

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 218**

51 Int. Cl.:

C07D 237/14 (2006.01)

C07D 401/04 (2006.01)

A01N 43/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2012 E 12712116 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2694483**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

08.04.2011 GB 201106062

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DALLIMORE, JONATHAN WESLEY PAUL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 534 218 T3

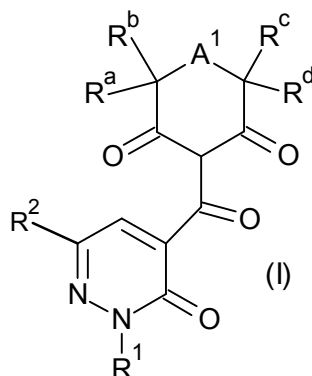
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Compuestos herbicidas

La presente invención se refiere a nuevos derivados de piridazinona herbicida, a procesos para su preparación, a composiciones que comprenden los compuestos herbicidas y a su uso para controlar malezas, en particular en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento vegetal. Los derivados de piridina herbicida se conocen, por ejemplo, del documento EP1982978 y los derivados de pirimidona del documento WO2011/031658. Se ha descubierto ahora que los derivados de piridazinona exhiben propiedades herbicidas ventajosas.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención se proporciona un compuesto herbicida de la Fórmula (I):



o una sal agronómicamente aceptable de dicho compuesto, en donde:-

R¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₃, cicloalcoxi oxasustituido C₄-C₆ alquilo C₁-C₃, cicloalquilo oxasustituido C₄-C₆ alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, cicloalcoxi oxasustituido C₄-C₆ haloalquilo C₁-C₃, cicloalquilo oxasustituido C₄-C₆ alcoxi C₁-C₃ haloalquilo C₁-C₃, (alcanosulfonilo C₁-C₃ alquil C₁-C₃ amino) alquilo C₁-C₃, (alcanosulfonilo C₁-C₃-cicloalquilamino C₃-C₄) alquilo C₁-C₃, alquilcarbonilo C₁-C₆ alquilo C₁-C₃, cicloalquilo C₃-C₆-alqueno C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, arilcarbonilo-alquilo C₁-C₃ (en donde el arilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes del grupo que consiste en halo, alcoxi C₁-C₃, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃), arilalquilo C₁-C₆, ariloxialquilo C₁-C₆ (en donde en ambos casos el arilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes del grupo que consiste en halo, alcoxi C₁-C₃, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃), y un sistema de anillo mono o bicíclico de tres a diez miembros, que puede ser aromático, saturado o parcialmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, el sistema de anillo siendo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alqueno C₁-C₃, alquinilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquilo C₁-C₆-S(O)p-, haloalquilo C₁-C₆-S(O)p-, arilo, arilo-S(O)p, heteroarilo-S(O)p, ariloxi, heteroariloxi, alcocarbonilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃ amino-S(O)p-, alquil C₁-C₃ amino-S(O)p- alquilo C₁-C₃, dialquil C₁-C₃ amino-S(O)p-, dialquil C₁-C₃ amino-S(O)p-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃ aminocarbonilo, alquil C₁-C₃ aminocarbonilo-alquilo C₁-C₃, dialquil C₁-C₃ aminocarbonilo, dialquil C₁-C₃ aminocarbonilo-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃ carbonilamino, alquilo C₁-C₃-S(O)p-amino, ciano y nitro; conteniendo los sustituyentes de heteroarilo de uno a tres heteroátomos cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en donde el componente de arilo o heteroarilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halo, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, fenilo, ciano y nitro;

R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alqueno C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₃, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₃, alquilo C₁-C₆-S(O)p- y haloalquilo C₁-C₆-S(O)p-;

p = 0, 1 o 2;

A¹ se selecciona del grupo que consiste en O, C(O) y (CR^eR^f); y

cada R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₄ en donde R^a y R^c pueden formar juntos una cadena de alqueno C₁-C₃.

El halógeno abarca flúor, cloro, bromo o yodo. Lo mismo se aplica correspondientemente para el halógeno en el contexto de otras definiciones, tales como haloalquilo o halofenilo.

Los grupos haloalquilo que tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono son, por ejemplo, fluorometilo,

difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo, heptafluoro-n-propilo y perfluoro-n-hexilo.

Radicales de alquilenilo adecuados incluyen, por ejemplo CH_2 , CHCH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CH_2CHCH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$.

- 5 Radicales de haloalqueno adecuados incluyen grupos alqueno sustituidos una o más veces por halógeno, el halógeno siendo flúor, cloro, bromo o yodo y especialmente flúor o cloro, por ejemplo 2,2-difluoro-1-metilvinilo, 3-fluoropropeno, 3-cloropropeno, 3-bromopropeno, 2,3,3-trifluoropropeno, 2,3,3-tricloropropeno y 4,4,4-trifluorobut-2-en-1-ilo. Los radicales alqueno C_2 - C_6 preferidos sustituidos una vez, dos veces o tres veces por halógeno son aquellos que tienen una longitud de cadena de 2 a 5 átomos de carbono. Los radicales haloalquilalqueno adecuados incluyen, por ejemplo, grupos alquilalqueno sustituidos una o más veces con halógeno, el halógeno siendo bromo o yodo y especialmente flúor o cloro, por ejemplo 3-fluoropropilo, 5-cloropent-2-in-1-ilo, 5-bromopent-2-in-1-ilo, 3,3,3-trifluoropropilo y 4,4,4-trifluoro-but-2-in-1-ilo. Los grupos alquilalqueno preferidos sustituidos una o más veces por halógeno son aquellos que tienen una longitud de cadena de 3 a 5 átomos de carbono.

- 15 Los grupos alcoxi preferiblemente tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. El alcoxi es por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi o terc-butoxi o un isómero de pentiloxi o hexiloxi, preferiblemente metoxi y etoxi. El alquilcarbonilo es preferiblemente acetilo o propionilo. El alcoxycarbonilo es, por ejemplo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, propoxycarbonilo, isopropoxycarbonilo, n-butoxycarbonilo, isobutoxycarbonilo, sec-butoxycarbonilo o terc-butoxycarbonilo, preferiblemente metoxycarbonilo, etoxycarbonilo o terc-butoxycarbonilo.

Haloalcoxi es, por ejemplo, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2,2-difluoroetoxi o 2,2,2-tricloroetoxi, preferiblemente difluorometoxi, 2-cloroetoxi o trifluorometoxi.

- 25 Los grupos alquiltio preferiblemente tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alquiltio es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio o terc-butiltio, preferiblemente metiltio o etiltio. Alquilsulfino es por ejemplo metilsulfino, etilsulfino, propilsulfino, isopropilsulfino, n-butilsulfino, isobutilsulfino, sec-butilsulfino o terc-butilsulfino, preferiblemente metilsulfino o etilsulfino.

Alquilsulfonilo es, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, isopropilsulfonilo, n-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, sec-butilsulfonilo o terc-butilsulfonilo, preferiblemente metilsulfonilo o etilsulfonilo.

- 30 Alquilamino es por ejemplo metilamino, etilamino, n-propilamino, isopropilamino o un isómero de butilamino. Dialquilamino es por ejemplo dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, n-propilmetilamino, dibutilamino o diisopropilamino. Se le da preferencia a los grupos alquilamino que tienen una longitud de cadena de 1 a 4 átomos de carbono.

Cicloalquilamino o dicicloalquilamino es por ejemplo ciclohexilamino o diciticlopropilamino.

- 35 Los grupos alcoxialquilo preferiblemente tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxialquilo es, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, n-propoximetilo, n-propoxietilo, isopropoximetilo o isopropoxietilo.

Los grupos alquiltioalquilo preferiblemente tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Alquiltioalquilo es, por ejemplo, metiltiométilo, metiltioetilo, etiltiométilo, etiltioetilo, n-propiltiométilo, n-propiltioetilo, isopropiltiométilo, isopropiltioetilo, butiltiométilo, butiltioetilo o butiltiobutilo.

- 40 El sistema de anillo mono o bicíclico de tres a diez miembros puede ser aromático, saturado o parcialmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, el sistema de anillo siendo sustituido opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_3 , haloalquilo C_1 - C_3 , alqueno C_1 - C_3 , alquino C_1 - C_3 , alcoxi C_1 - C_3 , haloalcoxi C_1 - C_3 , alquilo C_1 - C_6 - $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -, haloalquilo C_1 - C_6 - $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -, arilo, aril- $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -, heteroarilo- $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -, ariloxi, heteroariloxi, alcoxycarbonilo C_1 - C_3 , alquil C_1 - C_3 amino- $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -, alquil C_1 - C_3 amino- $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -alquilo C_1 - C_3 , dialquil C_1 - C_3 amino- $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -, dialquil C_1 - C_3 amino- $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -alquilo C_1 - C_3 , alquil C_1 - C_3 amino carbonilo, alquil C_1 - C_3 amino carbonilo alquilo C_1 - C_3 , dialquil C_1 - C_3 aminocarbonilo, dialquil C_1 - C_3 aminocarbonilo-alquilo C_1 - C_3 , alquil C_1 - C_3 carbonilamino, alquilo C_1 - C_3 - $\text{S}(\text{O})\text{p}$ -amino, ciano y nitro. Dichos sistemas de anillo incluyen, por ejemplo, cicloalquilo, fenilo, heterociclilo y heteroarilo. Ejemplos de anillos "parcialmente saturados" incluyen, por ejemplo, 1,4 benzodioxina y 1,3 benzodioxol.

Los grupos cicloalquilo preferiblemente tienen de 3 a 6 átomos de carbono de anillo y pueden sustituirse por uno o más grupos metilo; preferiblemente están insustituidos, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

- Arilo incluye bencilo, fenilo, incluyendo fenilo como parte de un sustituyente tal como fenoxi, bencilo, benciloxi, benzoílo, feniltio, fenilalquilo, fenoxialquilo o tosilo, puede estar en una forma mono o polisustituida, en cuyo caso los sustituyentes pueden, como se desee, estar en las posiciones orto-, meta- y/o para-.

Heterociclilo, por ejemplo, incluye morfolinilo, tetrahidrofurilo.

5 Heteroarilo, incluido heteroarilo como parte de un sustituyente tal como heteroariloxi, significa por ejemplo un heteroarilo de cinco o seis miembros que contiene de uno a tres heteroátomos, cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre. Debería entenderse que el componente de heteroarilo puede mono o poli sustituirse opcionalmente. El término heteroarilo por lo tanto incluye, por ejemplo, furanilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirazinilo, pirimidinilo y triazolilo.

10 Los compuestos de la Fórmula I pueden contener centros asimétricos y pueden estar presentes como un enantiómero simple, pares de enantiómeros en cualquier proporción o donde esté presente más de un centro asimétrico, contener diastereoisómeros en todas las relaciones posibles. Típicamente uno de los enantiómeros tiene actividad biológica mejorada comparada con las otras posibilidades.

De forma similar, donde hay alquenos disustituidos, estos pueden estar presentes en forma E o Z o como mezclas de ambas en cualquier proporción.

15 Además, los compuestos de la Fórmula I pueden estar en equilibrio con formas tautoméricas hidroxilo. Debería apreciarse que todas las formas tautoméricas (tautómeros simples o mezclas de los mismos), mezclas racémicas e isómeros simples están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

En una realización R^1 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_3 -alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 -alcoxi C_2-C_3 -alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalqueno C_2-C_6 y alcoxi C_1-C_3 -haloalquilo C_1-C_3 .

20 En otra realización preferida R^1 es arilo, preferiblemente fenilo, o un heteroarilo de 5 o 6 miembros que contiene de uno a tres heteroátomos cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en donde el arilo o heteroarilo puede estar sustituido opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halo, alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , alquilo $C_1-C_6-S(O)_p$, haloalquilo $C_1-C_6-S(O)_p$, ciano y nitro. Especialmente se prefiere en donde R^1 es un arilo
25 opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en fenilo, fenoxi, fenoxialquilo C_1-C_6 , bencilo, tiofenilo, 1,4 benzodioxinilo, 1,3 benzodioxoleilo y piridilo, más preferiblemente un fenilo o piridilo opcionalmente sustituido.

En otra realización preferida R^2 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_6 (preferiblemente metilo), halógeno (preferiblemente cloro), alcoxi C_2-C_6 (preferiblemente metoxi), haloalquilo C_1-C_6 (preferiblemente CF_3) y CN. En una realización más preferida R^2 es hidrógeno de metilo.

30 En otra realización A^1 es CR^eR^f y en donde R^a , R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son hidrógeno. En otra realización de la presente invención A^1 es CR^eR^f , en donde R^b , R^d , R^e y R^f son hidrógeno, R^a y R^c juntas forman una cadena de etileno.

35 La presente invención también incluye sales agrónomicamente aceptables que los compuestos de la Fórmula I pueden formar con aminas (por ejemplo amoniaco, dimetilamina y trietilamina), bases de metales alcalinos y metales alcalinotérreos o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, óxidos, alcóxidos y carbonatos de hidrógeno y carbonatos usados como formadores de sal, se le da énfasis a los hidróxidos, alcóxidos, óxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente aquellos de sodio, magnesio y calcio. También se puede usar la sal de trimetilsulfonio correspondiente.

40 Los compuestos de la Fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden usarse como herbicidas por sí mismos, pero se formulan generalmente en composiciones herbicidas usando adyuvantes de formulación, tales como portadores, disolventes y agentes tensioactivos (SFA). Por lo tanto, la presente invención proporciona además una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas y un adyuvante de formulación agrícola aceptable. La composición puede estar en la forma de concentrados que se diluyen antes del uso, si bien también se pueden realizar composiciones listas para el uso. La dilución final
45 está hecha usualmente con agua, pero puede estar hecha en vez de, o además de, agua, con por ejemplo fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las composiciones herbicidas generalmente comprenden de 0,1 a 99% en peso, especialmente de 0,1 a 95% en peso, compuestos de la Fórmula I y de 1 a 99,9% en peso de una formulación adyuvante que preferiblemente incluye de 0 a 25% en peso de una sustancia tensioactiva.

50 Las composiciones pueden elegirse de varios tipos de formulación, muchos que se conocen del Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5a Edición, 1999. Estas incluyen polvos secos (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultra bajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados de
55 suspensión (SC), aerosoles, suspensiones en cápsula (CS) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cualquier instancia dependerá del propósito particular previsto y las propiedades físicas,

químicas y biológicas del compuesto de la Fórmula (I).

Los polvos secos (DP) pueden prepararse mediante la mezcla de un compuesto de la Fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorilonita, diatomita, creta, tierras diatomáceas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros portadores sólidos orgánicos e inorgánicos) y mediante molienda mecánica de la mezcla en un polvo fino.

Los polvos solubles (SP) pueden prepararse mezclando un compuesto de la Fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes de dispersión o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersabilidad/solubilidad en agua. La mezcla luego se muele en un polvo fino. Las composiciones similares también pueden granularse para formar gránulos solubles en agua (SG).

Los polvos humectables (WP) pueden prepararse mediante la mezcla de un compuesto de la Fórmula (I) con uno o más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla luego se muele en un polvo fino. Las composiciones similares también pueden granularse para formar gránulos dispersables en agua (WG).

Los gránulos (GR) pueden formarse mediante la granulación de una mezcla de un compuesto de la Fórmula (I) y uno o más diluyentes o portadores sólidos en polvo, o a partir de gránulos vacíos preformados mediante la absorción de un compuesto de la Fórmula (I) (o su solución, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de batanero, diatomita, tierras diatomáceas o mazorcas de maíz molidas) o mediante la adsorción de un compuesto de la Fórmula (I) (o su solución, en un agente adecuado) sobre un material de núcleo duro (como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secado, si fuera necesario. Los agentes que se utilizan comúnmente para ayudar a la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes adhesivos (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes de polivinilo, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). Pueden incluirse también uno o más aditivos diferentes en gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

Los concentrados dispersables (DC) pueden prepararse mediante la disolución de un compuesto de la Fórmula (I) en agua o en un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o éter glicólico. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o evitar la cristalización en un tanque pulverizador).

Los concentrados emulsionables (EC) o emulsiones de aceite en agua (EW) pueden prepararse mediante la disolución de un compuesto de la Fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los disolventes orgánicos adecuados para usar en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto de EC puede emulsionarse espontáneamente cuando se adiciona al agua, para producir una emulsión con suficiente estabilidad para permitir la aplicación mediante pulverizador a través de un equipo adecuado.

La preparación de una EW implica obtener un compuesto de la Fórmula (I) como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en una solución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y luego emulsionar el líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFA, con alto esfuerzo cortante para producir una emulsión. Los disolventes adecuados para usar en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos adecuados que tienen una solubilidad baja en agua.

Las microemulsiones (ME) pueden prepararse mediante la mezcla de agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más agentes tensioactivos, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de la Fórmula (I) se encuentra presente inicialmente ya sea en el agua o en la mezcla de disolvente/agente tensioactivo. Los disolventes adecuados para el uso en microemulsiones incluyen aquellos descritos anteriormente para usar en concentrados emulsionables o en emulsiones de aceite en agua. Una microemulsión puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (la presencia de dicho sistema puede determinarse mediante mediciones de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar plaguicidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una microemulsión es adecuada para la dilución en agua, ya sea que quede como una microemulsión o que forme una emulsión convencional de aceite en agua.

- Los concentrados de suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de la Fórmula (I). Los concentrados de suspensión pueden prepararse mediante la molienda de bolas o de perlas del compuesto sólido de la Fórmula (I) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Pueden incluirse uno o más agentes humectantes en la composición y puede incluirse un agente de suspensión para reducir la tasa de sedimentación de las partículas. Alternativamente, un compuesto de la Fórmula (I) puede molerse en seco y agregarse al agua, que contiene los agentes descritos anteriormente, para producir el producto final deseado.
- Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de la Fórmula (I) y un propelente adecuado (por ejemplo, *n*-butano). Un compuesto de la fórmula (I) también puede disolverse o dispersarse en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para usar en bombas pulverizadoras accionadas manualmente no presurizadas.
- Las suspensiones en cápsulas (CS) pueden prepararse de forma similar a la preparación de las formulaciones de emulsiones de aceite en agua, pero con una etapa de polimerización adicional de forma que se obtiene una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la cual cada gotita de aceite está encapsulada por un revestimiento polimérico y contiene un compuesto de la Fórmula (I) y, opcionalmente, un portador o diluyente para ello. El revestimiento polimérico puede producirse mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionarse para la liberación controlada del compuesto de la Fórmula (I) y pueden usarse para el tratamiento de semillas. Un compuesto de la Fórmula (I) también puede formularse en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación controlada y lenta del compuesto.
- La composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición, por ejemplo, mediante la mejora de la humectación, retención o distribución sobre las superficies; la resistencia a la lluvia en las superficies tratadas; o la captación o movilidad de un compuesto de la Fórmula (I). Tales aditivos incluyen agentes tensioactivos (SFA), aditivos de pulverización a base de aceites, por ejemplo, ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como aceite de soja o de colza) y mezclas de estos con otros adyuvantes biomejoradores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de la fórmula (I)).
- Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser agentes tensioactivos de tipo catiónico, aniónico, anfotérico o no iónico.
- Los agentes tensioactivos de tipo catiónico adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolininas y sales de aminas.
- Los agentes tensioactivos aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, lauril sulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de calcio, butilnaftaleno sulfonato y mezclas de diisopropil y triisopropil-naftalenosulfonatos de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de alcohol éter (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo, lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes de ácidos grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol láurico y ácido tetrafosfórico; además, estos productos pueden etoxilarse), sulfosuccinamatos, sulfonatos de parafina u olefina, tauratos y lignosulfonatos.
- Los agentes tensioactivos de tipo anfotérico adecuados incluyen betainas, propionatos y glicinatos.
- Los agentes tensioactivos de tipo no iónico adecuados incluyen productos de condensación de óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos o anhídridos de hexitol de cadena larga; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos); óxidos de amina (por ejemplo, óxido de lauril dimetil amina); y lecitinas.
- Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas esponjosas (tales como bentonita o atapulgita).
- La composición de la presente puede comprender además al menos un plaguicida adicional. Por ejemplo, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse también en combinación con otros herbicidas o reguladores del crecimiento vegetal. En una realización preferida el plaguicida adicional es un herbicida y/o un protector contra herbicidas. Ejemplos de dichas mezclas son (en la cual 'I' representa un compuesto de la Fórmula I). I + acetocloro, I + acifluorfen, I + acifluorfen-sodio, I + aclonifen, I + acroleína, I + alacloro, I + aloxidim, I + ametrina, I + amicarbazona, I + amidosulfurón, I + aminopirralid, I + amitrol, I + anilofós, I + asulam, I + atrazina, I + azafenidina, I + azimsulfurón, I + BCPC, I + beflubutamid, I + benazolina, I + bencarbazona, I + benfluralina, I + benfuresato, I + bensulfurón, I + bensulfurón-metilo, I + bensulida, I + bentazona, I + benzfendizona, I + benzobiciclón, I +

benzofenap, l + biciclopirona, l + bifenox, l + bilanafós, l + bispiribac, l + bispiribac-sodio, l + borax, l + bromacil, l + bromobutida, l + bromoxinil, l + butacloro, l + butamifós, l + butralina, l + butroxidim, l + butilato, l + ácido cacodílico, l + clorato de calcio, l + cafenstrol, l + carbetamida, l + carfentrazona, l + carfentrazona-etilo, l + clorflurenol, l + clorflurenol-metilo, l + cloridazón, l + clorimurón, l + clorimurón-etilo, l + ácido cloroacético, l + clorotolurón, l + clorprofam, l + clorsulfurón, l + clortal, l + clortal-dimetilo, l + cinidon-etilo, l + cinmetilina, l + cinosulfurón, l + cisanilida, l + cletodim, l + clodinafop, l + clodinafop-propargilo, l + clomazona, l + clomeprop, l + clopiralid, l + cloransulam, l + cloransulam-metilo, l + cianazina, l + cicloato, l + ciclosulfamurón, l + cicloxidim, l + cihalofop, l + cihalofop-butilo, l + 2,4-D, l + daimurón, l + dalapón, l + dazomet, l + 2,4-DB, l + l + desmedifam, l + dicamba, l + diclobenil, l + diclorprop, l + diclorprop-P, l + diclofop, l + diclofop-metilo, l + diclosulam, l + difenzoquat, l + metilsulfato de difenzoquat, l + diflufenican, l + diflufenzopir, l + dimefurón, l + dimepiperato, l + dimetacloro, l + dimetametrina, l + dimetenamid, l + dimetenamid-P, l + dimetipina, l + ácido dimetilarsínico, l + dinitramina, l + dinoterb, l + difenamid, l + dipropetrina, l + diquat, l + dibromuro de diquat, l + ditiopir, l + diurón, l + endotal, l + EPTC, l + esprocarb, l + etalfuralina, l + etametsulfurón, l + etametsulfurón-metilo, l + etefón, l + etofumesato, l + etoxifén, l + etoxisulfurón, l + etobenzanid, l + fenoxaprop-P, l + fenoxaprop-P-etilo, l + fentrazamida, l + sulfato ferroso, l + flamprop-M, l + flazasulfurón, l + florasulam, l + fluazifop, l + fluazifop-butilo, l + fluazifop-P, l + fluazifop-P-butilo, l + fluazolato, l + flucarbazona, l + flucarbazona-sodio, l + flucetosulfurón, l + flucloralina, l + flufenacet, l + flufenpir, l + flufenpir-etilo, l + flumetralina, l + flumetsulam, l + flumiclorac, l + flumiclorac-pentilo, l + flumioxazina, l + flumipropin, l + fluometurón, l + fluoroglicofén, l + fluoroglicofén-etilo, l + fluoxaprop, l + flupoxam, l + fluproacil, l + flupropanato, l + flupirsulfurón, l + flupirsulfurón-metilo-sodio, l + flurenol, l + fluridona, l + flurocloridona, l + fluroxipir, l + flurtamona, l + flutiacet, l + flutiacet-metilo, l + fomesafén, l + foramsulfurón, l + fosamina, l + glufosinato, l + glufosinato-amonio, l + glifosato, l + halosulfurón, l + halosulfurón-metilo, l + haloxifop, l + haloxifop-P, l + hexazinona, l + imazametabenz, l + imazametabenz-metilo, l + imazamox, l + imazapic, l + imazapir, l + imazaquín, l + imazetapir, l + imazosulfurón, l + indanofán, l + indaziflam, l + yodometano, l + yodosulfurón, l + yodosulfurón-metilo-sodio, l + ioxinil, l + isoproturón, l + isourón, l + isoxabén, l + isoxaclortol, l + isoxaflutol, l + isoxapirifop, l + karbutilato, l + lactofén, l + lenacil, l + linurón, l + mecoprop, l + mecoprop-P, l + mefenacet, l + mefluidida, l + mesosulfurón, l + mesosulfurón-metilo, l + mesotriona, l + metam, l + metamifop, l + metamitrón, l + metazacloro, l + metabenziazurón, l + metazol, l + ácido metilarsónico, l + metildimrón, l + isotiocianato de metilo, l + metolacloro, l + S-metolacloro, l + metosulam, l + metoxurón, l + metribuzina, l + metsulfurón, l + metsulfurón-metilo, l + molinato, l + monolinurón, l + naproanilida, l + napropamida, l + naptalam, l + neburón, l + nicosulfurón, l + n-metilo glifosato, l + ácido nonanoico, l + norflurazón, l + ácido oleico (ácidos grasos), l + orbencarb, l + ortosulfamurón, l + orizalina, l + oxadiargilo, l + oxadiazón, l + oxasulfurón, l + oxaziclomefona, l + oxifluorfén, l + paraquat, l + dicloruro de paraquat, l + pebulato, l + pendimetalina, l + penoxsulam, l + pentaclorofenol, l + pentanocloro, l + pentoxazona, l + petoxamid, l + fenmedifam, l + picloram, l + picolinafén, l + pinoxadén, l + piperofós, l + pretilacloro, l + primisulfurón, l + primisulfurón-metilo, l + prodiamina, l + profoxidim, l + prohexadiona-calcio, l + prometón, l + prometrina, l + propacloro, l + propanil, l + propaquizafop, l + propazina, l + profam, l + propisocloro, l + propoxicarbazona, l + propoxicarbazona-sodio, l + propizamida, l + prosulfocarb, l + prosulfurón, l + piraclonil, l + piraflufén, l + piraflufén-etilo, l + pirasulfotol, l + pirazolinato, l + pirazosulfurón, l + pirazosulfurón-etilo, l + pirazoxifén, l + piribenzoxim, l + piributicarb, l + piridafol, l + piridato, l + piriftalid, l + piriminobac, l + piriminobac-metilo, l + pirimisulfán, l + piritiobac, l + piritiobac-sodio, l + piroxasulfona, l + piroxsulam, l + quinclorac, l + quinmerac, l + quinoclamina, l + quizalofop, l + quizalofop-P, l + rimsulfurón, l + saflufenacil, l + setoxidim, l + sidurón, l + simazina, l + simetrina, l + clorato de sodio, l + sulcotriona, l + sulfentrazona, l + sulfometurón, l + sulfometurón-metilo, l + sulfosato, l + sulfosulfurón, l + ácido sulfúrico, l + tebutiurón, l + tefuriltrion, l + tembotriona, l + tepraloxidim, l + terbacil, l + terbumetón, l + terbutilazina, l + terbutrina, l + tenilcloro, l + tiazopir, l + tifensulfurón, l + tiencarbazona, l + tifensulfurón-metilo, l + tiobencarb, l + topramezona, l + tralcoxidim, l + tri-alato, l + triasulfurón, l + triaziflam, l + tribenurón, l + tribenurón-metilo, l + tricopir, l + trietazina, l + trifloxisulfurón, l + trifloxisulfurón-sodio, l + trifluralina, l + triflusulfurón, l + triflusulfurón-metilo, l + trihidroxitriazina, l + trinexapac-etilo, l + tritosulfurón, l + ester etílico de ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético (CAS RN 353292-31-6). Los compuestos de la presente invención también pueden combinarse con compuestos herbicidas divulgados en los documentos WO06/024820 y/o WO07/096576.

50 Los componentes de las mezclas del compuesto de la Fórmula I también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en The Pesticide Manual, decimocuarta edición British Crop Protection Council, 2006.

El compuesto de la Fórmula I también puede usarse en mezclas con otros agroquímicos tales como fungicidas, nematocidas o insecticidas, ejemplos de los cuales se proporcionan en The Pesticide Manual.

55 La relación de mezcla entre el compuesto de la Fórmula I y el componente de mezcla es preferiblemente de 1: 100 a 1000:1.

De forma ventajosa, las mezclas se pueden utilizar en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de la Fórmula I con el componente de mezcla).

60 Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención también pueden usarse en combinación con uno o más protectores. De una forma similar, las mezclas de un compuesto de la Fórmula I de acuerdo con la invención con uno o más herbicidas pueden usarse también en combinación con uno o más protectores. Los protectores pueden

- ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida (CAS RN 221667-31-8), diclormid, fenclorazol-etilo, fenclorim, fluxofenim, furilazol y el isómero R correspondiente, isoxadifén-etilo, mefenpir-dietilo, oxabetrinil, N-isopropil-4-(2-metoxi-benzoilsulfamoil)-benzamida (CAS RN 221668-34-4). Otras posibilidades incluyen compuestos protectores divulgados en, por ejemplo, el documento EP0365484 por ejemplo N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Particularmente se prefieren mezclas de un compuesto de la Fórmula I con ciprosulfamida, isoxadifén-etilo, cloquintocet-mexilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Estos protectores han mostrado particularmente buenos resultados en maíz y/o cereales tales como trigo y cebada cuando se usan tasas más altas (por ejemplo >50g/ha) de los compuestos de la Fórmula I).
- 5
- 10 Los protectores del compuesto de la Fórmula I también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en The Pesticide Manual, 14a Edición (BCPC), 2006. La referencia a cloquintocet-mexilo también corresponde a una sal de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio del mismo como se divulga en el documento WO 02/34048, y la referencia al fenclorazol-etilo también corresponde al fenclorazol, etc.
- 15 Preferiblemente la relación entre la mezcla del compuesto de la Fórmula I y el protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.
- De forma ventajosa, las mezclas se pueden usar en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de la Fórmula I con el protector).
- 20 La presente invención proporciona además un método para controlar selectivamente malezas en un locus que comprende cultivos de plantas y malezas, en donde el método comprende la aplicación al locus de una cantidad controladora de malezas de una composición de acuerdo con la presente invención. "Controlar" significa eliminar, reducir o retardar el crecimiento o prevenir o reducir la germinación. Generalmente las plantas a ser controladas son plantas indeseadas (malezas). "Locus" significa el área en la cual las plantas están creciendo o crecerán.
- 25 Las tasas de aplicación de los compuestos de la Fórmula I pueden variar dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o post-emergencia; preparación de semillas, aplicación en surcos; sin aplicación de cultivadoras, etc.) la planta de cultivo, las malezas a ser controladas, las condiciones climáticas presentes y otros factores que se rigen por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención se aplican generalmente a una tasa de 10 a 2000 g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.
- 30 La aplicación se realiza generalmente pulverizando la composición, típicamente mediante un pulverizador montado en un tractor para áreas más grandes, pero también se pueden usar otros métodos tales como empolvado, riego o empapado.
- Las plantas útiles en las cuales la composición de acuerdo con la invención puede usarse incluyen cultivos tales como cereales, por ejemplo cebada y trigo, algodón, colza, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar y césped. Se prefiere particularmente el maíz.
- 35 Las plantas de cultivo también incluyen árboles, tales como árboles frutales, palmeras, cocoteros u otras nueces. También se incluyen vides tales como uvas, arbustos frutales, plantas frutales y vegetales.
- Debe entenderse que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCase- y HPPD-) mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a las imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (canola) Clearfield®. Los ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes al glifosato y glufosinato, disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.
- 40
- 45 En una realización preferida, la planta de cultivo se vuelve tolerante a los inhibidores de HPPD- a través de la ingeniería genética. Los métodos para volver a las plantas tolerantes a los inhibidores de HPPD- se conocen, por ejemplo, del documento WO0246387. Por lo tanto en una realización aun más preferida la planta de cultivo es transgénica con respecto a un polinucleótido que comprende una secuencia de ADN que codifica una enzima HPPD resistente al inhibidor de HPPD derivada de una bacteria, más particularmente de *Pseudomonas fluorescens* o
- 50 *Shewanella colwelliana*, o de una planta, más particularmente, derivada de una planta monocotiledónea, o aun más particularmente de una especie de cebada, maíz, trigo, arroz, *Brachiaria*, *Chenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* o *Avena*.
- Debe entenderse que los cultivos son aquellos que se han vuelto resistentes a insectos nocivos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador europeo), algodón Bt (resistente al picudo algodonero) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de la papa). Los ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas
- 55

toxinas se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Los ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que se codifican para la resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas o su material de semillas pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos “apilados”). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida mientras que al mismo tiempo es tolerante al glifosato.

Los cultivos también se entenderán como aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y contienen los denominados rasgos de salida (por ejemplo, estabilidad de almacenamiento mejorada, valor nutritivo más alto y sabor mejorado).

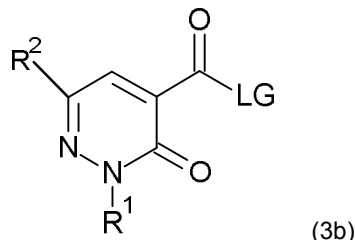
Otras plantas útiles incluyen césped por ejemplo en canchas de golf, pasto, parques y bordes de aceras, o cultivadas comercialmente para el césped, y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

Las composiciones pueden usarse para controlar plantas indeseadas, (colectivamente, “malezas”). Las malezas a ser controladas pueden ser especies monocotiledóneas, por ejemplo Agrostis, Alopecurus, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Cyperus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Lolium, Monochoria, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria y Sorghum, y especies dicotiledóneas, por ejemplo Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Chenopodium, Chrysanthemum, Conyza, Galium, Ipomoea, Nasturtium, Sida, Sinapis, Solanum, Stellaria, Veronica, Viola y Xanthium. Las malezas también pueden incluir plantas que pueden considerarse plantas de cultivo pero que están creciendo fuera de un área de cultivo (“escapes”) o que crecen de la semilla que queda de una plantación previa de un cultivo diferente (“voluntarios”). Dichos voluntarios o escapes pueden ser tolerantes a otros ciertos herbicidas.

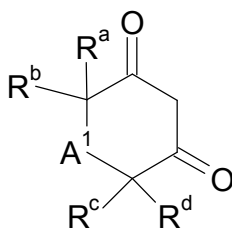
Los compuestos de la presente invención pueden prepararse usando los siguientes métodos.

La preparación de los compuestos de la presente invención se indica en los siguientes esquemas.

La preparación de compuestos de la Fórmula (I) se lleva a cabo análogamente a procesos conocidos (por ejemplo aquellos descritos en los documentos WO97/46530, EP0353187 y US 6.498.125) y comprende hacer reaccionar un compuesto de la siguiente fórmula:



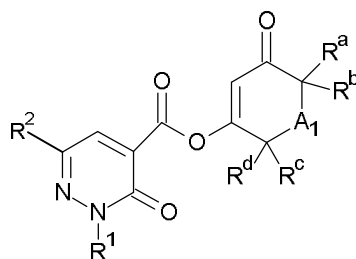
en donde las definiciones de R^1 y R^2 son como para la Fórmula (I) y LG es un grupo saliente adecuado, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como cloro, o un grupo alcoxi o ariloxi, tal como 4-nitrofenoxi, en un disolvente orgánico inerte, tal como diclorometano o acetonitrilo, en presencia de una base, tal como trietilamina, con compuestos



en donde

A^1 y R^a , R^b , R^c , R^d son como se definieron previamente;

para proporcionar los siguientes ésteres (3a):-



(3a)

que pueden redisponerse usando catalizadores, tales como 4-dimetilaminopiridina, o cianohidrina de acetona, o una sal de cianuro de metal, tal como cianuro de sodio, en presencia de una base adecuada, tal como trietilamina, para proporcionar compuestos de la Fórmula (I), como se muestra en el Esquema 1. Es ventajoso tener un agente deshidratador, tal como tamices moleculares, presentes en el medio de reacción para asegurar que se evite que cualquier agua presente inicialmente en el disolvente o asociada con los otros componentes de la mezcla de reacción cause cualquier hidrólisis indeseada de los intermediarios.

Ejemplos

Se proporcionan los siguientes ejemplos de preparación no limitativos. Las abreviaturas que se usan en los siguientes Ejemplos son las siguientes: s= singulete, d=doblete, t= triplete, m= multiplete, bs = señal amplia, bm = multiplete amplio, dd = doblete doble, dt = triplete doble, td = doblete triple y dq = cuarteto doble.

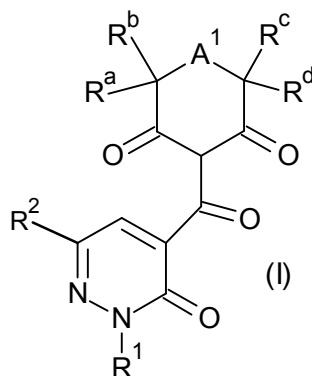
Ejemplo 1. Preparación de 2-(3-oxo-2-fenil-2,3-dihidropiridazina-4-carbonil)-ciclohexano-1,3-diona (Compuesto 1.1)

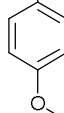
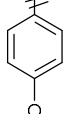
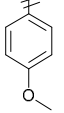

Se agitó ácido 3-oxo-2-fenil-2,3-dihidropiridazina-4-carboxílico (0,52 g, 2,42 mmol) en diclorometano anhidro (13 ml) y se agregó 1 gota de dimetilformamida anhidra. Se agregó por goteo cloruro de oxalilo (0,25 mL, 2,90 mmol) a la suspensión resultando en una solución marrón. Luego de 1,5 h la reacción se concentró al vacío. El residuo obtenido se disolvió en diclorometano (20 ml). A la solución marrón se agregó trietilamina anhidra (1 ml), luego ciclohexanodiona (0,33g, 2,90 mmol), produciendo una solución de color rojiza. Se agregaron 0,33 ml adicionales de trietilamina anhidra. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h (reacción monitoreada por LCMS), luego se agregó cianohidrina de acetona (1 gota) y trietilamina anhidra (0,67 ml) y la mezcla de reacción se agitó durante toda la noche. LCMS indicó que se había formado el producto deseado. La mezcla de reacción se concentró al vacío. El residuo obtenido se purificó usando cromatografía de columna (SiO₂, Tolueno/Trietilamina/Dioxano/EtOH/Agua 100:40:20:20:5 por volumen), y luego se purificó adicionalmente por cromatografía de columna (SiO₂, hexano/acetato de etilo/ácido acético 2:1:0,02 a 0:100:2) para proporcionar el compuesto del título como un aceite naranja (25 mg, 3% de rendimiento). ¹H NMR (CDCl₃) 2,04 (m, 2H), 2,61 (br s, 4H), 7,18 (d, 1 H) 7,46 (m, 2 H), 7,59 (m, 3 H) 7,96 (d, 1 H) ppm.












Ejemplo 2. Preparación de 2-(6-metil-3-oxo-2-fenil-2,3-dihidropiridazina-4-carbonil)-ciclohexano-1,3-diona (Compuesto 1.2).

Se agitó ácido 6-metil-3-oxo-2-fenil-2,3-dihidropiridazina-4-carboxílico (0,56 g, 2,42 mmol) en diclorometano anhidro (13 ml) y se agregó 1 gota de dimetilformamida anhidra. Se agregó por goteo cloruro de oxalilo (0,25 mL, 2,90 mmol) a la solución amarilla. Luego de 1,5 h la reacción se concentró al vacío. El residuo obtenido se disolvió en diclorometano (20 ml). A la solución marrón se agregó trietilamina anhidra (1 ml), luego ciclohexanodiona (0,33g, 2,90 mmol), produciendo una solución rojiza. Se agregaron 0,33 ml adicionales de trietilamina anhidra. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h (reacción monitoreada por LCMS), luego se agregó cianohidrina de acetona (1 gota) y trietilamina anhidra (0,67 ml) y la reacción se agitó durante toda la noche. LCMS indicó que se había formado el producto deseado. La mezcla de reacción se concentró al vacío. El residuo obtenido se purificó usando cromatografía de columna (SiO₂, Tolueno/Trietilamina/Dioxano/EtOH/Agua 100:40:20:20:5 por volumen) para proporcionar el compuesto del título como un aceite naranja (382 mg, 49%). ¹H NMR (CDCl₃) 2,05 (quin, 2H), 2,41 (m, 3H), 2,47 (br s, 2H), 2,73 (br s, 2H), 7,10 (s, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,46 (m, 2H), 7,57 (m, 2H), 16,15 (br s, 1H) ppm.

Tabla 1 – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.



Cmp	A ¹	R ^a	R ^c	R ^b	R ^d	R ¹	R ²	NMR ¹ H NMR (CDCl ₃)
1.1	CH ₂	H	H	H	H	Fenilo	H	2,04 (m, 2H), 2,61 (br s, 4H), 7,18 (d, 1 H) 7,46 (m, 2 H), 7,59 (m, 3 H) 7,96 (d, 1 H) ppm.
1.2	CH ₂	H	H	H	H	Fenilo	CH ₃	2,05 (quin, 2H), 2,41 (m, 3H), 2,47 (br s, 2H), 2,73 (br s, 2H), 7,10 (s, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,46 (m, 2H), 7,57 (m, 2H), 16,15 (br s, 1H) ppm.
1.3	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	7,45-7,48(2H,d), 7,03(1H,s), 6,93-6,95(2H,d), 3,82(3H,s), 2,47-2,56(4H,m), 2,38(3H,s), 1,94-2,13 (2H,m)
1.4	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	16,17(1H,s), 7,47-7,50(2H,m), 7,07(1H,s), 6,94-6,96(2H,d), 3,83(3H,s), 3,08-3,10(1H,br t), 2,92-2,95(1H,br t), 2,39(3H,s), 2,17-2,24(6H,m)
1.5	CHCH ₃	H	H	H	H		CH ₃	16,08 (1H,s), 7,47-7,49 (2H,d), 7,10(1H,s), 6,94-6,96 (2H,d), 3,83 (3H,s), 2,72-2,78 (1H,br m), 2,44-2,58 (2H,br m), 2,40 (3H,s), 2,13-2,37(2H,br m), 1,09-1,11(3H,d)
1.6	CHCH ₃	H	H	H	H		CH ₃	UPLCMS, 5 min, t = 2,34 min, m/z = 353 [M+H] ⁺
1.7	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H	Fenilo	CH ₃	7,39-7,55 (5H, m), 7,29-7,31 (1H, s), 2,93-3,05 (2H, s amplio), 2,38-2,42 (3H, s), 2,16-2,23 (3H, m), 1,80-1,90 (2H, m amplio), 1,74-1,80 (1H, m)
1.8	C=O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Fenilo	CH ₃	7,39-7,53 (6H, m), 2,42-2,44 (3H, s), 1,38-1,45 (12H, s),
1.9	CHCH ₃	H	H	H	H	Fenilo	CH ₃	7,38-7,55 (5H, m), 7,29-7,32 (1H, s), 2,25-2,68 (8H, m amplio), 1,07-1,12 (3H, d)

Cmp	A ¹	R ^a	R ^c	R ^b	R ^d	R ¹	R ²	NMR ¹ H NMR (CDCl ₃)
1.10	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	7,88 (1H, t), 7,61 (1H, d), 7,32 (1H, d), 7,13 (1H, s), 3,04 (2H, brs), 2,69 (3H, s), 2,42 (3H, s), 2,23 (1H, d), 2,16 (2H, brs), 1,90 (2H, brs), 1,73 (1H, dt),
1.11	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	7,95 (1H, t), 7,70 (1H, d), 7,37 (1H, d), 7,14 (1H, s), 2,73 (3H, s), 2,68 - 2,57 (4H, m), 2,43 (3H, s), 2,06 (2H, quinteto).
1.12	C=O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		CH ₃	16,47 (1H, s), 7,20-7,35 (5H, m), 2,43 (3H, s), 2,21 (3H, s), 1,52 (3H, s), 1,37 (3H, s),
1.13	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	7,54 (2H,s), 7,38 (1H,s), 7,25 (1H,s), 3,06-3,14 (2H br,m) 2,23 (3H,s), 2,11-2,24 (4H,m), 1,98 (1H,m), 1,85 (1H,m)
1.14	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	16,02 (1H,s), 7,25-7,32 (4H,m), 7,13(1H,s), 3,08 (1H br,t), 2,82(1H br,t), 2,4(3H,s), 2,21(3H,s), 1,97-2,18 (6H,m)
1.15	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	7.7(1H,s), 7.67(2H,s), 7.38(1H,s), 2.87 (1H,m), 2.58 (4H,m), 2.21(3H,s), 2.09-2.18 (2H,m)
1.16	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	16.02 (1H,s), 7.25-7.32 (4H,m), 7.17(1H,s), 2.71(2H,m), 2.45 (2H,m), 2.41 (3H,s), 2.21 (3H,s), 1.98-2.06 (2H,m)
1.17	CHCH ₃	H	H	H	H		CH ₃	16.0 (s, 1H), 7.6 (m, 2H), 7.3 (m, 1H), 7.0 (s, 1H), 2.8 (m, 1H), 2.6 (m, 2H), 2.1 (m, 1H), 1.1 (d, 3H)
1.18	CHCH ₃	H	H	H	H		CH ₃	7.3 (2H, m) 7.0 (3H, m), 3.8 (3H, s), 2.5 (2H, m), 2.4 (1H, m), 2.3 (3H, s), 2.1 (2H, m), 1.2 (3H, d)
1.19	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	7.4 (1H, s), 7.1 (2H, s), 7.38 (2H, s), 3.8 (3H, s), 3.0 (2H, m), 2.4 (3H, s), 2.21(2H, s), 2.07-2.15 (2H, m)
1.20	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	7,4 (1H, s), 7,1 (2H, s), 7,38 (2H, s), 5,5 (1H, s) 3,8 (3H s), 3,0 (2H, m), 2,0 (3H, m), 2,21 (6H, s), 2,07-2,15 (3H, m)

Ejemplos biológicos

Las semillas de una variedad de especies de prueba se siembran en suelo estándar en macetas (*Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Abutilon theophrasti* (ABUTH) y *Amaranthus retroflexus* (AMARE)). Luego del cultivo durante un día (pre-emergencia) o luego de 8 días del cultivo (post-emergencia) en condiciones controladas en un vivero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizan con una solución pulverizadora acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona / agua (50:50) que contiene 0,5% Tween 20 (polioxitileno sorbitán

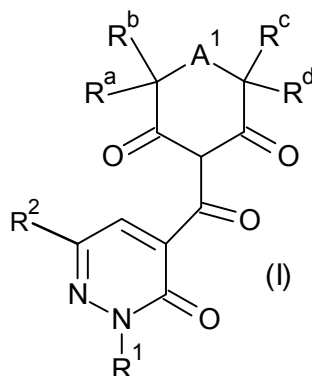
5 monolaurato, CAS RN 9005-64-5). Los compuestos se aplican a 1000 g/h. Las plantas de prueba luego se cultivan en un vivero en condiciones controladas en un vivero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad) y se riegan dos veces por día. Luego de 13 días para la pre- y la post- emergencia, la prueba se evalúa para el porcentaje de daño herbicida causado a la planta. Las actividades biológicas se muestran en la siguiente tabla en una escala de cinco puntos (5 = 80-100% daño; 4 = 60-79% daño; 3 = 40-59% daño; 2 = 20-39% daño; 1 = 0-19% daño).

Compu- esto	Aplicación POST					Aplicación PRE				
	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG
1.1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.8	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto herbicida de la Fórmula (I):



o una sal agronómicamente aceptable de dicho compuesto, en donde:-

- 5 R^1 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₃, cicloalcoxi C₄-C₆ oxasustituido-alquilo C₁-C₃, cicloalquilo C₄-C₆ oxasustituido-alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, cicloalcoxi C₄-C₆ oxasustituido-haloalquilo C₁-C₃, cicloalquilo C₄-C₆ oxasustituido-alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₃, (alcanosulfonilo C₁-C₃-alquil C₁-C₃ amino)-alquilo C₁-C₃, (alcanosulfonilo C₁-C₃-cicloalquil C₃-C₄ amino)-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₆ carbonilo-alquilo C₁-C₃, cicloalquilo C₃-C₆-alqueno C₂-C₆, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, arilcarbonilo-alquilo C₁-C₃ (en donde el arilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes del grupo que consiste en halo, alcoxi C₁-C₃, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃), aril-alquilo C₁-C₆, ariloxi-alquilo C₁-C₆ (en donde en ambos casos el arilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes del grupo que consiste en halo, alcoxi C₁-C₃, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃), y un sistema de anillo mono o bicíclico de tres a diez miembros, que puede ser aromático, saturado o parcialmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, el sistema de anillo siendo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alqueno C₁-C₃, alquino C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquilo C₁-C₆-S(O)p-, haloalquilo C₁-C₆-S(O)p-, arilo, arilo-S(O)p, heteroarilo-S(O)p, ariloxi, heteroariloxi, alcoxi C₁-C₃ carbonilo, alquil C₁-C₃ amino-S(O)p-, alquil C₁-C₃ amino-S(O)p-alquilo C₁-C₃, dialquil C₁-C₃ amino-S(O)p-, dialquil C₁-C₃ amino-S(O)p-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃ aminocarbonilo, alquil C₁-C₃ aminocarbonilo-alquilo C₁-C₃, dialquil C₁-C₃ aminocarbonilo, dialquil C₁-C₃ aminocarbonilo-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃ carbonilamino, alquil C₁-C₃-S(O)p-amino, ciano y nitro; conteniendo los sustituyentes de heteroarilo de uno a tres heteroátomos cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en donde el componente de arilo o heteroarilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halo, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, fenilo, ciano y nitro;

R^2 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₃, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₃, alquilo C₁-C₆-S(O)p- y haloalquilo C₁-C₆-S(O)p-;

30 $p = 0, 1$ o 2 ;

A^1 se selecciona del grupo que consiste en O, C(O) y (CR^eR^f); y

cada R^a , R^b , R^c , R^d , R^e y R^f se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₄ en donde R^a y R^c pueden formar juntos una cadena de alqueno C₁-C₃.

- 35 2. Un compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R^1 se selecciona a partir del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₂-C₃-alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₆, haloalqueno C₂-C₆-alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₃, arilo, un heteroarilo de 5 o 6 miembros, un heteroaril-alquilo C₁-C₃ y heterociclil-alquilo C₁-C₃ de 5 o 6 miembros, conteniendo el heteroarilo o heterociclilo de uno a tres heteroátomos cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en donde el componente de arilo, heterociclilo o heteroarilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halo, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, ciano y nitro.

40 3. Un compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 3, en donde R^1 se selecciona del grupo que consiste en arilo, un heteroarilo de 5 o 6 miembros y un heteroaril-alquilo C₁-C₃ de 5 o 6 miembros, conteniendo el heteroarilo de uno a tres heteroátomos cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y

azufre, y en donde el componente de arilo o heteroarilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halo, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, ciano y nitro.

- 5 4. Un compuesto herbicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R² es hidrógeno o metilo.
5. Una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un adyuvante de formulación agriculturalmente aceptable.
6. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende, además, al menos un plaguicida adicional.
- 10 7. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el plaguicida adicional es un herbicida o un protector contra herbicidas.
8. Un método para controlar malezas en un locus que comprende la aplicación al locus de una cantidad controladora de malezas de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.
9. El uso de un compuesto de la Fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 1 como un herbicida.