

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 396**

51 Int. Cl.:

C07D 403/12 (2006.01)

A01N 43/58 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 43/713 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2013 E 13709932 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2828252**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

20.03.2012 GB 201204893

29.03.2012 GB 201205662

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

28.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MITCHELL, GLYNN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 575 396 T3

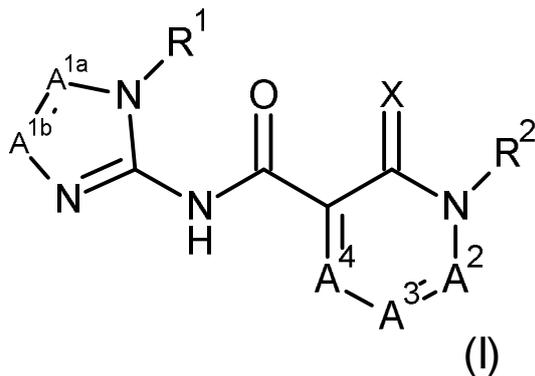
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 relaciona con nuevos compuestos herbicidas, para procesar su preparación, con composiciones herbicidas que comprenden nuevos compuestos y con su uso en el control de malezas, en particular en cultivos de plantas útiles o para inhibir el crecimiento vegetal.

Las arilcarboxamidas herbicidas N-(Tetrazol-5-ilo) y N-(Triazol-5-ilo) se divulgan en WO2012/028579. La presente invención se relaciona con el suministro de otros compuestos de este tipo. Por lo tanto, de conformidad con la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I):



o una sal agronómica aceptable de este,

donde:

X es O o S;

A^{1a} y A^{1b} se seleccionan independientemente de CH y N, donde A^{1a} y A^{1b} no son ambos CH;

A² es N;

A³ es CR⁴;

A⁴ es CR⁵;

donde

R¹ se selecciona del grupo que consiste en alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆ y alcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₃;

R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alcoxiC₁₋₃-alquiloC₁₋₃, alcoxiC₁₋₃-alcoxiC₂₋₃-alquiloC₁₋₃, haloalcoxiC₁₋₃-alquiloC₁₋₃, (alquilC₁₋₃ sulfonyl-alquilC₁₋₃ amino)-alquiloC₁₋₃, (alquilC₁₋₃ sulfonyl-cicloalquilC₃₋₄amino)-alquiloC₁₋₃, alquilC₁₋₆carbonilo-alquiloC₁₋₃, cicloalquiloC₃₋₆-alquenoC₂₋₆, alquenoC₂₋₆, alquenoC₂₋₆, haloalquenoC₂₋₆, ciano-alquiloC₁₋₆, arilcarbonil-alquiloC₁₋₃, arilalquiloC₁₋₆, ariloxi-alquiloC₁₋₆ (donde dichos grupos arilos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes del grupo que consiste en halógeno, alcoxiC₁₋₃, alquiloC₁₋₃, haloalquiloC₁₋₃), y un sistema anular monocíclico 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 de los cuales se selecciona independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, donde el sistema anular está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en nitro, ciano, halógeno, alquiloC₁₋₃, haloalquiloC₁₋₃, alquenoC₂₋₃, alquenoC₂₋₃, alcoxiC₁₋₃, haloalcoxiC₁₋₃, alquiloC₁₋₆-S(O)_p- y haloalquiloC₁₋₆-S(O)_p;

R⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₆, haloalcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₆, alcoxiC₁₋₆-alcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₆, alcoxiC₁₋₆, haloalcoxiC₁₋₆, alcoxiC₁₋₆-alcoxiC₂₋₆, alquilC₁₋₆amino, dialquilC₁₋₆amino, ciano, alquiloC₁₋₆-S(O)_p- y haloalquiloC₁₋₆-S(O)_p;

R⁵ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆ y alcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₃; y

p = 0, 1 o 2.

Halógeno (o halo) comprende flúor, cloro, bromo y yodo. Lo mismo se aplica al halógeno en el contexto de otras

definiciones, 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.

Los grupos alcoxi tienen preferentemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, o terc-butoxi o un isómero de pentiloxi o hexiloxi, preferentemente metoxi y etoxi. Debe entenderse que dos sustituyentes alcoxi presentes en el mismo átomo de carbono pueden unirse para formar un grupo espiro. Por lo tanto, los grupos metilo presentes en dos sustituyentes metoxi pueden unirse para formar un sustituyente espiro 1.3 dioxolano, por ejemplo. Dicha posibilidad se encuentra dentro del alcance de la presente invención.

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, preferentemente difluorometoxi, 2-cloroetoxi o trifluorometoxi.

Alquilo_{C₁-C₆}-S- (alquiltio) es por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio, o terc-butiltio, preferentemente metiltio o etiltio.

Alquilo_{C₁-C₆}-S(O)- (alquilsulfinilo) es por ejemplo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, propilsulfinilo, isopropilsulfinilo, n-butilsulfinilo, isobutilsulfinilo, sec-butilsulfinilo o terc-butilsulfinilo, preferentemente metilsulfinilo o etilsulfinilo.

Alquilo_{C₁-C₆}-S(O)2- (alquilsulfonilo) es por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, isopropilsulfonilo, n-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, sec-butilsulfonilo o terc-butilsulfonilo, preferentemente metilsulfonilo o etilsulfonilo.

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 prefieren los grupos alquilamino que tienen una longitud de cadena de 1 a 4 átomos de carbono.

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

En un aspecto particular de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I) donde A^{1a} es CH o N y A^{1b} es N.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I), donde A^{1a} es N y A^{1b} es CH o N.

En una realización preferida de la invención X es O.

En una realización preferida de la invención, A^{1a} y A^{1b} son ambos N.

En otra realización preferida, R¹ es metilo o etilo, preferentemente metilo.

En otra realización preferida, R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo_{C₁-C₆}, alcoxi_{C₁-C₃}-alquilo_{C₁-C₃}, haloalcoxi_{C₁-C₃}-alquilo_{C₁-C₃}, fenilo y un sistema anular heteroaromático de 5 o 6 miembros que contiene de 1 a 4 heteroátomos cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre; el fenilo o el sistema anular heteroaromático de 5 o 6 miembros está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en nitro, ciano, halógeno, alquilo_{C₁-C₃}, haloalquilo_{C₁-C₃}, alquenilo_{C₂-C₃}, alquinilo_{C₂-C₃}, alcoxi_{C₁-C₃}, haloalcoxi_{C₁-C₃}, alquilo_{C₁-C₆}-S(O)p- y haloalquilo_{C₁-C₆}-S(O)p-.

En una realización más preferida, R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo_{C₁-C₆}, alcoxi_{C₁-C₃}-alquilo_{C₁-C₃}, alquil_{C₁-C₆}carbonilo-alquilo_{C₁-C₃}, bencilo, piridilo y fenilo, donde los grupos bencilo, piridilo, fenilo están opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en ciano, halógeno, alquilo_{C₁-C₃}, haloalquilo_{C₁-C₃}, alquenilo_{C₂-C₃}, alcoxi_{C₁-C₃}- y haloalcoxi_{C₁-C₃}.

En una realización aún más preferida, R² se selecciona del grupo que consiste en alcoxi_{C₁-C₃}-alquilo_{C₁-C₃}- (preferentemente metoxietilo-), piridilo y fenilo, donde los grupos piridilo y fenilo están opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en ciano, halógeno (preferentemente flúor, cloro o bromo), alquilo_{C₁-C₃}- (preferentemente metilo o etilo), alquenilo_{C₂-C₃}- (preferentemente vinilo), alquinilo_{C₂-C₃}- (preferentemente etinilo) y alcoxi_{C₁-C₃}- (preferentemente metoxi o etoxi).

En otra realización, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo o halógeno.

En otra realización, R⁵ es hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno.

5 Los compuestos de Fórmula I pueden contener centros asimétricos y pueden estar presentes como un enantiómero único, en pares de enantiómeros en cualquier proporción o donde más de un centro asimétrico está presente, pueden contener diastereoisómeros en todas las proporciones posibles. Generalmente, uno de los enantiómeros ha mejorado su actividad biológica en comparación con las otras posibilidades.

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

10 Asimismo, los compuestos de Fórmula I pueden estar en equilibrio con formas tautoméricas alternativas. Debe apreciarse que todas las formas tautoméricas (un tautómero único o mezclas de este), mezclas racémicas e isómeros únicos se incluyen dentro del alcance de la presente invención.

15 La presente invención también incluye sales agrónomicamente aceptables que los compuestos de Fórmula I pueden formar con aminas (por ejemplo, amoniaco, dimetilamina y trietilamina), bases de metal alcalino y metal alcalinotérreo o de amonio cuaternario. Dentro de los hidróxidos, óxidos, alcóxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo y carbonatos de hidrógeno y carbonatos utilizados como formadores de sal, se deben enfatizar los hidróxidos, alcóxidos, óxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio pero especialmente aquellos de sodio, magnesio y calcio. Asimismo, se puede utilizar la sal de trimetilsulfonio correspondiente.

20 Los compuestos de Fórmula (I) de conformidad con la invención pueden utilizarse como herbicidas por sí solos, pero se formulan generalmente en composiciones herbicidas mediante la utilización de adyuvantes de formulación, como vehículos, disolventes y agentes tensioactivos (SFA). Por lo tanto, la presente invención proporciona además una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable. La composición puede tener la forma de concentrados que se diluyen antes del uso, a pesar de que se pueden preparar composiciones listas para usar. La dilución definitiva suele realizarse con agua, pero puede realizarse en lugar de agua o junto con esta, con, por ejemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

25 Las composiciones herbicidas comprenden generalmente de un 0.1 a un 99% en peso, especialmente de un 0.1 a un 95% en peso, compuestos de Fórmula I y de un 1 a un 99,9% en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferentemente de un 0 a un 25% en peso de una sustancia tensioactiva.

30 Las composiciones se pueden seleccionar entre varios tipos de formulaciones, muchos de los cuales se conocen del Manual de Desarrollo y Uso de las Especificaciones FAO para los Productos de Protección Vegetal, 5ta edición, 1999. Estos incluyen polvos espolvoreables (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 ultrabajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, suspensiones de cápsulas (CS) y formulaciones para el tratamiento de semillas. El tipo de formulación seleccionada en cada caso dependerá del fin particular deseado y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de Fórmula (I).

35 Los polvos espolvoreables (DP) se pueden preparar mezclando un compuesto de Fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kieselguhr, creta, tierras de diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y moliendo la mezcla mecánicamente hasta obtener un polvo fino.

40 Los polvos solubles (SP) se pueden preparar mezclando un compuesto de Fórmula (I) con una o más sales inorgánicas hidrosolubles (como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos hidrosolubles (como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes, para mejorar su dispersabilidad/solubilidad en agua. A continuación, la mezcla se muele para obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

45 Los polvos humectables (WP) se pueden preparar mezclando un compuesto de Fórmula (I) con uno o más vehículos o diluyentes sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión, para facilitar su dispersión en líquidos. A continuación, la mezcla se muele para obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

50 Los gránulos (GR) pueden formarse granulando una mezcla de un compuesto de Fórmula (I) y uno o más vehículos o diluyentes sólidos en polvo, o a partir de gránulos preformados absorbiendo dicho compuesto de Fórmula (I) (o una solución de este en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de fuller, kieselguhr, tierras de diatomeas o marlos de maíz molidos) o adsorbiendo un compuesto

de Fórmula (I) (o una solución de este en un agente adecuado) en un material de núcleo duro (como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando cuando sea necesario. Los agentes que se emplean habitualmente para facilitar la absorción o adsorción incluyen disolventes (como disolventes de petróleo aromáticos y alifáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes aglutinantes (como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o más aditivos diferentes en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

Los concentrados dispersables (DC) se pueden preparar disolviendo un compuesto de Fórmula (I) en agua o 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 prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).

Los concentrados emulsionables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar disolviendo un compuesto de Fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contenga opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los disolventes orgánicos adecuados para emplear en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (como alquilbencenos o alquilnaftalenos, por ejemplo, SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca comercial registrada), cetonas (como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (como alcohol bencílico, alcohol furfúrico o butanol), N-alquilpirrolidonas (como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (como la dimetilamida de un ácido graso C8-C10) e hidrocarburos clorados. Un producto EC se puede emulsionar espontáneamente al añadir agua para producir una emulsión con suficiente estabilidad para poder aplicarla por pulverización con un equipo adecuado.

La preparación de una EW implica obtener un compuesto de Fórmula (I), ya sea como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, normalmente inferior a 70 °C) o en solución (disolviéndolo en un disolvente adecuado), y a continuación emulsionar el líquido o la solución resultante en agua que contenga uno o más SFA, con un cizallamiento elevado, para producir una emulsión. Los disolventes adecuados para emplear en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (como clorobencenos), disolventes aromáticos (como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos adecuados que presentan una solubilidad baja en agua.

Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más SFA para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Hay un compuesto de Fórmula (I) presente inicialmente en el agua o en la mezcla de disolventes/SFA. Los disolventes adecuados para emplear en ME incluyen los descritos previamente en la presente para emplear en EC o en EW. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (se puede determinar qué sistema está presente mediante medidas de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar pesticidas solubles en agua o solubles en aceites en la misma formulación. Una ME se puede diluir en agua, ya sea manteniéndose como una microemulsión o formando una emulsión de aceite en agua convencional.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de Fórmula (I). Los SC se pueden preparar moliendo el compuesto de Fórmula (I) sólido con un molino de bolas o de microesferas en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la cual sedimentan las partículas. Como alternativa, se puede moler un compuesto de Fórmula (I) en seco y añadirlo a agua, la cual contiene los agentes descritos previamente en la presente, para producir el producto final deseado.

Las formulaciones de aerosol comprenden un compuesto de Fórmula (I) y un propelente adecuado (por ejemplo, n-butano). También se puede disolver o dispersar un compuesto de Fórmula (I) en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua como n-propanol) con el fin de proporcionar composiciones para emplear en bombas de pulverización no presurizadas y activadas manualmente.

Las suspensiones de cápsulas (CS) se pueden preparar de manera similar a la preparación de las formulaciones de tipo EW, pero con una etapa adicional de polimerización, de manera que se obtiene una dispersión acuosa de microgotas de aceite, en la cual cada microgota de aceite está encapsulada en una cubierta polimérica y contiene un compuesto de Fórmula (I) y, opcionalmente, un vehículo o diluyente adecuado para este. La cubierta polimérica se puede producir tanto mediante una reacción de policondensación interfacial como mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto de Fórmula (I) y se pueden emplear para el tratamiento de semillas. También se puede formular un compuesto de Fórmula (I) en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

La composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición (por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución en superficies; la resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o la recaptación o movilidad de un compuesto de Fórmula (I)). Estos aditivos incluyen agentes

tensioactivos (SFA), aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo, ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (como el aceite de soja o de colza) y mezclas de estos con otros adyuvantes biopotenciadores (ingredientes que pueden promover o modificar la acción de un compuesto de Fórmula (I)).

5 Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser SFA de superficie de tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

Los SFA adecuados de tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolininas y sales de aminas.

10 Los SFA aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos y ácido sulfúrico (por ejemplo, laurilsulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de di-iso-propil y tri-iso-propil-naftalenosulfonatos de sodio), sulfatos de éteres, sulfatos de éteres de alcoholes (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éteres (por ejemplo, lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de tipo fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (principalmente monoésteres) o pentóxido de fósforo (principalmente diésteres), por ejemplo, la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; además, estos productos se pueden etoxilar), sulfosuccinamatos, parafina o sulfonatos, tauratos y lignosulfonatos de olefinas.

Los SFA adecuados de tipo anfótero incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

20 Los SFA adecuados de tipo no iónico incluyen productos de la condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos, con alcoholes grasos (como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales obtenidos a partir de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; 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 polietilenglicólicos de ácidos grasos); óxidos de aminas (por ejemplo, óxido de laurildimetilamina); y lecitinas.

25 Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa sódica) y arcillas esponjosas (como bentonita o atapulgita).

La composición de la presente invención puede comprender además, al menos un pesticida adicional. Por ejemplo, los compuestos de conformidad con la invención pueden emplearse también en combinación con otros herbicidas o reguladores del crecimiento vegetal. En una realización preferida el pesticida adicional es un herbicida y/o un protector herbicida. Los ejemplos de dichas mezclas son (en donde "I" representa un compuesto de Fórmula I). I + acetoclor, I + acifluorfen, I + acifluorfen sódico, I + aclonifen, I + acroleína, I + alaclor, I + alloxidim, I + ametrina, I + amicarbazona, I + amidosulfurón, I + aminopirralida, I + amitrol, I + anilofós, I + asulam, I + atrazina, I + azafenidina, I + azimsulfurón, I + BCPC, I + beflubutamida, I + benazolina, I + bencarbazona, I + benfluralina, I + benfuresato, I + bensulfurón, I + bensulfurón-metilo, I + bensulida, I + bentazona, I + benzfendizona, I + benzobiciclón, I + benzofenap, I + biciclopirona, I + bifenox, I + bilanafós, I + bispiribac, I + bispiribac-sodio, I + borax, I + bromacilo, I + bromobutida, I + bromoxinilo, I + butaclor, I + butamifós, I + butralina, I + butroxidim, I + butilato, I + ácido cacoldico, I + clorato de calcio, I + cafenstrol, I + carbetamida, I + carfentrazona, I + carfentrazona-etilo, I + clorflurenol, I + clorflurenol-metilo, I + cloridazón, I + clorimurón, I + clorimuron-etilo, I + ácido cloroacético, I + clorotolurón, I + cloroprofam, I + clorsulfurón, I + clortal, I + clortal-dimetilo, I + cinidón-etilo, I + cinmetilina, I + cinosulfurón, I + cisanilida, I + cletodim, I + clodinafop, I + clodinafop-propargilo, I + clomazona, I + clomeprop, I + clopiralid, I + cloransulam, I + cloransulam-metilo, I + cianazina, I + cicloato, I + ciclosulfamurón, I + cicloxidim, I + cihalofop, I + cihalofop-butilo, I + 2,4-D, I + daimurón, I + dalapon, I + dazomet, I + 2,4-DB, I + I + desmedifam, I + dicamba, I + diclobenilo, I + diclorprop, I + diclorprop-P, I + diclofop, I + diclofop-metilo, I + diclosulam, I + difenzoquat, I + difenzoquat metilsulfato, I + diflufenicán, I + diflufenzopir, I + dimefurón, I + dimepiperato, I + dimetaclor, I + dimetametrina, I + dimetenamida, I + dimetenamida-P, I + dimetipina, I + ácido dimetilar Sénico, I + dinitramina, I + dinoterb, I + difenamida, I + dipropetrina, I + dicuat, I + dibromuro de dicuat, I + ditiopir, I + diurón, I + endotal, I + EPTC, I + esprocarb, I + etalfluralina, I + etametsulfurón, I + etametsulfurón-metilo, I + etefón, I + etofumesato, I + etoxifén, I + etoxisulfurón, I + etobenzanid, I + fenoxaprop-P, I + fenoxaprop-P-etilo, I + fentrazamida, I + sulfato ferroso, I + flamprop-M, I + flazasulfurón, I + florasulam, I + fluzafop, I + fluzafop-butilo, I + fluzafop-P, I + fluzafop-P-butilo, I + fluazolato, I + flucarbazona, I + flucarbazona-sodio, I + flucetosulfurón, I + flucloralina, I + flufenacet, I + flufenpir, I + flufenpir-etilo, I + flumetralina, I + flumetsulam, I + flumiclorac, I + flumiclorac-pentilo, I + flumioxazina, I + flumipropina, I + fluometurón, I + fluoroglicofen, I + fluoroglicofen-etilo, I + fluoxaprop, I + flupoxam, I + flupropacilo, I + flupropanato, I + flupirsulfurón, I + flupirsulfurón-metil-sodio, I + flurenol, I + fluridona, I + flurocloridona, I + fluroxipir, I + flurtamona, I + flutiacet, I + flutiacet-metilo, I + fomesafén, I + foramsulfurón, I + fosamina, I + glufosinato, I + glufosinato-amonio, I + glifosato, I + halauxifén, I + halosulfurón, I + halosulfurón-metilo, I + haloxifop, I + haloxifop-P, I + hexazinona, I + imazametabenz, I + imazametabenz-metilo, I + imazamox, I + imazapic, I + imazapir, I + imazaquina, I + imazetapir, I + imazosulfurón, I + indanofán, I + yndaziflam, I + yodometano, I + yodosulfurón, I + yodosulfurón-metil-sodio, I + ioxinilo, I + isoproturón, I + isourón, I + isoxabén, I + isoxaclortol, I +

isoxaflutol, I + isoxapirifop, I + carbutilato, I + lactofen, I + lenacilo, I + linurón, I + mecoprop, I + mecoprop-P, I + mefenacet, I + mefluidida, I + mesosulfurón, I + mesosulfurón-metilo, I + mesotriona, I + metam, I + metamifop, I + metamitrón, I + metazaclor, I + metabenztiaturón, I + metazol, I + ácido metilarsónico, I + metildimrón, I + isotiocianato de metilo, I + metolaclor, I + S-metolaclor, I + metosulam, I + metoxurón, I + metribuzina, I + metsulfurón, I + metsulfurón-metilo, I + molinato, I + monolinurón, I + naproanilida, I + napropamida, I + naptalam, I + neburón, I + nicosulfurón, I + n-metil glifosato, I + ácido nonanoico, I + norflurazon, I + ácido oleico (ácidos grasos), I + orbencarb, I + ortosulfamurón, I + orizalin, I + oxadiargilo, I + oxadiazón, I + oxasulfurón, I + oxaziclomefona, I + oxifluorfen, I + paraquat, I + dicloruro de paraquat, I + pebulato, I + pendimetalina, I + penoxsulam, I + pentaclorofenol, I + pentanoclor, I + pentoxazona, I + petoxamid, I + fenmedifam, I + picloram, I + picolinafén, I + pinoxadén, I + piperofós, I + pretilaclor, I + primisulfurón, I + primisulfurón-metilo, I + prodiamina, I + profoxidim, I + prohexadiona-calcio, I + prometón, I + prometrina, I + propaclor, I + propanilo, I + propaquizafop, I + propazina, I + profam, I + propisoclor, I + propoxicarbazona, I + propoxicarbazona-sodio, I + propizamida, I + prosulfocarb, I + prosulfurón, I + piraclonil, I + piraflufén, I + piraflufén-etilo, I + pirasulfotol, I + pirazolinato, I + pirazosulfurón, I + pirazosulfurón-etilo, I + pirazoxifen, I + piribenzoxim, I + piributicarb, I + piridafol, I + piridato, I + piriftalid, I + piriminobac, I + piriminobac-metilo, I + pirimisulfán, I + piritiobac, I + piritiobac-sodio, I + piroxasulfona, I + piroxsulam, I + quinclorac, I + quinmerac, I + quinoclamina, I + quizalofop, I + quizalofop-P, I + rimsulfurón, I + saflufenacilo, I + setoxidim, I + sidurón, I + simazina, I + simetrina, I + clorato de sodio, I + sulcotriona, I + sulfentrazona, I + sulfometurón, I + sulfometuron-metilo, I + sulfosato, I + sulfosulfurón, I + ácido sulfúrico, I + tebutiurón, I + tefuriltriona, I + tembotriona, I + tepraloxidim, I + terbacilo, I + terbumeton, I + terbutilazina, I + terbutrina, I + tenilclor, I + tiazopir, I + tifensulfurón, I + tiencarbazona, I + tifensulfurón-metilo, I + tiobencarb, I + topramezona, I + tralcoxidim, I + tri-allato, I + triasulfurón, I + triaziflam, I + tribenurón, I + tribenurón-metilo, I + triclopir, I + trietazina, I + trifloxisulfurón, I + trifloxisulfurón-sodio, I + trifluralina, I + triflusulfurón, I + triflusulfurón-metilo, I + trihidroxitriazina, I + trinexapac-etilo, I + tritosulfurón, I + éster etílico de ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético (CAS RN 353292-31-6).
 Asimismo, los compuestos de la presente invención pueden combinarse con compuestos herbicidas divulgados en WO06/024820 y/o WO07/096576.

Los productos de mezcla del compuesto de Fórmula I pueden tener la forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en el Manual de Pesticidas, 14ta edición, Consejo Británico de Protección de Cultivos, 2006.

El compuesto de Fórmula I puede utilizarse también en mezclas con otros agroquímicos como fungicidas, nematocidas o insecticidas, ejemplos de los cuales aparecen en el Manual de Pesticidas.

La proporción de mezcla del compuesto de Fórmula I y el producto de mezcla es preferentemente de 1: 100 a 1000:1.

Las mezclas pueden emplearse de manera ventajosa en las formulaciones previamente mencionadas (en cuyo caso, el "ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de Fórmula I con el producto de mezcla).

Los compuestos de Fórmula I de conformidad con la invención también pueden emplearse en combinación con uno o más de otros protectores. Asimismo, las mezclas de un compuesto de Fórmula I de conformidad con la invención con uno o más de otros herbicidas pueden emplearse en combinación con uno o más de otros protectores. Los protectores pueden ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosumfamid (CAS RN 221667-31-8), diclorimid, fenclorazol-etilo, fenclorim, fluxofenim, furilazol y el isómero R correspondiente, isoxadifén-etilo, mepiridietilo, oxabetrinilo, N-isopropil-4-(2-metoxi-benzoilsulfamoil)-benzamida (CAS RN 221668-34-4). Otras posibilidades incluyen compuestos protectores divulgados en, por ejemplo, EP0365484 por ejemplo N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Se prefieren particularmente las mezclas de un compuesto de Fórmula I con ciprosumfamid, isoxadifén-etilo, cloquintocet-mexilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

Los protectores del compuesto de Fórmula I pueden utilizarse en la forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en el Manual de Pesticidas, 14ta edición (BCPC), 2006. La referencia al cloquintocet-mexilo es aplicable a litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o sal de fosfonio de este como se divulga en WO 02/34048 y la referencia a fenclorazol-etilo es aplicable también a fenclorazol, entre otros.

Preferentemente, la proporción de mezcla del compuesto de Fórmula I y del protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

Las mezclas pueden emplearse de manera ventajosa en las formulaciones previamente mencionadas (en cuyo caso, "el ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de Fórmula I con el protector).

La presente invención proporciona un método para controlar selectivamente la maleza en el locus que comprende plantas cultivadas y malezas, donde el método comprende la aplicación en el locus de una cantidad de control de malezas de una composición de conformidad con la presente invención. "Control" significa matar, reducir o demorar

el crecimiento o prevenir o reducir la germinación. Generalmente, las plantas a ser controladas son plantas indeseadas (malezas). "Locus" significa el área donde las plantas crecen o crecerán.

5 Las tasas de aplicación de compuestos de Fórmula I pueden variar dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre o post-emergencia; recubrimiento de semillas; aplicación al surco para siembra; sin aplicación de labranza, etc.), la planta cultivada, la(s) maleza(s) que se desea controlar, las condiciones climáticas prevalientes y otros factores regulados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de Fórmula I de conformidad con la invención se aplican generalmente en una proporción de 10 a 2000g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.

10 La aplicación se realiza, generalmente, pulverizando la composición, generalmente mediante un pulverizador montado en un tractor para áreas grandes, pero también pueden utilizarse otros métodos como espolvoreo (para polvos), goteo o empapado.

Las plantas útiles en las que se puede utilizar la composición de conformidad con la invención incluyen cultivos como cereales, por ejemplo, cebada y trigo, algodón, colza, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha, caña de azúcar y pasto.

15 Las plantas de cultivo pueden incluir también árboles, como frutales, palmeras, cocoteros y otras nueces. También se incluyen viñas como uvas, arbustos frutales y plantas frutales y vegetales.

20 Se entiende que los cultivos incluyen aquellos que se han convertido en cultivos tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa- e inhibidores de HPPD) mediante métodos convencionales de cultivo o mediante ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes al glifosfato y glufosinato disponibles para la venta con las marcas RoundupReady® y LibertyLink®.

25 En una realización preferida, la planta cultivada se vuelve tolerante a los inhibidores de HPPD mediante ingeniería genética. Los métodos para que las plantas cultivadas se vuelvan tolerantes a los inhibidores de HPPD son conocidos, por ejemplo de WO0246387. Por lo tanto, en una realización más preferida, la planta cultivada es transgénica respecto de un polinucleótido que comprende una secuencia de ADN que codifica a una enzima HPPD resistente al inhibidor de HPPD derivada de una bacteria, más particularmente de *Pseudomonas fluorescens* o *Shewanella colwelliana*, o de una planta, más particularmente, derivada de una planta monocotiledónea, o aún más particularmente, de cebada, maíz, trigo, arroz, o especies de *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* o *Avena*.

35 Asimismo, se entiende que los cultivos son aquellos que se han vuelto resistentes a insectos nocivos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al piral del maíz), algodón Bt (resistente al gorgojo de cápsula de algodón) y papas Bt (resistente al escarabajo de la papa del Colorado). Los ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (semillas de Syngenta). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente mediante las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Los ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen en EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Los ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican para una 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 vegetales o el material para semillas de estos pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (acontecimientos transgénicos "acumulados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida a la vez que es tolerante al glifosato.

40 Debe entenderse que los cultivos incluyen aquellos que se obtienen mediante métodos de cultivo convencionales o ingeniería genética y contienen los llamados rasgos externos (por ejemplo, mejor estabilidad de almacenamiento, mayor valor nutricional y mejor sabor).

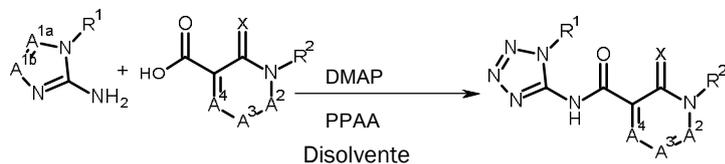
Otras plantas útiles incluyen la grama, por ejemplo en campos de golf, césped, parques y carreteras, o cultivados para la venta para terrón y plantas ornamentales como flores y arbustos.

50 Las composiciones pueden utilizarse para controlar plantas indeseadas (colectivamente, "malezas"). Las malezas a controlar 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 pueden incluir plantas que se consideran plantas de cultivo pero que crecen fuera del área de cultivo ("escape") o que crecen de la semilla que queda de la plantación anterior de un cultivo diferente ("voluntarias"). Dichas

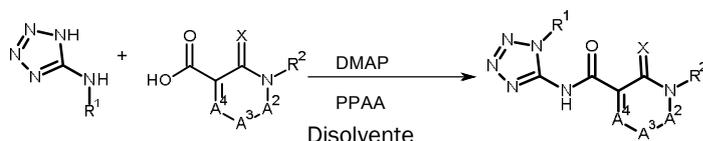
voluntarias o escapes pueden ser tolerantes a algunos herbicidas.

Los compuestos de la presente invención pueden prepararse de conformidad con el siguiente esquema.

Esquema 1: Reacción de un ácido carboxílico activado con 1-alkil-5-aminotetrazol:

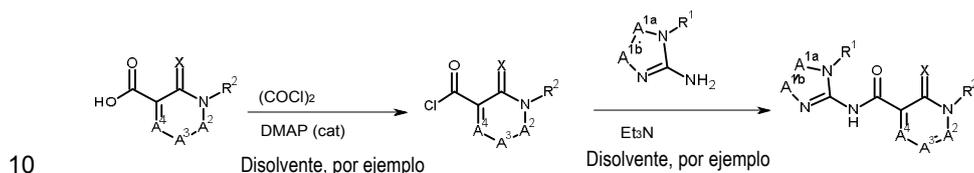


5 **Esquema 2:** Reacción de un ácido carboxílico activado con 5-(alquilamino)tetrazol:



En cada caso, DMAP = 4-dimetilaminopiridina, PPA= anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico y el disolvente es un disolvente orgánico no pórico como acetato de etilo o diclorometano.

Esquema 3: Reacción de un cloruro de ácido con un aminotriazol o un aminotetrazol:



Los ácidos carboxílicos pueden prepararse mediante métodos conocidos, o métodos análogos a los métodos conocidos. Los ejemplos de dichos métodos se describen a continuación.

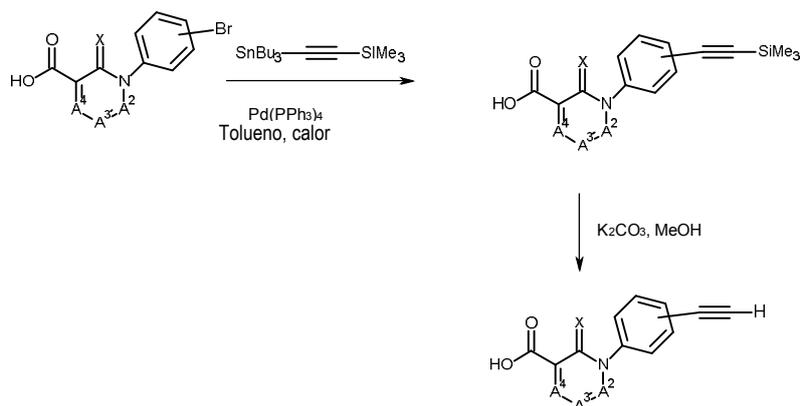
En los casos donde R² es un bromuro de arilo o heteroarilo, este puede convertirse en el nitrilo correspondiente mediante el método se indica en el Esquema 4.

15 **Esquema 4:** Conversión de un bromuro de arilo en nitrilo de arilo:



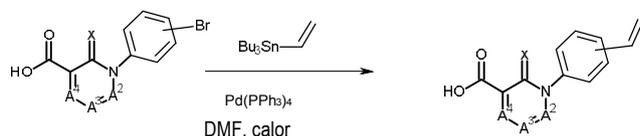
En los casos donde R² es un bromuro de arilo o heteroarilo, este puede convertirse en un acetileno mediante el método se indica en el Esquema 5. El uso de un tributilestanil C₃ – C₆-acetileno en la primera etapa resulta en la formación del acetileno de arilo C₃ – C₆-sustituido.

20 **Esquema 5:** Conversión de un bromuro de arilo en un acetileno:



En los casos donde R^2 es un bromuro de arilo o heteroarilo, este puede convertirse en un alqueno mediante el método se indica en el Esquema 6.

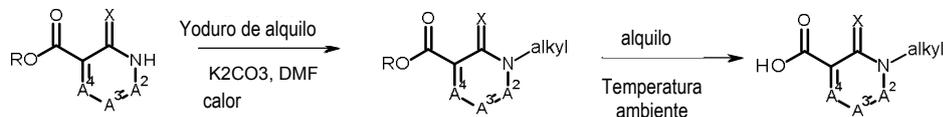
Esquema 6: Conversión de un bromuro de arilo en un alqueno:



5

En los casos donde R^2 es alquilo, el ácido carboxílico puede prepararse mediante N-alquilación del éster NH seguido por la desesterificación como se indica en el Esquema 7.

Esquema 7: Formación de un ácido carboxílico heterocíclico - N-alquilación de heterociclo (es decir R^2 = alquilo (sustituido):

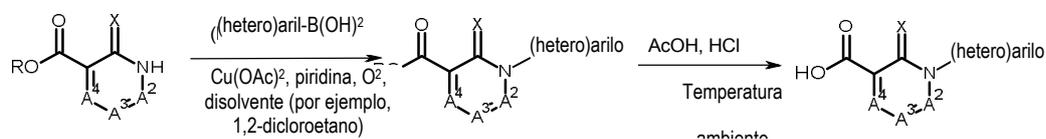


10

En los casos donde R^2 es arilo o heteroarilo, el ácido carboxílico puede prepararse mediante N-(hetero)arilación del éster NH seguido de la desesterificación como se muestra en el Esquema 8.

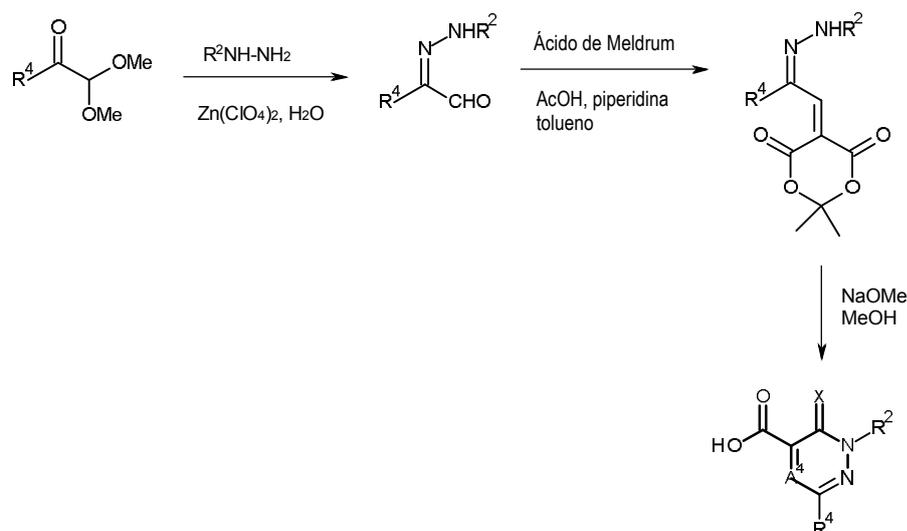
Esquema 8: Formación de ácido carboxílico heterocíclico - N-arilación de heterociclo (es decir, R^2 = arilo/heteroarilo(sustituido):

15



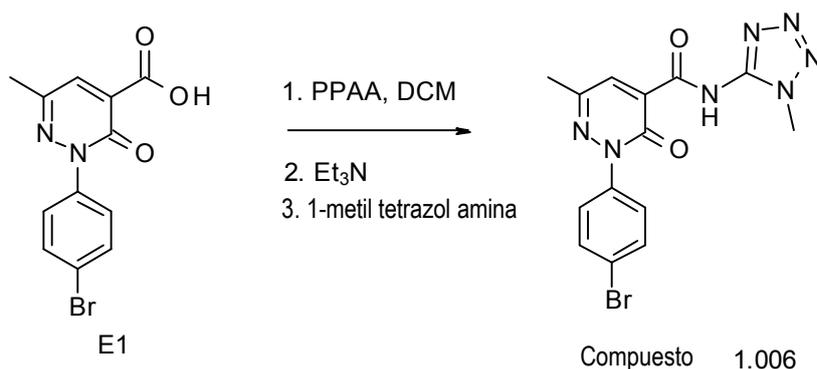
Los ácidos carboxílicos también pueden prepararse mediante síntesis anular. En los casos donde el anillo es piridazonina, el anillo puede construirse mediante el método se indica en el Esquema 9.

Esquema 9: Formación de ácido carboxílico heterocíclico – construcción de anillo de piridazonina:



Los siguientes ejemplos no limitantes proporcionan métodos de síntesis específica para compuestos representativos de la presente invención, como se indica en las Tablas 1 a 12 a continuación.

Ejemplo P1: Procedimiento experimental para la síntesis del compuesto 1.006

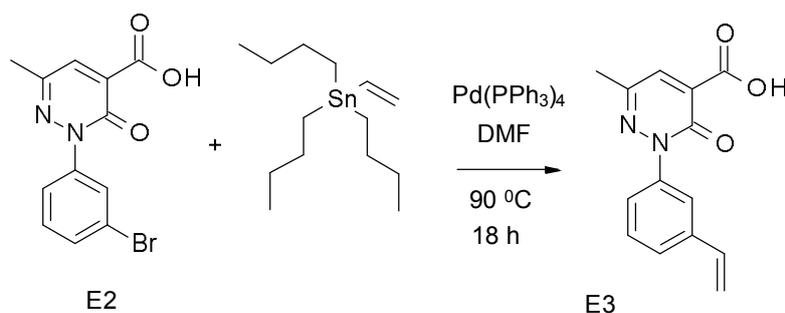


5

10

A una solución del ácido carboxílico E1 (500 mg, 1.620 mmol) y 5-amino-1-metiltetrazol (192 mg, 1.94 mmol) en diclorometano de grado HPLC (15 ml), se agregó por goteo trietilamina seca (0.661 ml, 4.80 mmol) a 0°C y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 min. Se agregó posteriormente PPA (50 % en acetato de etilo, 2 ml, 3.24 mmol) y se continuó agitando durante 15 horas adicionales. La mezcla de reacción se diluyó con 30 ml de diclorometano y la solución de diclorometano se lavó con agua (1x10 ml), salmuera (1x10 ml), se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar el producto en bruto, que se purificó en Combiflash utilizando acetato de etilo-hexano para proporcionar el compuesto deseado 1.006 como un sólido blanco (160 mg), Rendimiento: 25%.

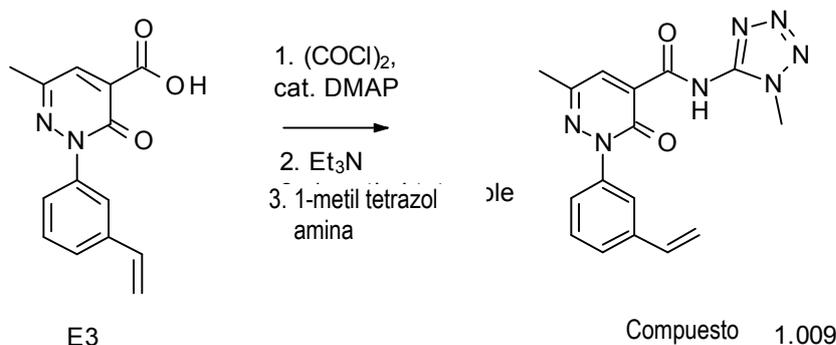
Ejemplo P2: Procedimiento experimental para la síntesis del compuesto 1.009



15

ETAPA 1: La piridazina E2 (10 g, 0.032 mol) se disolvió en DMF seco (100 ml) en un recipiente de fondo redondo y

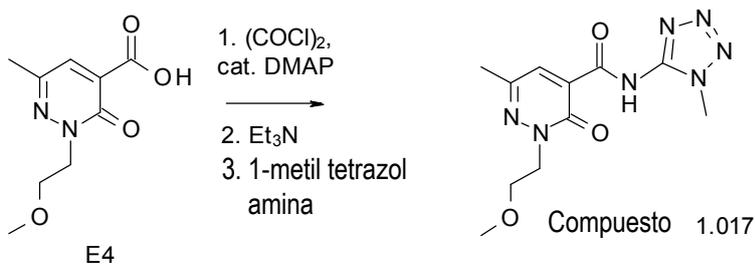
- 5 se desgasificó durante 10 min. Posteriormente se agregó tributilvinil estaño (20 ml, 0.048 mol) y la solución se desgasificó durante unos 10 min. adicionales. Se agregó tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (1.87 g, 0.0016 mol) y la mezcla se desgasificó durante 10 min. La mezcla de reacción se calentó a 90 °C, agitándose durante 18 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se basificó hasta un pH de 12-13 con solución de hidróxido de sodio 1M y esta solución se lavó con acetato de etilo. Posteriormente, la fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico 6M y se extrajo con acetato de etilo (150 ml x 3). Los extractos combinados de la fase acuosa ácida se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron bajo presión reducida. El sólido resultante marrón se trituró con metanol en hexano (10%) para proporcionar el compuesto vinilo E3.



- 10 ETAPA 2: A una suspensión del ácido carboxílico E3 (200 mg, 0.781 mmol) en diclorometano de grado HPLC (15 ml), se agregaron a 0°C DMAP cat. y cloruro de oxalilo (0.1 ml, 1.16 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas y se concentró bajo presión reducida para proporcionar el cloruro de ácido bruto, que se utilizó sin purificación adicional.

- 15 El cloruro de ácido bruto se disolvió en diclorometano de grado HPLC (10 ml) y se agregó en una porción 5-amino-1-metiltetrazol (93 mg, 0.94 mmol). Después de agitarse durante 10 min, se agregó por goteo trietilamina seca (0.216 ml, 1.56 mmol) a 0°C y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h adicionales. La mezcla de reacción se diluyó con 30 ml diclorometano y la solución de diclorometano se lavó con agua (1x10 ml), salmuera (1x10 ml), se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar el producto en bruto, que se purificó en Combiflash utilizando disolvente de acetato de etilo-hexano para proporcionar 80 mg del compuesto deseado 1.009 como un sólido blanco. Rendimiento: 26%.
- 20

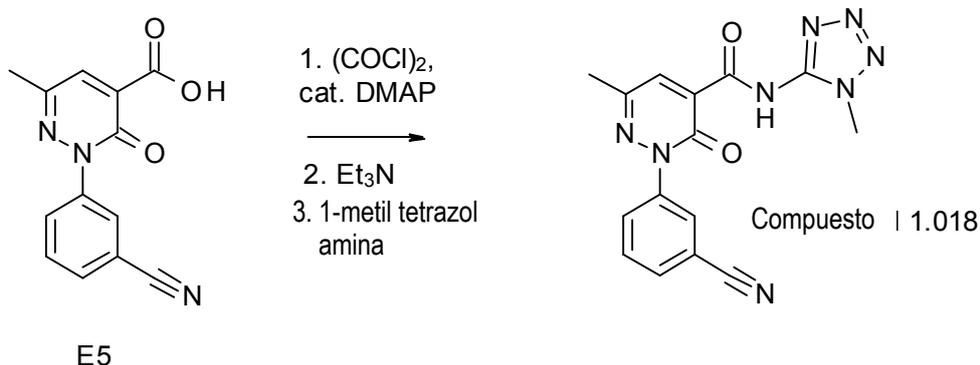
Ejemplo P3: Procedimiento experimental para la síntesis del compuesto 1.017



- 25 A una suspensión del ácido carboxílico E4 (500 mg, 2.36 mmol) en diclorometano de grado HPLC (10 ml), se agregaron a 0°C DMAP cat. y cloruro de oxalilo (0.8 ml, 9.43 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas y se concentró bajo presión reducida para obtener el cloruro de ácido bruto, que se utilizó sin purificación adicional.

- 30 El cloruro de ácido bruto se disolvió en diclorometano de grado HPLC (10 ml) y se agregó en una porción 5-amino-1-metiltetrazol (230 mg, 2.36 mmol). Después de agitarse durante 10 min, se agregó por goteo trietilamina seca (1.3 ml, 9.43 mmol) a 0°C y la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 16 h. La mezcla de reacción se diluyó con 30 ml diclorometano y la solución de diclorometano se lavó con agua (1x10 ml), salmuera (1x10 ml), se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar el producto en bruto, que se purificó en Combiflash utilizando disolvente de acetato de etilo-hexano para proporcionar el compuesto deseado 1.017 como un sólido blanco (170 mg), Rendimiento: 12%.

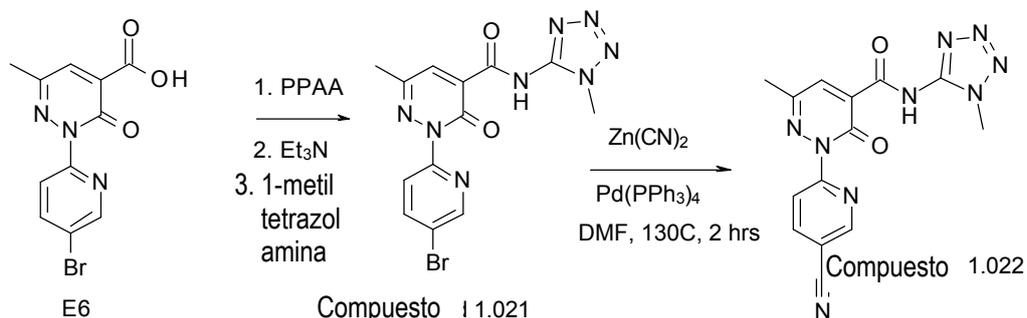
Ejemplo P4: Procedimiento experimental para la síntesis del compuesto 1.018



5 A una suspensión del ácido carboxílico E5 (200 mg, 0.784 mmol) en diclorometano de grado HPLC (15 ml), se agregaron a 0°C DMAP cat. y cloruro de oxalilo (0.1 ml, 1.16 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas y se concentró bajo presión reducida para proporcionar el cloruro de ácido bruto, que se utilizó sin purificación adicional.

10 El cloruro de ácido bruto se disolvió en diclorometano de grado HPLC (10 ml) y se agregó en una porción 5-amino-1-metiltetrazol (93 mg, 0.94 mmol). Después de agitarse durante 10 min, se agregó por goteo trietilamina seca (0.216ml, 1.56 mmol) a 0°C y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h adicionales. La mezcla de reacción se diluyó con 30 ml diclorometano y la solución de diclorometano se lavó con agua (1x10 ml), salmuera (1x10 ml), se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar el producto en bruto, que se purificó en Combiflash utilizando disolvente de acetato de etilo-hexano para proporcionar el compuesto deseado 1.018 como un sólido blanco (67 mg), Rendimiento: 23%.

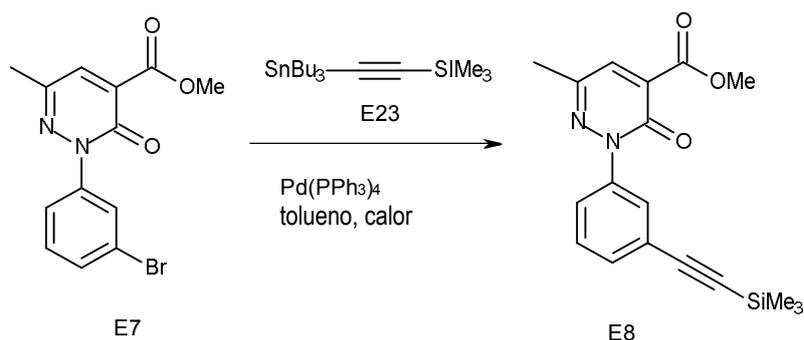
Ejemplo P5: Procedimiento experimental para la síntesis de Compuestos 1.021 y 1.022



15 ETAPA 1: A una solución del ácido carboxílico E6 (100 mg, 0.323 mmol) y 5-amino-1-metiltetrazol (35 mg, 0.355 mmol) en diclorometano de grado HPLC (5 ml), se agregó por goteo a 0°C trietilamina seca (0.09 ml, 0.645 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 min. Se agregó PPAA (50 % en acetato de etilo, 0.3ml, 0.484 mmol) y se continuó agitando durante 2 horas adicionales. La mezcla de reacción se diluyó con 30 ml diclorometano y la solución de diclorometano se lavó con agua (1x10 ml), salmuera (1x10 ml), se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar el producto en bruto, que se purificó en Combiflash utilizando acetato de etilo-hexano para proporcionar el compuesto deseado 1.021 como un sólido blanco (110 mg), Rendimiento: 87%

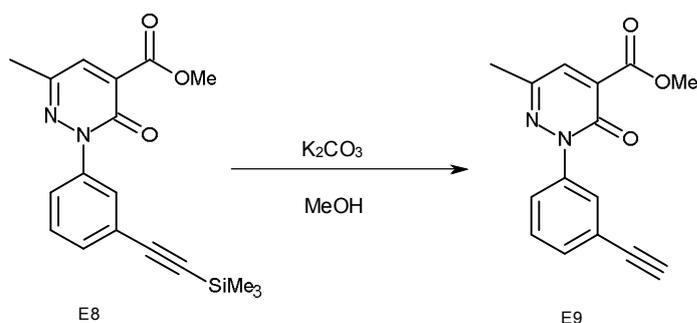
25 ETAPA 2: A una solución de Compuesto 1.021 (520 mg, 1.33 mmol) en DMF (10 ml), se agregó en una porción Zn(CN)2 [94 mg, 0.8 mmol] y la mezcla de reacción se desgasificó con N₂ durante 10 min. Posteriormente se agregó Pd(PPh₃)₄ [231 mg, 0.2 mmol] y la mezcla de reacción se calentó hasta 130C durante 3 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se extrajo con acetato de etilo (2x50 ml) y los extractos combinados de acetato de etilo se lavaron con agua (1x20 ml), salmuera (1x10 ml), se secaron sobre sulfato de sodio y se evaporaron bajo presión reducida para proporcionar el producto en bruto. La solución de acetato de etilo se evaporó bajo presión reducida para proporcionar el producto en bruto, que se purificó mediante preparativa-HPLC utilizando acetonitrilo-H₂O disolvente para proporcionar el compuesto deseado 1.022 como un sólido blanco (22 mg), Rendimiento: <10%.

Ejemplo P6: Procedimiento experimental para la síntesis del compuesto 1.023



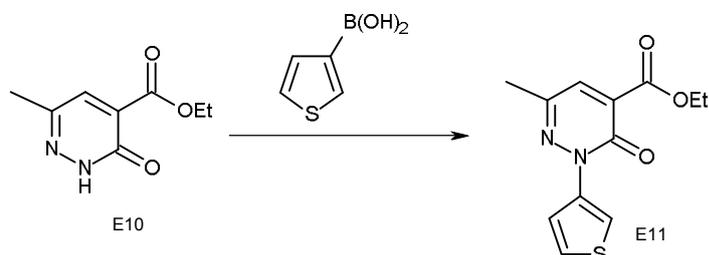
5 ETAPA 1: La piridazinona-éster E7 (1.5 g, 40642 mmol) se disolvió en tolueno seco (25 ml) en un tubo tapado y se desgasificó durante 10 min. Posteriormente, se agregó trimetil(2-triButilstannilethenil)silano E23 (2.045 ml, 5.57 mmol) y la solución se desgasificó durante unos 10 min. adicionales. Por último, se agregó tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (536 mg, 0.464 mmol) y la mezcla se desgasificó durante 10 min. La mezcla de reacción se agitó a 130 °C durante la noche, luego de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se agregó solución KF al 40%. La mezcla resultante se agitó durante 15 min. La mezcla se diluyó con etilacetato y el extracto orgánico se lavó con agua seguido de salmuera. La capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio, se concentró bajo presión reducida y el producto en bruto resultante se purificó mediante Combiflash para proporcionar E8 (1.1 g, 70%).

10



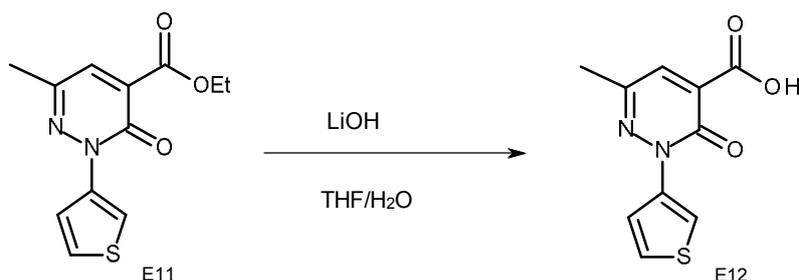
15 ETAPA 2: El silil acetileno E8 (1.1 g, 3.231 mmol) se disolvió en metanol y se agregó carbonato de potasio (89 mg, 0.646 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, se evaporó el metanol y el producto en bruto se repartió entre diclorometano y agua. El extracto de agua se acidificó con HCl 2 (N) y se extrajo con diclorometano. El extracto diclorometano se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró bajo presión reducida para proporcionar el producto E9 como un sólido marrón (525 mg, 64%). El compuesto 1.023 se produjo mediante la unión con el 1-alkuil-5-aminotetrazol apropiado.

Ejemplo P7: Procedimiento experimental para la síntesis del compuesto 1.025



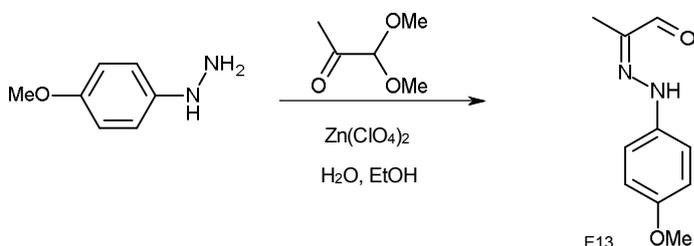
20 ETAPA 1: La piridazinona éster E10 (1.31 gm, 7.19 mmol) se disolvió en diclorometano seco (15 ml) y se agregaron trietilamina seca (1.97 ml, 14.381 mmol), piridina seca (1.16 ml, 14.381 mmol) y acetato de cobre (II) (2.61 gm, 14.381 mmol). Se agregaron tamices moleculares y ácido tiofeno 3-borónico (1.38 gm, 10.78 mmol), y la mezcla se calentó hasta 50°C mientras se insufló aire a través de esta. Después de 2 horas, la mezcla se enfrió y se filtró a través un lecho de celite. El filtrado se concentró y se purificó mediante Combiflash para proporcionar el etil éster E11.

25

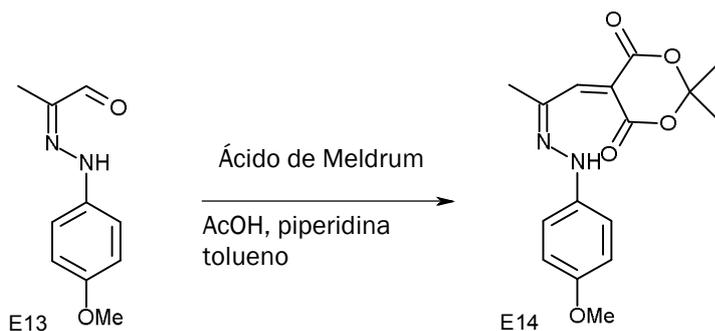


- ETAPA 2: El compuesto E11 (1.27 g, 4.816 mmol) se disolvió en una mezcla de THF-agua (8 ml-2 ml) y la mezcla se enfrió a 0 °C. Posteriormente, se agregó hidróxido de litio (173 mg, 7.224 mmol) y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 30 min. Se agregó agua y la mezcla se extrajo con diclorometano. Posteriormente, el extracto de agua se acidificó con HCl 2 (N) y se extrajo nuevamente con DCM. El extracto orgánico se lavó con agua, salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró bajo presión reducida para proporcionar el ácido E12 puro.

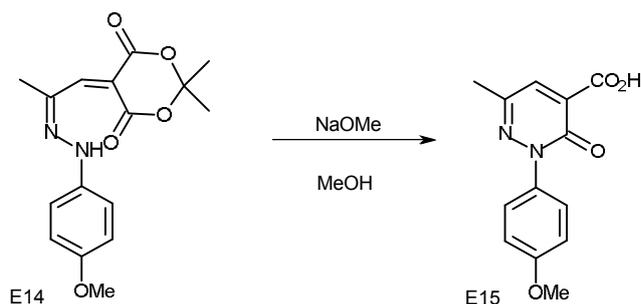
Ejemplo P8: Procedimiento experimental para la síntesis del compuesto 1.026



- ETAPA 1: A una suspensión de hidrocloreto de (4-metoxifenil)hidracina (29.6 g, 169 mmol, 1.00 equiv.) en agua (102 mL) y etanol (102 mL) se agregó 1,1-dimetoxipropan-2-ona (20.0 g, 169 mmol, 1.00 equiv.) seguido de hexahidrato de diperclorato de zinc (1.26 g, 3.39 mmol, 0.0200 equiv). Un sólido marrón apareció después de 10 minutos y la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 1 h. El etanol se eliminó mediante la concentración bajo presión reducida y el sólido marrón residual se recogió por filtración y se lavó con agua hasta proporcionar el producto E13 como un sólido marrón que no necesitó purificación adicional.

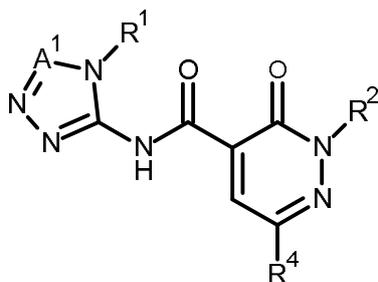


- ETAPA 2: A una suspensión del aldehído E13 triturado finamente, que se obtuvo en la etapa 1, y 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrum (botella nueva), 25.3 g, 176 mmol) en tolueno (158 mL) en un recipiente de 250 ml se agregó ácido acético (1.06 g, 1.01 mL, 17.6 mmol, 0.100 equiv.) y piperidina (1.50 g, 1.74 mL, 17.6 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. Después de este tiempo se formó un precipitado color rojo intenso. El sólido rojo E14 se recogió por filtración y se lavó con tolueno.



ETAPA 3: El sólido rojo E14 de la etapa 2 se suspendió en metanol (298.9 mL) y se agregó metóxido de sodio (25% del peso) (38.71 g, 41.0 mL, 175.8 mmol). El color rojo desapareció y se formó un precipitado amarillo. La mezcla de reacción se tornó muy espesa y se detuvo la agitación. Se agregó etanol a la mezcla de reacción y el precipitado se filtró. Esto se disolvió posteriormente en agua y se acidificó hasta un pH de 1 con solución de HCl 2 M ac. Se formó un sólido amarillo que se recogió por filtración y se lavó con agua. El sólido que se recogió se suspendió con etanol (200 ml) y la suspensión espesa se calentó hasta 65 C y se enfrió a temperatura ambiente. El sólido resultante amarillo se recogió por filtración y se secó, para producir el ácido E15. El compuesto 1.026 se produjo mediante la unión con el 1-alkil-5-aminotetrazol apropiado.

10 **TABLA 1** – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

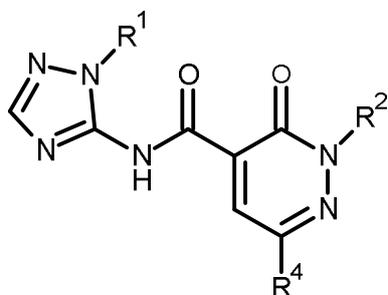


Compuesto	A ¹	R ¹	R ²	R ⁴	NMR
1.001	N	Me	-fenilo	Me	(CDCl ₃) 8.39(d, 1H), 8.28(d, 1H), 7.62-7.51(m, 5H), 4.05(s, 3H), 2.27 (s, 3H).
1.002	CH	Me	-fenilo	Me	
1.003	N	Me	2-Metilfenilo-	Me	12.40 (1H, bs), 8.32 (1H, s), 7.41 (3H, m), 7.28 (1H, d), 4.03 (3H, s), 2.55 (3H, s), 2.19 (3H, s).
1.004	N	Me	2-MeO-fenilo-	Me	12.48 (1H, bs), 8.27 (1H, s), 7.51 (2H, d), 7.04 (2H, d), 4.04 (3H, s), 3.89 (3H, s), 2.56 (3H, s).
1.005	N	Me	3,5diclorofenilo-	Me	12.15 (1H, bs), 8.29 (1H, s), 7.60 (2H, d), 7.49 (1H, t), 4.05 (3H, s), 2.57 (3H, s).
1.006	N	Me	4-bromofenilo-	Me	δ6-DMSO: 11.84 (1H, s), 8.23 (1H, s), 2.76 (2H, d), 7.58 (2H, d), 3.93 (3H, s), 2.46 (3H, s).
1.007	N	Me	3-bromofenilo-	Me	δ6-DMSO: 11.81 (1H, s), 8.24 (1H, s), 7.87 (1H, s), 7.71 (1H, d), 7.64 (1H, d), 7.53 (1H, t), 3.93 (3H, s), 2.46 (3H, s).

Compuesto	A ¹	R ¹	R ²	R ⁴	NMR
1.008	N	Me	4-vinilfenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.92 (1H, s), 8.24 (1H, s), 7.65 (2H, d), 7.58 (2H, d), 6.62 (1H, dd), 5.94 (1H, d), 5.37 (1H, d), 3.93 (3H, s), 2.46 (3H, s).
1.009	N	Me	3-vinilfenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.91 (1H, s), 8.24 (1H, s), 7.68 (1H, s), 7.60 (1H, d), 7.53 (1H, t), 7.50 (1H, m), 6.81 (1H, dd), 5.91 (1H, d), 5.36 (1H, d), 3.93 (3H, s), 2.46 (3H, s).
1.010	N	Me	4-etoxifenilo-	Me	δ 6-DMSO: 12.00 (1H, s), 8.21 (1H, s), 7.48 (2H, d), 7.05 (2H, d), 4.09 (2H, q), 3.92 (3H, s), 2.45 (3H, s), 1.36 (3H, t).
1.011	N	Me	4-etilfenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.98 (1H, s), 8.21 (1H, s), 7.47 (2H, m), 7.37 (2H, m), 3.92 (3H, s), 2.70 (2H, q), 2.40 (3H, s), 2.23 (3H, t).
1.012	N	Me	4-clorofenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.95 (1H, s), 8.23 (1H, s), 7.64 (4H, m), 3.93 (3H, s), 2.45 (3H, s).
1.013	N	Me	3,4difluorofenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.78 (1H, s), 8.06 (1H, m), 7.77 (1H, t), 7.61 (1H, m), 7.48 (1H, m), 3.87 (3H, s), 2.42 (3H, s).
1.014	N	Me	4-fluorofenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.89 (1H, s), 8.24 (1H, s), 7.64 (2H, m), 7.39 (2H, t), 3.93 (3H, s), 2.45 (3H, s).
1.015	N	Me	2-Cl,4-F-fenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.71 (1H, s), 8.29 (1H, s), 7.76 (2H, m), 7.47 (1H, m), 3.93 (3H, s), 2.45 (3H, s).
1.016	N	Me	3-fluorobencilo	Me	δ 6-DMSO: 11.97 (1H, s), 8.17 (1H, s), 7.41 (1H, q), 7.17 (3H, m), 5.41 (2H, s), 3.92 (3H, s), 2.43 (3H, s).
1.017	N	Me	MeOEt-	Me	δ 6-DMSO: 12.09 (1H, bs), 8.16 (1H, s), 4.38 (2H, t), 3.94 (3H, s), 3.76 (2H, t), 3.26 (3H, s), 2.42 (3H, s).
1.018	N	Me	3-cianofenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.75 (1H, bs), 8.13 (1H, s), 8.05 (1H, s), 7.96 (2H, m), 7.76 (1H, t), 3.86 (3H, s), 2.43 (3H, s).
1.019	N	Me	2-Me,5-Cl-fenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.84 (1H, s), 8.27 (1H, s), 7.51 (3H, m), 3.93 (3H, s), 2.45 (3H, s), 2.09 (3H, s).
1.020	N	Me	2-Br,4-F-fenilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.70 (1H, s), 8.03 (1H, s), 7.84 (1H, m), 7.65 (1H, m), 7.47 (1H, m), 3.84 (3H, s), 2.41 (3H, s).
1.021	N	Me	5-bromo-pirid-2-ilo-	Me	
1.022	N	Me	5-ciano-pirid-2-ilo-	Me	δ 6-DMSO: 11.90 (1H, bs), 9.14 (1H, s), 8.61 (1H, dd), 8.21 (1H, s), 7.95 (1H, d), 3.92 (3H, s), 2.45 (3H, s).

Compuesto	A ¹	R ¹	R ²	R ⁴	NMR
1.023	N	Me	4-etinilfenilo-	Me	δ (DMSO): 11.86 (1H, s); 8.24 (1H, s); 7.23 (1H, s); 7.64-7.57 (3H, complejo m); 4.34 (1H, s); 3.93 (3H, s); 2.48 (s 3H).
1.024	N	Me	3-etinilfenilo-	Me	δ (DMSO): 2.36 (3H, s); 3.33 (3H, s); 3.81 (1H, s); 7.58 (4H, amplio); 7.78 (1H, amplio); 11.83 (1H, amplio)
1.025	N	Me		Me	
1.026	N	Me	4-metoxifenilo-	Me	

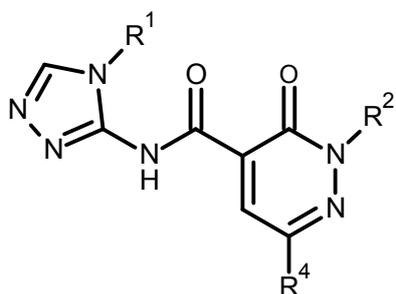
TABLE 2 – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.



Compuesto	R ¹	R ²	R ⁴
2.001	Me	-fenilo	Me
2.002	Me	-fenilo	Me
2.003	Me	2-Me-fenilo-	Me
2.004	Me	2-MeO-fenilo-	Me
2.005	Me	3,5diclorofenilo-	Me
2.006	Me	4-bromofenilo-	Me
2.007	Me	3-bromofenilo-	Me
2.008	Me	4-vinilfenilo-	Me
2.009	Me	3-vinilfenilo-	Me
2.010	Me	4-etoxifenilo-	Me
2.011	Me	4-etilfenilo-	Me
2.012	Me	4-clorofenilo-	Me
2.013	Me	3,4difluorofenilo-	Me
2.014	Me	4-fluorofenilo-	Me
2.015	Me	2-Cl,4-F-fenilo-	Me

Compuesto	R ¹	R ²	R ⁴
2.016	Me	3-fluorobencilo	Me
2.017	Me	MeOEt-	Me
2.018	Me	3-cianofenilo-	Me
2.019	Me	2-Me,5-Cl-fenilo-	Me
2.020	Me	2-Br,4-F-fenilo-	Me
2.021	Me	5-bromo-pirid-2-ilo-	Me
2.022	Me	5-ciano-pirid-2-ilo-	Me
2.023	Me	4-etinilfenilo-	Me
2.024	Me	3-etinilfenilo-	Me
2.025	Me		Me
2.026	Me	4-metoxifenilo-	Me

TABLE 3 – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.



Compuesto	A ¹	R ¹	R ²	R ⁴
3.001	N	Me	-fenilo	Me
3.002	CH	Me	-fenilo	Me
3.003	N	Me	2-Me-fenilo-	Me
3.004	N	Me	2-MeO-fenilo-	Me
3.005	N	Me	3,5diclorofenilo-	Me
3.006	N	Me	4-bromofenilo-	Me
3.007	N	Me	3-bromofenilo-	Me
3.008	N	Me	4-vinilfenilo-	Me
3.009	N	Me	3-vinilfenilo-	Me
3.010	N	Me	4-etoxifenilo-	Me
3.011	N	Me	4-etilfenilo-	Me

Compuesto	A ¹	R ¹	R ²	R ⁴
3.012	N	Me	4-clorofenilo-	Me
3.013	N	Me	3,4difluorofenilo-	Me
3.014	N	Me	4-fluorofenilo-	Me
3.015	N	Me	2-Cl,4-F-fenilo-	Me
3.016	N	Me	3-fluorobencilo	Me
3.017	N	Me	MeOEt-	Me
3.018	N	Me	3-cianofenilo-	Me
3.019	N	Me	2-Me,5-Cl-fenilo-	Me
3.020	N	Me	2-Br,4-F-fenilo-	Me
3.021	N	Me	5-bromo-pirid-2-ilo-	Me
3.022	N	Me	5-ciano-pirid-2-ilo-	Me
3.023	N	Me	4-etinilfenilo-	Me
3.024	N	Me	3-etinilfenilo-	Me
3.025	N	Me		Me
3.026	N	Me	4-metoxifenilo-	Me

Ejemplos biológicos

5 Las semillas de una variedad de especie de prueba se cultivan en suelo estándar en recipientes (*Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Ipomoea hederacea* (IPOHE)). Después del cultivo durante un día (pre-emergencia) o después de 8 días de cultivo (post-emergencia) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizan con una solución de pulverización acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en una solución de acetona/agua (50:50) que contiene 0,5% de Tween 20 (monolaurato de sorbitán y polioxietileno, CAS RN 9005-64-5). Los compuestos se aplican a 1000 g/h. Las plantas de ensayo se cultivan posteriormente en un invernadero bajo condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad) y se lavan dos veces por día. Después de 13 días para la pre y post emergencia, el ensayo se evalúa para verificar el porcentaje de daño causado a la planta. Las actividades biológicas se muestran en la siguiente tabla en una escala de 5 puntos (5 = 80-100%; 4 = 60-79%; 3=40-59%; 2=20-39%; 1=0-19%).

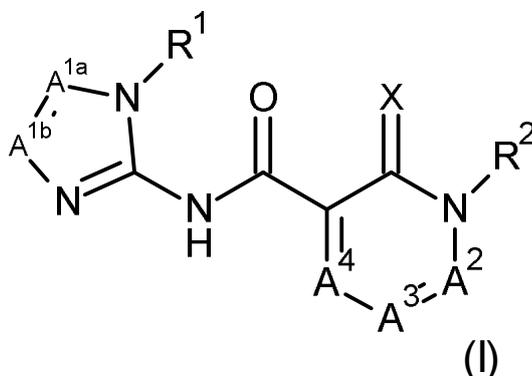
Compuesto	POST aplicación						PRE aplicación					
	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
1.001	5	4	3	5	5	4	5	5	3	5	4	3
1.003	5	5	3	4	5	5	4	5	3	2	5	4
1.004	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.005	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.006	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	4
1.007	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3

ES 2 575 396 T3

Compuesto	POST aplicación						PRE aplicación					
	SOLNI	AMAR E	SETFA	ALOM Y	ECHC G	IPOH E	SOLNI	AMAR E	SETFA	ALOM Y	ECHC G	IPOH E
1.008	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	2
1.010	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.011	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.012	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
1.013	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.014	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.016	5	5	1	4	4	3	5	5	5	2	4	4
1.017	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.018	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.019	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.020	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.022	5	5	5	5	5	4	-	-	-	-	-	-

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de Fórmula (I):



o una sal agronómicamente aceptable de este,

5 donde:

X es O o S;

A^{1a} y A^{1b} se seleccionan independientemente de CH y N, donde A^{1a} y A^{1b} no son ambos CH;

A² es N;

A³ es CR⁴;

10 A⁴ es CR⁵;

R¹ se selecciona del grupo que consiste en alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆ y alcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₃;

R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alcoxi C₁₋₃-alquiloC₁₋₃, alcoxiC₁₋₃-alcoxiC₂₋₃-alquiloC₁₋₃, haloalcoxiC₁₋₃-alquiloC₁₋₃, (alquilC₁₋₃ sulfonyl-alquilC₁₋₃ amino)-alquiloC₁₋₃, (alquilC₁₋₃ sulfonyl-cicloalquilC₃₋₄ amino)-alquiloC₁₋₃, alquilC₁₋₆carbonil-alquiloC₁₋₃, cicloalquiloC₃₋₆-alquenoC₂₋₆, alquenoC₂₋₆, alquenoC₂₋₆, haloalquenoC₂₋₆, ciano-alquiloC₁₋₆, arilcarbonil-alquiloC₁₋₃, aril-alquiloC₁₋₆, ariloxi-alquiloC₁₋₆ (donde dichos grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes del grupo que consiste en halógeno, alcoxiC₁₋₃, haloalquiloC₁₋₃, haloalquiloC₁₋₃), y un sistema anular bicíclico o monocíclico de tres a diez miembros, que puede ser aromático, saturado o parcialmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, donde el sistema anular está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en nitro, ciano, halógeno, alquiloC₁₋₃, haloalquiloC₁₋₃, alquenoC₂₋₃, alquenoC₂₋₃, alcoxiC₁₋₃, haloalcoxiC₁₋₃, alquiloC₁₋₆-S(O)_p- y haloalquiloC₁₋₆-S(O)_p;

R⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₆, haloalcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₆, alcoxiC₁₋₆-alcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₆, alcoxiC₁₋₆, haloalcoxiC₁₋₆, alcoxiC₁₋₆-alcoxiC₂₋₆, alquilC₁₋₆amino, dialquilC₁₋₆amino, ciano, alquiloC₁₋₆-S(O)_p- y haloalquiloC₁₋₆-S(O)_p;

R⁵ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆ y alcoxiC₁₋₆-alquiloC₁₋₃; y

p = 0, 1 o 2.

2. Un compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde A^{1a} y A^{1b} son N y R¹ es metilo o etilo.

30 3. Un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R² se selecciona del grupo que consiste en alquiloC₁₋₆, alcoxiC₁₋₃-alquiloC₁₋₃, haloalcoxiC₁₋₃-alquiloC₁₋₃, fenilo y un sistema anular heteroaromático de 5 o 6 miembros que contiene entre 1 y 4 heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre; el fenilo o el sistema anular heteroaromático de 5 o 6 miembros está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en nitro, ciano, halógeno, alquiloC₁₋₃, haloalquiloC₁₋₃, alquenoC₂₋₃, alquenoC₂₋₃, alcoxiC₁₋₃, haloalcoxiC₁₋₃, alquiloC₁₋₆-S(O)_p- y haloalquiloC₁₋₆-S(O)_p.

4. Un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R⁴ se selecciona del

grupo que consiste en hidrógeno, metilo y halógeno.

5. Un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R⁵ es hidrógeno.

6. Una composición herbicida que comprende un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable.

5 7. Una composición herbicida de conformidad con la reivindicación 6, que comprende además al menos un pesticida adicional.

8. Una composición herbicida de conformidad con la reivindicación 7, donde el pesticida adicional es un herbicida o un protector herbicida.

10 9. Un método para controlar malezas en un locus que comprende la aplicación a un locus de una cantidad de control de maleza de una composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.

10. El empleo de un compuesto de Fórmula (I) como se define en la reivindicación 1 como un herbicida.