Ejemplo I-13: RMN de ¹ H(MHz, d ₆ -DMSO): δ= 10,689(0,9);7,897(0,6);7,030(3,7);3,326(50,0);3,293(0,8);3,282(0,8); 3,276(1,0);3,265(0,8);3,250(2,5);3,245(9,6);2,509(12,0);2,505(26,9);2,500(38,0);2,496(26,8);2,491(12,0);2,072(0,6);2,041(5,9);2,036(6,6);1,831(0,3);1,799(0,5);1,774(0,4);1,651(0,3);1,635(0,3);1,601(0,3);1,540(0,5);1,532(0,4);1,519(0,9);1,507(0,5);1,499(0,5);1,486(0,4);0,895(0,4);0,885(1,1);0,878(1,5);0,869(0,6);0,864(1,2);0,858(1,3);0,848(0,5);0,719(0,6);0,709(1,5);0,703(1,3);0,697(1,4);0,690(1,3);0,680(0,4);0,000(5,2)

C. Ejemplos de formulación

- a) Se obtiene un polvo mezclando 10 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o sus sales y 90 partes en peso de talco como sustancia inerte y triturando en un molino de martillo.
- 5 b) Se obtiene un polvo humectable fácilmente dispersable en agua mezclando 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o sus sales, 64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como sustancia inerte, 10 partes en peso de lignosulfonato de potasio y 1 parte en peso de oleoilmetilaurinato de sodio como agente humectante y dispersantes y se muele en un molino de púas.
- 10 c) Se obtiene un concentrado de dispersión fácilmente dispersable en agua mezclando 20 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o sus sales con 6 partes en peso de alquilfenolpoliglicol éter (®Triton X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicol éter (8 OE) y 71 partes en peso de aceite mineral parafrínico (intervalo de ebullición por ejemplo aproximadamente 255 hasta más de 277 °C) y se muele en molino de bolas hasta lograr una finura por debajo de 5 micras.
- 15 d) Se obtiene un concentrado emulsionable de 15 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o sus sales, 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de nonilfenol oxetilado como emulsionante.
- e) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando 75 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o sus sales, 10 partes en peso de lignosulfonato de calcio, 20 5 partes en peso de laurilsulfato de sodio, 3 partes en peso de poli(alcohol vinílico) y 7 partes en peso de caolín moliendo en un molino de púas y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante aplicación de agua como líquido de granulación.

f) También se obtiene un granulado dispersable en agua, homogenizando y triturando

25 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I) y/o sus sales,

5 partes en peso de 2,2' dinaftilmetano 6,6' disulfonato de sodio

2 partes en peso de oleoilmetilaurinato de sodio,

1 partes en peso de poli(alcohol vinílico),

17 partes en peso de carbonato de calcio y

50 partes en peso de agua

en un molino coloidal, luego moliendo en un molino de perlas y pulverizando y secando la suspensión resultante en una torre de pulverización usando una boquilla de un solo fluido.

10 D. Datos biológicos

1. Acción herbicida y tolerancia en plantas de cultivo en la preemergencia

Las semillas de malezas y plantas de cultivo mono- y dicotiledóneas se colocan en macetas de fibra de madera en suelo arcilloso arenoso y se cubren con tierra. Los compuestos de acuerdo con la invención formulados como polvos mojables (WP) o como concentraciones emulsionables (EC) se aplican entonces como una suspensión o emulsión acuosa con una cantidad de aplicación de 600 a 800 l/ha de agua con la adición del 0,2% de agente humectante a la superficie de la tierra que cubre.

Después del tratamiento las macetas se colocan en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas de prueba. La evaluación visual de los daños en las plantas de prueba se lleva a cabo después de un período de prueba de 3 semanas en comparación con controles no tratados (efecto herbicida en porcentaje (%): 100% efecto = las plantas han muerto, 0 % efecto = como las plantas de control).

Plantas no deseadas / malas hierbas:

ALOMY:	<i>Alopecurus myosuroides</i>	SETVI:	<i>Setaria viridis</i>
AMARE:	<i>Amaranthus retroflexus</i>	AVEFA:	<i>Avena fatua</i>
CYPES:	<i>Cyperus esculentus</i>	ECHCG:	<i>Echinochloa crus-galli</i>
LOLMU:	<i>Lolium multiflorum</i>	STEME:	<i>Stellaria media</i>
VERPE:	<i>Veronica persica</i>	VIOTR:	<i>Viola tricolor</i>
POLCO:	<i>Polygonum convolvulus</i>		

Tabla 5: Eficacia de preemergencia

N.º de Ej.	Dosificación [g/ha]	ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	VIOTR	VERPE
I-1	320	100	80		100	100	100			
	80	80			100	100	100			
I-2	320	100	100	100	100	100	100			100
	80	100	80		100	100	100			
I-5	320	100	100	100	100	100	100			80
	80	100	100		100	100	100			
I-7	320	100			100	100	100			
	80	80			100	100	90			
I-8	320	100			100	100	90			90
	80	90			100	90	80			
I-9	320	100	90		100	100	100			
	80	100			100	80	90			

(continuación)

N.º de Ej.	Dosificación [g/ha]	ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	VOTR	VERPE
I-10	320	100	100		100	100	100			
	80	90	80		100	100	80			
I-11	320	100	80	100	100	100	100			80
	80	100			100	100	90			
I-12	320	100	80		100	100	100			
	80		100		90	100	90			
I-13	320	100			100	90	100			
	80				100		90			
I-14	320	100	80		100	100	90			
	80				100		90			

Tabla 6: Eficacia de preemergencia

N.º de Ej.	Dosificación [g/ha]	ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	VOTR	VERPE
Ia-1	320	100	90		100	100	100			90
	80	90	80		100	100	100			
Ia-2	320	100		100	100	80	100			
	80	80			100		90			
Ia-3	320	100	90		100	100	100			90
	80	90	80		100	100	100			
Ia-4	320	80			100	90	100		100	90
	80				100		100			
Ia-5	320	100	100	100	100	100	100	100		100
	80	100	80	100	100	100	100			
Ia-6	320	100	90		100	100	100			
	80	100	90		100	100	100			
Ia-7	80	100			100	100	100			
Ia-8	320	100	90		100	100	100			
	80	100	90		100	100	80			

(continuación)

N.º de Ej.	Dosificación [g/ha]	ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	VOTR	VERPE
Ia-10	320	100		80	100	100	100			
	80	90			100	80	90			
Ia-11	320	100	80		100	100	100			
	80	100			100	100	100			
Ia-12	320	100	90		100	100	100			
	80	100			100	100	90			
Ia-13	320	100	100		100	100	100			
	80	100	80		100	100	100			
Ia-14	320	100	80	100	100	100	100			
	80	80	80		100	90	100			
Ia-16	320	90			100	90	90			
	80	90			90		90			

Como muestran los resultados de las tablas 5 y 6, los compuestos de acuerdo con la invención tienen un buen efecto herbicida preemergencia contra un amplio espectro de malas hierbas y malezas. A modo de ejemplo los compuestos número I-1, I-2, I-5, I-9, I-10, I-11, I-12, I-14, Ia-1, Ia-2, Ia-3, Ia-5, Ia-6, Ia-8, Ia-9, Ia-10, Ia-11, Ia-12, Ia-13 y Ia-14, con una cantidad de aplicación de 320 g/ha muestran una eficacia de 80 - 100% contra *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* respectivamente. Los compuestos I-7, I-8, I-13, Ia-4 y Ia-16 con una cantidad de aplicación de 320 g/ha en cambio muestran una eficacia del 80 - 100% contra *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis*. Los compuestos de acuerdo con la invención por lo tanto son adecuados para el tratamiento preemergencia para el control del crecimiento de vegetación no deseada.

2. Acción herbicida y tolerancia en plantas de cultivo en la postemergencia

Las semillas de malezas y plantas de cultivo mono- y dicotiledóneas se colocan en macetas de fibra de madera en suelo arcilloso arenoso, se cubren con tierra y se mantienen en un invernadero en buenas condiciones para su crecimiento. Después de 2 a 3 semanas de la siembra se trata a las plantas de prueba en la etapa de una sola hoja. Los compuestos de acuerdo con la invención formulados como polvos mojables (WP) o como concentraciones emulsionables (EC) se aplican entonces como una suspensión o emulsión acuosa con una cantidad de aplicación de 600 a 800 l/ha de agua con la adición de 0,2% de agente humectante en las partes verdes de las plantas. Al cabo de aproximadamente 3 semanas en el invernadero bajo condiciones óptimas de crecimiento, se evalúa visualmente el efecto de las preparaciones en las plantas de prueba y se comparan con los controles no tratados (efecto herbicida en por ciento (%): 100% efecto = las plantas han muerto, 0 % efecto = como las plantas de control).

Tabla 7: Eficacia de postemergencia

N.º de Ej.	Dosificación [g/ha]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI	POLCO	VERPE
I-1	80	90	90	100	90	100		
	20			100	90	90		
I-2	80	100	100	100	100	100		
	20	90	90	100	90	100		
I-5	80	100	100	100	100	100		
	20	90	90	100	90	90		
I-7	80	100	100	100	100	100	80	
	20	90		100	90	100		
I-8	80	100	80	100	90	100		
	20	90		100	90	100		
I-9	80	100	100	100	100	100		
	20	100	90	100	100	100		
I-10	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	90		
I-11	80	100	100	100	100	100		
	20	80	80	100	90	100		
I-12	80	90	80	100	90	100		
	20		80	100		100		
I-13	80	80		90	90	90		
	20			90		90		
I-14	80	80		100	90	90		
	20			90	90	90		

Tabla 8: Eficacia de postemergencia

N.º de Ej.	Dosificación [g/ha]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI	POLCO	VERPE
Ia-1	80	80		100		90		
	20			90				
Ia-2	80			80		80		
Ia-3	80	100		100	100	100		90
	20	90		90		90		
Ia-6	80	100		100	90	100		
	20			100	90			
Ia-7	80	100		100	100	80		
	20			90				
Ia-8	80	100	100	100	100	100		
	20	100		100	100	100		
Ia-9	80	100	90	100	90	100		
	20	100	90	100	90	100		
Ia-10	80	80		90	90	100		
	20			90	80	100		
Ia-11	80	90		100	90	90		
	20			100		80		
Ia-12	80	90	100	100	100	100		
	20	90	100	100	90	100		
Ia-13	80			100		80		
	20			80				

Como muestran los resultados de las tablas 7 y 8, los compuestos de acuerdo con la invención tienen un buen efecto herbicida preemergencia contra un amplio espectro de malas hierbas y malezas. A modo de ejemplo los compuestos número I-1, I-2, I-5, I-7, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, I-13, I-14, Ia-3, Ia-6, Ia-7, Ia-8, Ia-9, Ia-11 y Ia-12, con una cantidad de aplicación de 80 g/ha muestran una eficacia del 80 - 100% contra *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* respectivamente. Los compuestos de acuerdo con la invención por lo tanto son adecuados para el tratamiento postemergencia para el control del crecimiento de vegetación no deseada.

- 5
- 10
- En comparación con el estado de la técnica más próximo (documento WO 2015/040114, compuesto 42.03) los compuestos de la presente invención muestran tanto en la preemergencia como también en la postemergencia una eficacia herbicida mejorada, como se desprende de la siguiente tabla.

Tabla 9: Datos comparativos de la eficacia del tratamiento preemergencia

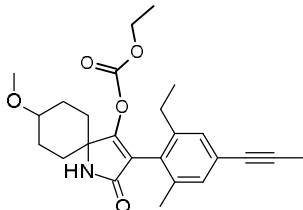
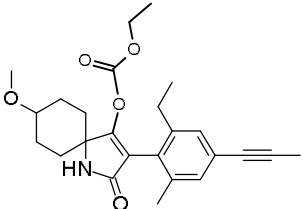
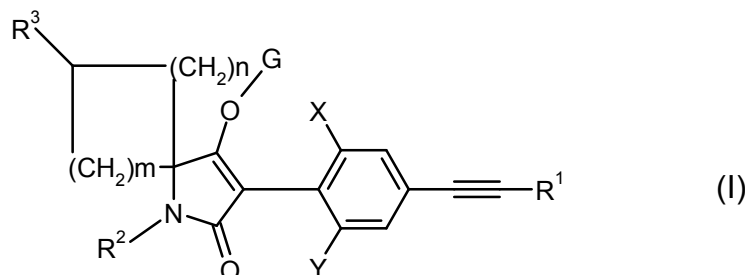
N.º de Ej.	Dosificación (g de p.a./ha)	AVEFA	CYPES	SETVI
Ia-17	20	60	100	100
WO 2015/040114	20	50	0	80
				

Tabla 10: Datos comparativos de la eficacia del tratamiento postemergencia

N.º de Ej.	Dosificación (g p.a./ha)	ALOMY	AVEFA	PHBPU
I-5	20	90	90	30
WO 2015/040114	20	80	70	0
				

REIVINDICACIONES

1. N-Fenilpirrolidin-2,4-dionas alquinil-sustituidas de la fórmula (I),



o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que

5 X = alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆,

Y = alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆,

n = 1, 2 o 3,

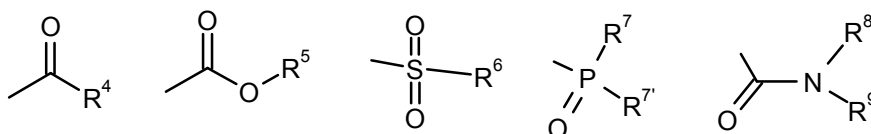
m = 1 o 2,

R¹ = alquilo C₁-C₆ o cicloalquilo C₃-C₆,

10 R² = hidrógeno o metilo,

R³ = alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, o un heterociclo de cinco o seis miembros saturado con un átomo de oxígeno o de azufre,

G = hidrógeno, un grupo escindible L o un catión E; en el que L = uno de los siguientes restos



15 en los que

R⁴ = alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₄;

R⁵ = alquilo C₁-C₄,

R⁶ = alquilo C₁-C₄ o un fenilo no sustituido o un fenilo sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

20 R⁷, R⁷' = en cada caso independientemente entre sí metoxi o etoxi,

R⁸ y R⁹ = en cada caso independientemente entre sí metilo, etilo, fenilo o forman juntos un anillo saturado de 5, 6 o 7 miembros, o forman juntos un heterociclo saturado de 5, 6 o 7 miembros con un átomo de oxígeno o de azufre, que dado el caso puede estar interrumpido por oxígeno o azufre,

25 E = un ion de metal alcalino, un equivalente de ion de un metal alcalinotérreo, un equivalente de ion de aluminio o un equivalente de ion de un metal de transición, un catión magnesio-halógeno, o un ion amonio, en el que dado el caso uno, dos, tres o los cuatro átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos con restos iguales o distintos de los grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅ o cicloalquilo C₃-C₇, que en cada caso pueden estar sustituidos una o varias veces con flúor, cloro, bromo, ciano, hidroxilo o pueden estar interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno o de azufre, o

30 un ion amonio cíclico, secundario o terciario, alifático o heteroalifático, por ejemplo morfolinio, tiomorfolinio, piperidinio, pirrolidinio, o en cada caso 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano protonado (DABCO) o 1,5-diazabicyclo[4.3.0]undec-7-eno (DBU), o un catión amonio heterocíclico, por ejemplo piridina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,5-di-metilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 5-etil-2-metilpiridina, pirrol, imidazol, quinolina, quinoxalina, 1,2-dimetilimidazol, metilsulfato de 1,3-dimetilimidazol en cada caso

35 protonados, o un ion sulfonio.

2. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que X e Y significan independientemente entre sí en cada caso = alquilo C₁-C₄ o alquilo C₃-C₆.

40 3. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 2 o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que X e Y están definidos independientemente entre sí en cada caso como metilo, etilo o ciclopropilo.

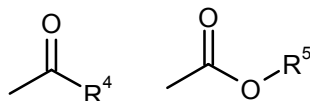
4. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que R¹ = metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo.

5. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores o una sal

agroquímicamente aceptable del mismo, en la que n y m están definidos en cada caso independientemente entre sí como 1 o 2.

6. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que R^3 = alcoxi C_1 - C_3 -alquilo C_1 - C_3 .

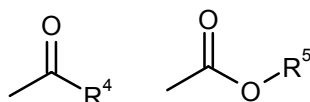
- 5 7. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que G = hidrógeno, o un grupo escindible L seleccionado de



en los que

- 10 R^4 = alquilo C_1 - C_4 , y R^5 = alquilo C_1 - C_4 , o
un ion de metal alcalino o equivalente de ion de un ion de metal alcalinotérreo seleccionado de Na, K, Ca o Mg.

8. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 7, en la que G = hidrógeno, o un grupo escindible L seleccionado de



- 15 en los que R^4 = metilo, etilo, o isopropilo, y R^5 = metilo o etilo, o
un catión sodio, potasio, trimetilamonio, piridinio, quinolinio o trimetilsulfonio o un equivalente de ion de calcio o magnesio.

9. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que

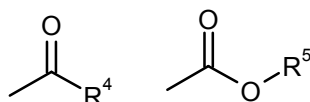
- 20 X = metilo, etilo o ciclopropilo,
Y = metilo o etilo,
 R^1 = metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo, y
 R^3 = $CH_3CH_2OCH_2$ - o CH_3OCH_2 .

10. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que X = metilo e Y = etilo.

- 25 11. Compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, en la que

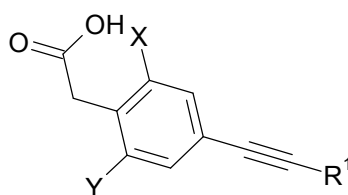
- 30 X = metilo, etilo o ciclopropilo,
Y = metilo, etilo,
 R^1 = metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo, y
 R^2 = hidrógeno,
 R^3 = $CH_3CH_2OCH_2$ - o CH_3OCH_2

n y m en cada caso independientemente entre sí 1 o 2,
G = hidrógeno, o
un grupo escindible L seleccionado de



- 35 en los que R^4 = metilo, etilo o isopropilo, y R^5 = metilo o etilo, o
un catión E seleccionado de sodio, potasio o un equivalente de ion de calcio o magnesio.

12. Ácido fenilacético alquilil-sustituido de la fórmula general (VII),



(VII)

en la que

X = alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆,

Y = alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆, y

R¹ = alquilo C₁-C₆ o cicloalquilo C₃-C₆,

con la condición de que se excluya el compuesto ácido 2,6-dimetil-4-propargilfenilacético.

13. Compuesto de la fórmula general (VII) de acuerdo con la reivindicación 13, en la que

X = metilo, etilo o ciclopropilo;

Y = metilo o etilo, y

R¹ = metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo,

excluyéndose el compuesto ácido 2,6-dimetil-4-propargilfenilacético.

14. Composición herbicida que contiene un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, y opcionalmente un vehículo, un diluyente y/o un disolvente agroquímicamente aceptables.

15. Composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 14, que contiene al menos una sustancia de acción pesticida adicional del grupo de los insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, protectores selectivos y reguladores del crecimiento.

16. Composición herbicida según la reivindicación 15 que contiene un protector selectivo.

17. Composición herbicida según una de las reivindicaciones 14 a 16, que contiene un herbicida adicional.

18. Procedimiento para controlar la vegetación no deseada, en el que se aplica el compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, sobre la planta a controlar, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie, sobre la que tiene lugar la vegetación no deseada.

19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la vegetación no deseada se selecciona de malezas herbáceas monocotiledóneas.

20. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 18 o 19, en el que se controla la vegetación de hierbas resistentes en plantas útiles, y en el que la composición herbicida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 se aplica sobre las malas hierbas a controlar.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que la planta útil se selecciona de trigo, cebada, centeno, avena, arroz, remolacha azucarera, soja, colza, girasol y maíz.

22. Uso de compuestos de fórmula (I) o una sal agroquímicamente aceptable del mismo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 para el control de plantas dañinas.

23. Uso según la reivindicación 22, **caracterizado porque** se usa el compuesto de fórmula (I) o una sal agroquímicamente aceptable del mismo para controlar plantas dañinas en cultivos de plantas útiles.

24. Uso según la reivindicación 23, **caracterizado porque** las plantas útiles son plantas útiles transgénicas.