

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 662**

51 Int. Cl.:

C07D 403/04 (2006.01)

A01N 43/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2014 PCT/EP2014/067407**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024853**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2014 E 14753232 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 3036232**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

20.08.2013 IN 2503DE2013

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

04.10.2017

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (50.0%)
European Regional Centre Priestley Road Surrey
Research Park
Guildford Surrey GU2 7YH, GB y
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PHADTE, MANGALA;
SONAWANE, RAVINDRA;
HENNESSY, ALAN JOSEPH;
BOEHMER, JUTTA ELISABETH;
LONGSTAFF, ADRIAN;
DESSON, TIMOTHY ROBERT;
RUSSELL, SALLY ELIZABETH;
HOTSON, MATTHEW BRIAN;
MOSELEY, DONN WARWICK;
MORRIS, JAMES ALAN;
RUSSELL, CLAIRE JANET y
GOODWIN-TINDALL, JAKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 635 662 T3

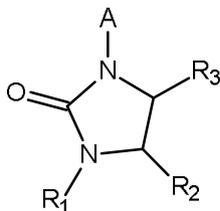
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

5 La presente invención se refiere a determinados derivados de dihidro-hidantoina sustituidos, a procesos para su preparación, a composiciones herbicidas que los comprenden, y su uso para controlar plantas o inhibir el crecimiento de las plantas.

Las dihidro-hidantoinas herbicidas de la fórmula

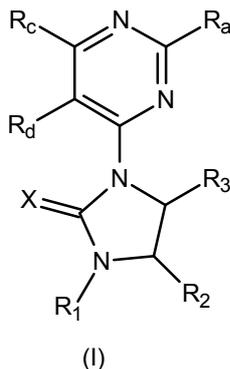


10 donde A es un anillo piridina se describen en la patente de Estados Unidos No. 4,600,430. Compuestos similares donde A es un anillo piridazina se describen en la patente de Estados Unidos No. 4,604,127. Compuestos similares donde A es un anillo isoxazol se describen en la patente de Estados Unidos No. 4,302,239.

Compendio de la invención

15

En un primer aspecto, la invención proporciona compuestos de fórmula (I)



20 donde

X se selecciona entre S y O;

R^a se selecciona entre hidrógeno y halógeno;

25

R^c se selecciona entre hidrógeno, formilo, hidroxilo, halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₈, cianoalquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆, alqueniloxi C₂-C₆ alquilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆ alquilo C₁-C₆, cianoalcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, cianoalquenilo C₂-C₆, cianoalquinilo C₂-C₆, alqueniloxi C₂-C₆, alquiniloxi C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, haloalqueniloxi C₂-C₆, haloalquiniloxi C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆ alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆ alquinilo C₂-C₆, alquil C₁-C₆ sulfínilo, alquil C₁-C₆ sulfonilo, haloalquiltio C₁-C₆, haloalquil C₁-C₆ sulfínilo, haloalquil C₁-C₆ sulfonilo, alquil C₁-C₆ sulfoniloxi, alquil C₁-C₆ carbonilo, haloalquil C₁-C₆ carbonilo, alquenil C₂-C₆ carbonilo, alquinil C₂-C₆ carbonilo, haloalquenil C₂-C₆ carbonilo, haloalquinil C₂-C₆ carbonilo, alquilquilsilil C₁-C₆ alquinilo C₂-C₆, un grupo R⁵R⁶N-, un grupo R⁵C(O)N(R⁶)-, un grupo R⁵S(O₂)N(R⁶)-, un grupo R⁵R⁶NSO₂-, un grupo alquilo R⁵R⁶NC(O) C₁-C₆, un grupo ariloxi C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃, un grupo arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃, un grupo benciloxi C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃, un grupo heterociclilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre alquilo C₁-C₄, un grupo cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, ciano, alcoxi C₁-C₆ y alquilo C₁-C₆ y un grupo cicloalquenilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, ciano, alcoxi C₁-C₆ y alquilo C₁-C₆;

45

R^d se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆;

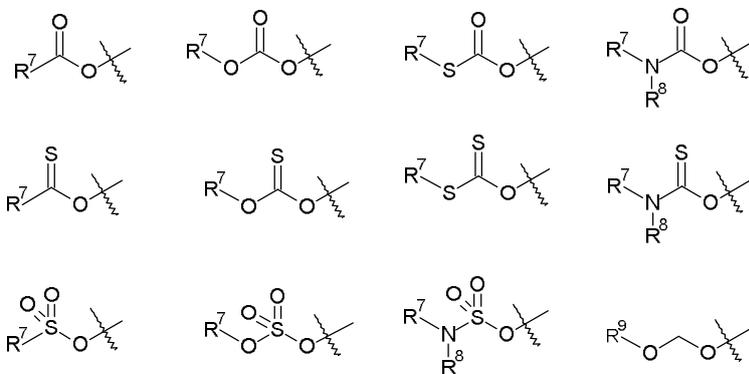
5 o R^c y R^d junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3 a 7 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆;

R¹ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con NR¹⁰R¹¹, haloalquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₆; donde R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆.

10 R² se selecciona entre hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ alquilo C₁-C₆, cianoalquilo C₁-C₆ y el grupo-NR¹²R¹³, donde R¹² y R¹³ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₆.

15 O R¹ y R² junto con los átomos de nitrógeno y carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3 a 7 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre hidroxilo, =O, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆.

R³ se selecciona entre halógeno, hidroxilo, -NR¹⁴R¹⁵, alcoxi C₁-C₆ o cualquiera de los siguientes grupos



20 R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, o R⁵ y R⁶ junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C₁-C₆;

30 R⁷ y R⁸ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, un grupo heteroarilo C₅-C₁₀ que puede ser mono- o bicíclico que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre N, O y S, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃, un grupo arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃, o R⁷ y R⁸ junto con los átomos a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C₁-C₆;

R⁹ se selecciona entre alquilo C₁-C₆ o bencilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃;

40 R¹⁴ y R¹⁵ se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, o R¹⁴ y R¹⁵ junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C₁-C₆;

45 o un N-óxido o sal de estos.

En un segundo aspecto, la invención proporciona composiciones herbicidas que comprenden un compuesto de la invención junto con al menos un adyuvante o diluyente aceptable en agricultura.

50 En un tercer aspecto, la invención proporciona el uso de un compuesto o una composición de la invención para emplear como herbicida.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar a dichas malezas o al emplazamiento de dichas malezas, o a dichas plantas de cultivo útiles, un compuesto o una composición de la invención.

5 En un quinto aspecto, la invención se refiere a procesos útiles en la preparación de compuestos de la invención.

En un sexto aspecto, la invención se refiere a intermedios útiles en la preparación de compuestos de la invención.

Descripción detallada

10 En realizaciones particularmente preferidas de la invención, los grupos preferidos para X, R^a, R^c, R^d, R¹, R² y R³, en cualquier combinación de estos, son como se establecen a continuación.

Preferentemente, X es O.

15 Preferentemente R^a es hidrógeno.

Preferentemente, R^c se selecciona entre alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₈, cianoalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆ alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano, alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃ y un grupo alquilo R⁵R⁶NC(O)C₁-C₆.

Más preferentemente, R^c se selecciona entre alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₈, cianoalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ alquilo C₁-C₆ y cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano y alquilo C₁-C₃.

Más preferentemente, R^c se selecciona entre alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₈, cianoalquilo C₁-C₆ y cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano y alquilo C₁-C₃.

Incluso más preferentemente, R^c se selecciona entre alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₃, cianoalquilo C₁-C₆ y cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre ciano y alquilo C₁-C₃.

35 Aún más preferentemente R^c se selecciona entre metilo, etilo, *iso*-propilo, (2-metil)-prop-1-ilo, (1-metil)-prop-1-ilo, *tert*-butilo, (1,1-dimetil)-prop-1-ilo, (1,1-dimetil)-but-1-ilo, (1-metil-1-etil)-prop-1-ilo, ciclobutilo, ciclopropilo, (1-metil)cicloprop-1-ilo, (1-metil-1-ciano)-et-1-ilo, (1-metil-1-etil-2-ciano)-prop-1-ilo, (1,1-dimetil-2-ciano)-prop-1-ilo, 1-fluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, difluorometilo, 1-fluoro-1-metiletilo y trifluorometilo.

Incluso más preferentemente, R^c se selecciona entre metilo, etilo, isopropilo, (2-metil)prop-1-ilo, (1-metil)prop-1-ilo, *tert*-butilo, (1,1-dimetil)prop-1-ilo, (1,1-dimetil)but-1-ilo, (1-metil-1-etil)prop-1-ilo, ciclobutilo, ciclopropilo, (1-metil)cicloprop-1-ilo, (1-metil-1-ciano)et-1-ilo, (1-metil-1-etil-2-ciano)prop-1-ilo, (1,1-dimetil-2-ciano)prop-1-ilo, 1-fluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, difluorometilo, 1-fluoro-1-metiletilo, trifluorometilo y 1-cloro-1-metiletilo.

Más preferentemente, R^c se selecciona entre *tert*-butilo, (1-metil-1-ciano)-et-1-ilo, 1,1-difluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo y trifluorometilo.

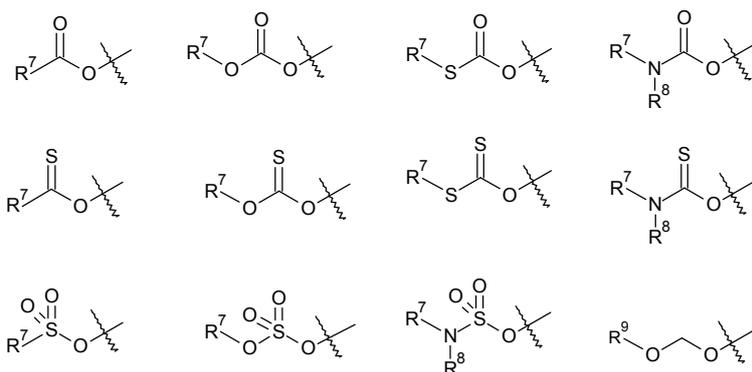
Preferentemente, R^d es hidrógeno.

50 En particular, la pirimidina sustituida puede ser 6-*tert*-butilpirimidin-4-ilo, 6-(1-fluoro-1-metil-etil)pirimidin-4-ilo, 6-((1-metil-1-ciano)-et-1-ilo)pirimidin-4-ilo o 6-(1,1-difluoroetil)pirimidin-4-ilo.

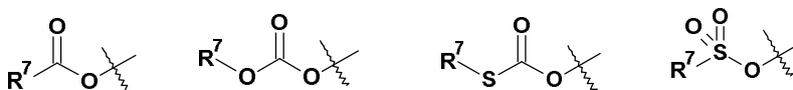
Preferentemente R¹ es alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ o haloalquilo C₁-C₃. Más preferentemente R¹ es metilo o metoxi.

55 Preferentemente R² es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃ alilo. Más preferentemente R² es hidrógeno, metilo o etoxi.

En una realización, preferentemente, R³ se selecciona entre halógeno, hidroxilo o cualquiera de los siguientes grupos



Preferentemente, en esta realización, R³ se selecciona entre halógeno, hidroxilo o cualquiera de los siguientes grupos



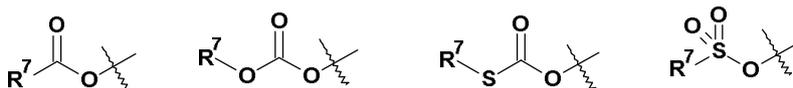
5 R⁷ puede ser tal como se define anteriormente pero preferentemente, R⁷ se selecciona entre alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, un grupo heteroarilo C₅-C₁₀ monocíclico que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre N, O y S y opcionalmente sustituidos con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃, un grupo arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃.

Más preferentemente, R³ se selecciona entre hidroxilo, halógeno, alquil C₁-C₆ carboniloxi, alcoxi C₁-C₆ carboniloxi o ariloxicarboniloxi donde el grupo arilo puede estar sustituido con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃.

Aún más preferentemente, R³ se selecciona de hidroxilo o halógeno.

Más preferentemente, R³ es hidroxilo.

20 En otra realización, preferentemente, R³ se selecciona entre halógeno, hidroxilo, -NR¹⁴R¹⁵, alcoxi C₁-C₆ o cualquiera de los siguientes grupos



25 R⁷ puede ser como se ha definido anteriormente pero, preferentemente, R⁷ se selecciona entre alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, un grupo heteroarilo C₅-C₁₀ monocíclico que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre N, O y S, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃, un grupo arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃.

30 Más preferentemente, R³ se selecciona entre hidroxilo, halógeno, -NR¹⁴R¹⁵, (alquil C₁-C₆)carboniloxi, (alcoxi C₁-C₆)carboniloxi o ariloxicarboniloxi, donde el grupo arilo puede estar sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃.

35 Incluso más preferentemente, R³ se selecciona entre hidroxilo o halógeno. Aún más preferentemente, R³ es hidroxilo.

Los compuestos de fórmula (I) pueden existir como isómeros geométricos diferentes o en formas tautoméricas diferentes. Esta invención contempla todos estos isómeros y tautómeros, y sus mezclas en todas las proporciones, así como también las formas isotópicas tales como los compuestos deuterados.

40 Los compuestos de esta invención pueden contener uno o más centros asimétricos y, por lo tanto, pueden producir isómeros ópticos y diastereómeros. Aunque se describe sin consideración a la estereoquímica, la presente invención incluye todos estos isómeros y diastereómeros ópticos así como también los estereoisómeros R y S enantioméricamente puros, racémicos y resueltos, y otras mezclas de los estereoisómeros R y S y sales agroquímicamente aceptables de estos. Se reconoce que ciertos isómeros ópticos, o diastereómeros pueden presentar propiedades favorables en comparación con los otros. Por lo tanto, cuando se describe y reivindica la

invención, si se describe una mezcla racémica, se contempla claramente que se describen y reivindican también ambos isómeros ópticos, incluidos los diastereómeros, sustancialmente exentos unos de otros.

5 El término "alquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática e incluye cadenas lineales y ramificadas, p. ej., de 1 a 8 átomos de carbono tales como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, isopentilo, *neo*-pentilo, *n*-hexilo e isohexilo.

10 El término "alqueno", tal como se utiliza en la presente, se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática que contiene al menos un doble enlace, y preferentemente un doble enlace, e incluye cadenas lineales y ramificadas, p. ej., de 2 a 8 átomos de carbono tales como etenilo (vinilo), prop-1-enilo, prop-2-enilo (alilo), isopropenilo, but-1-enilo, but-2-enilo, but-3-enilo, 2-metilpropenilo.

15 El término "alquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática que contiene al menos un triple enlace, y preferentemente un triple enlace, e incluye cadenas lineales y ramificadas, p. ej., de 2 a 8 átomos de carbono tales como etinilo, prop-1-inilo, prop-2-inilo (propargilo), but-1-inilo, but-2-inilo y but-3-inilo.

20 El término "cicloalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado y cíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono anulares. Algunos ejemplos de grupos cicloalquilo son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

El término "cicloalqueno", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo hidrocarbonado parcialmente insaturado y cíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono anulares.

25 El término "alcoxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, *n*-propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi, *t*-butoxi, *n*-pentoxi, isopentoxi, *neo*-pentoxi, *n*-hexiloxi e isohexiloxi.

30 El término "alquenoiloxi" se refiere al grupo -OR, donde R es alqueno tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alquenoiloxi son eteniloxi, propeniloxi, isopropeniloxi, but-1-eniloxi, but-2-eniloxi, but-3-eniloxi, 2-metilpropeniloxi, etc.

35 El término "alquinoiloxi" se refiere al grupo -OR, donde R es alquino tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alquinoiloxi son etiniloxi, propiniloxi, but-1-iniloxi, but-2-iniloxi y but-3-iniloxi.

El término "alcoxialquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -ROR, donde cada R es independientemente un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

40 Alcoxialqueno, tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -ROR', donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente y R' es un grupo alqueno tal como se ha definido anteriormente.

El término "alcoxialquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -ROR', donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente y R' es un grupo alquino tal como se ha definido anteriormente.

45 El término "alcoxialcoxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OROR, donde cada R es independientemente un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "cianoalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquilo sustituido con uno o más grupos ciano.

50 El término "cianoalqueno", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alqueno sustituido con uno o más grupos ciano.

El término "cianoalquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquino sustituido con uno o más grupos ciano.

55 El término "cianocicloalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo cicloalquilo sustituido con uno o más grupos ciano.

60 El término "cianoalcoxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es cianoalquilo tal como se ha definido anteriormente.

Los términos "halógeno", "haluro" y "halo" se refieren a yodo, bromo, cloro y flúor.

65 El término "haloalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado con un átomo halógeno tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos haloalquilo incluyen clorometilo, diclorometilo, triclorometilo,

fluorometilo, difluorometilo y trifluorometilo. Los grupos haloalquilo preferidos son los grupos fluoroalquilo (es decir, grupos haloalquilo que contienen flúor como único halógeno). Los grupos haloalquilo que se prefieren aún más son los grupos perfluoroalquilo, es decir, grupos alquilo en los que todos los átomos de hidrógeno han sido reemplazados con átomos de flúor.

- 5 El término "haloalquenilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquenilo tal como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado con un átomo halógeno tal como se ha definido anteriormente.
- 10 El término "haloalquinilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado con un átomo halógeno tal como se ha definido anteriormente.
- 15 El término "haloalcoxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.
- El término "haloalqueniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquenilo tal como se ha definido anteriormente.
- 20 El término "haloalquiniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquinilo tal como se ha definido anteriormente.
- 25 El término "alquiltio", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -SR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los grupos "alquiltio" incluyen, sin carácter limitante, metiltio, etiltio, propiltio, *tert*-butiltio y similares.
- El término "alquiltioalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -RSR, donde cada R es independientemente un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.
- 30 El término "haloalquiltio", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -SR, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.
- 35 El término "alquilsulfinito", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.
- El término "alquilsulfonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)₂R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.
- 40 El término "haloalquilsulfinito", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)R, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.
- El término "haloalquilsulfonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)₂R, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.
- 45 El término "alquilsulfoniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OSO₂R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.
- 50 El término "alquilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos alquilcarbonilo incluyen etanoílo, propanoílo, *n*-butanoílo, etc.
- El término "alquenilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquenilo tal como se ha definido anteriormente.
- 55 El término "alquinilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente.
- 60 El término "haloalquilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.
- 65 El término "haloalquenilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo haloalquenilo tal como se ha definido anteriormente.
- El término "haloalquinilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo haloalquinilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alcoxicarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-OC(O)OR$, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alcoxicarbonilo son metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, propoxycarbonilo, but-1-oxycarbonilo, but-2-oxycarbonilo y but-3-oxycarbonilo.

5 El término "trialquilsililalquino", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-RSi(R')_3$, donde R es un grupo alquino tal como se ha definido anteriormente y cada R' se selecciona independientemente entre un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "formilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-C(O)H$.

10 Los términos "hidroxi" o "hidroxilo", tal como se utilizan en la presente, se refieren al grupo $-OH$.

El término "nitro", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-NO_2$.

15 El término "ciano", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-CN$.

El término "arilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado de 6 a 10 átomos de carbono con un anillo único (p. ej., fenilo) o múltiples anillos condensados (fusionados), siendo al menos uno de ellos aromático (p. ej., indanilo, naftilo). Los grupos arilo preferidos incluyen fenilo, naftilo y similares. Aún más preferentemente, un grupo arilo es un grupo fenilo.

20 El término "arilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado de 6 a 10 átomos de carbono con un anillo único (p. ej., fenilo) o múltiples anillos condensados (fusionados), siendo al menos uno de ellos aromático (p. ej., indanilo, naftilo). Los grupos arilo preferidos incluyen fenilo, naftilo y similares. Aún más preferentemente, un grupo arilo es un grupo fenilo.

El término "arilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado de 6 a 10 átomos de carbono con un anillo único (p. ej., fenilo) o múltiples anillos condensados (fusionados), siendo al menos uno de ellos aromático (p. ej., indanilo, naftilo). Los grupos arilo preferidos incluyen fenilo, naftilo y similares. Aún más preferentemente, un grupo arilo es un grupo fenilo.

25 Ariloxycarbonilo, tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-OC(O)O$ -arilo donde arilo es tal como se ha definido anteriormente.

El término "bencilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-CH_2C_6H_5$.

30 El término "bencilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo $-CH_2C_6H_5$.

El término "heterociclilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un sistema anular no aromático que contiene de 3 a 10 átomos anulares, al menos un heteroátomo anular y que está constituido por un anillo único o dos o más anillos condensados. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se seleccionarán preferentemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de tales grupos incluyen pirrolidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, piperidilo, piperazinilo, quinuclidinilo, morfolinilo, junto con sus análogos insaturados o parcialmente insaturados tales como 4,5,6,7-tetrahidrobenzotiofenilo, cromo-4-onilo, 9H-fluorenilo, 3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-dioxepinilo, 2,3-dihidrobenzofuranilo, piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidroisoxazolilo, tetrahidrofuranilo y morfolinilo.

40 El término "heteroarilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un sistema anular que contiene de 5 a 10 átomos anulares, de 1 a 4 heteroátomos anulares y que está constituido por un anillo único aromático o dos o más anillos fusionados, siendo al menos uno de ellos aromático. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se seleccionarán preferente e independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de tales grupos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Algunos ejemplos de grupos bicíclicos son benzotiofenilo, bencimidazolilo, benzotiadiazolilo, quinolinilo, cinolinilo, quinoxalinilo y pirazolo[1,5-a]pirimidinilo.

50 La expresión "anillo saturado", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un sistema anular en el que los átomos anulares están unidos por enlaces sencillos.

La expresión "anillo parcialmente insaturado", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un sistema anular en el que al menos dos átomos anulares están unidos por un doble enlace. Los sistemas anulares parcialmente insaturados no incluyen anillos aromáticos.

55 La expresión "opcionalmente sustituido", tal como se utiliza en la presente, quiere decir que el grupo al que hace referencia puede estar sustituido en una o más posiciones con cualquiera o cualquier combinación de los radicales que se enumeran a continuación en la presente. Para la mayoría de los grupos, se reemplazan uno o más átomos de hidrógeno con los radicales enumerados a continuación en la presente. Para los grupos halogenados, por ejemplo, grupos haloalquilo, se reemplazan uno o más átomos halógenos con los radicales enumerados a continuación en la presente.

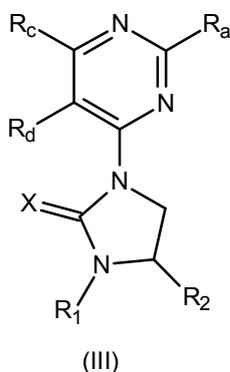
60 Las sales adecuadas incluyen aquellas derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos, y aquellas derivadas de amoníaco y aminas. Los cationes preferidos incluyen cationes sodio, potasio, magnesio y amonio de fórmula $N^+(R^{19}R^{20}R^{21}R^{22})$ donde R^{19} , R^{20} , R^{21} y R^{22} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 e

hidroxialquilo C₁-C₆. Se pueden preparar sales de los compuestos de fórmula (I) por tratamiento de los compuestos de fórmula (I) con un hidróxido metálico, tal como hidróxido de sodio, o una amina, tal como amoniaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metilpropilamina, bisalilamina, 2-butoxiethylamina, morfolina, ciclododecilamina o bencilamina. Las sales amínicas suelen ser las formas preferidas de los compuestos de fórmula (I) ya que son hidrosolubles y se pueden utilizar para preparar composiciones herbicidas con base acuosa deseables.

Las sales aceptables se pueden formar a partir de ácidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, ácido acético, propiónico, láctico, cítrico, tartárico, succínico, fumárico, maleico, malónico, mandélico, málico, ftálico, clorhídrico, bromhídrico, fosfórico, nítrico, sulfúrico, metanosulfónico, naftalenosulfónico, bencenosulfónico, toluenosulfónico, camforsulfónico y ácidos aceptables conocidos similares, cuando un compuesto de esta invención contenga un resto básico.

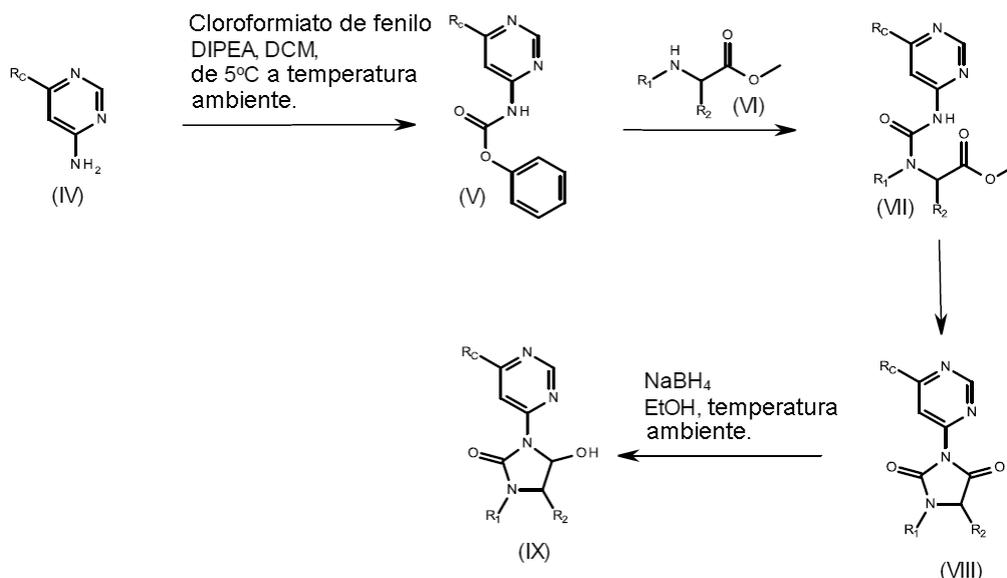
En otro aspecto, la presente invención proporciona intermedios útiles en la preparación de compuestos de la invención.

En una realización, se proporcionan intermedios de la fórmula (III), donde R¹, R², R^a, R^c y R^d son tal como se han definido anteriormente. Estos intermedios también pueden presentar actividad herbicida.



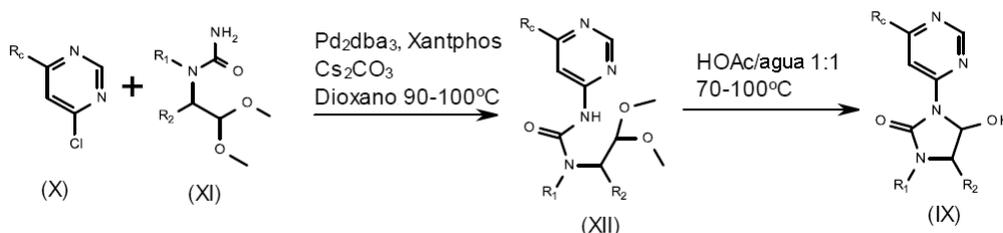
Los compuestos de la invención se pueden preparar mediante técnicas con las que estará familiarizado un experto en el campo de la química orgánica. Los métodos generales para producir compuestos de fórmula (I) se describen a continuación. A menos que se establezca lo contrario en el texto, los sustituyentes X, R¹, R², R³, R^a, R^c y R^d son tal como se han definido anteriormente. Los materiales de partida empleados para preparar los compuestos de la invención se pueden adquirir de los proveedores comerciales habituales o se pueden preparar mediante métodos conocidos. Los materiales de partida, así como también los intermedios, se pueden purificar antes de usarlos en el siguiente paso mediante metodologías modernas tales como cromatografía, cristalización, destilación y filtración.

Por ejemplo, los compuestos de fórmula (IX) donde R¹ es un grupo alquilo o alcoxi y R² es un hidrógeno o grupo alquilo pueden prepararse mediante reacción de amino-pirimidina (IV) con fenilclorofornato para dar un producto carbamato (V). La siguiente reacción con un aminoéster adecuadamente sustituido (VI) proporciona compuestos de tipo (VII) y una ciclización posterior proporciona compuestos de tipo (VIII) y una reducción con, por ejemplo, borohidruro de sodio proporciona compuestos de tipo (IX). El aminoéster de metilo (VI) también puede reemplazarse por otros aminoésteres o aminoácidos. El clorofornato de fenilo puede reemplazarse por otros grupos de activación tales como fosgeno o clorofornato de para-nitrofenilo. La ciclización a (VIII) puede ocurrir *in situ* o puede requerir calentamiento para ácidos carboxílicos o ésteres o tratamiento con un reactivo tal como cloruro de tionilo para ácidos carboxílicos. Los compuestos de tipo (VII) pueden convertirse a compuestos de tipo (IX) directamente mediante tratamiento con un agente de reducción tal como DIBAL-H o NaBH₄.



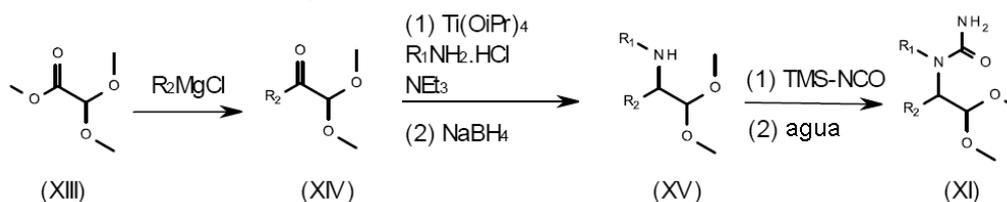
De forma alternativa, los compuestos de fórmula (IX) donde R¹ es un grupo alquilo o grupo alcoxi y R² es un hidrógeno o grupo alquilo pueden prepararse mediante reacción catalizada por Paladio de cloro-pirimidina (X) con urea (XI) para proporcionar (XII) (por una referencia a una reacción relacionada véase WO2006048249, ejemplo 3.1) y después una ciclización posterior proporciona compuestos de tipo (IX).

5



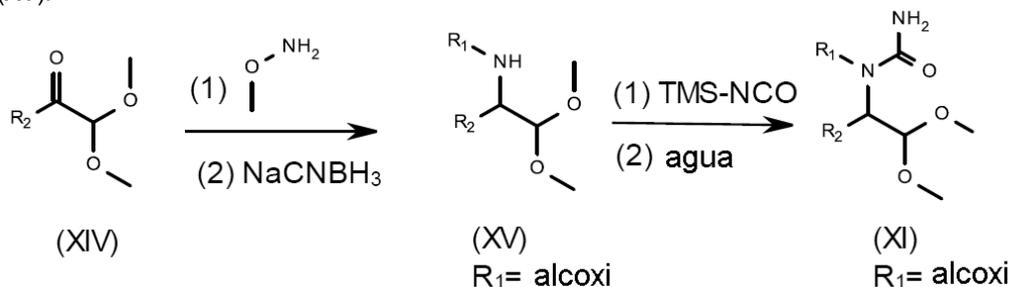
La urea (XI) puede formarse mediante reacción de éster (XIII) con reactivos de Grignard, aminación reductiva del producto cetona (XIV) con aminas y finalmente reacción del producto amina posterior (XV) con TMS-isocianato para proporcionar compuestos de tipo (XI). De forma alternativa (XV) puede formarse mediante una adición de Grignard de tipo R₂MgCl a iminas adecuadas. De forma alternativa, un nitrilo puede reemplazar el grupo éster de (XIII) en la reacción con reactivos de Grignard.

10



De forma alternativa, la reacción de compuestos de tipo (XIV) con metoxilamina seguida de reducción del éter de oxima formado proporciona compuestos de tipo (XV) que pueden formar compuestos de tipo (XI) donde R₁ es alcoxi. De forma alternativa, la reacción de compuestos de tipo (XIV) donde R₂ es hidrógeno con metoxilamina seguida de la adición de reactivos de Grignard a la oxima formada también puede proporcionar compuestos de tipo (XV).

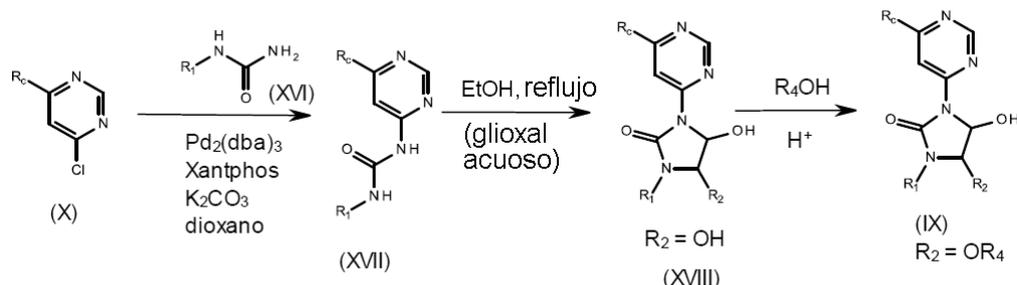
15



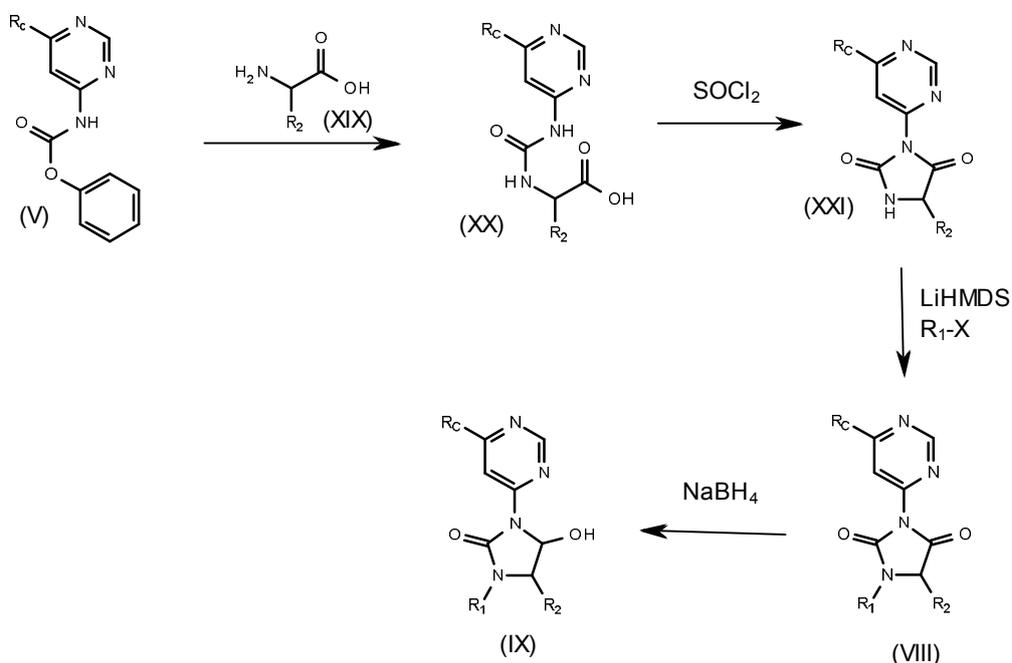
Los compuestos de fórmula (XVIII) donde R³ es un grupo hidroxí pueden prepararse mediante reacción catalizada por Paladio de cloro-pirimidina (X) con urea (XVI) para proporcionar urea (XVII) (por una referencia a una reacción relacionada véase WO2006048249, ejemplo 3.1), que puede reaccionar con solución acuosa de glioxal para

20

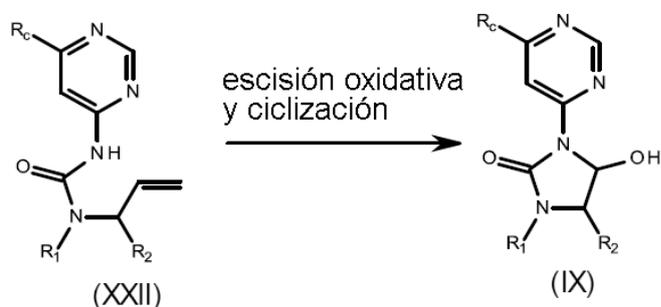
proporcionar el producto (XVIII). Los compuestos de fórmula (IX) donde R₂ es un grupo alcoxi pueden prepararse mediante reacción de compuestos de fórmula (XVIII) con alcoholes de tipo R₄-OH en condiciones ácidas.



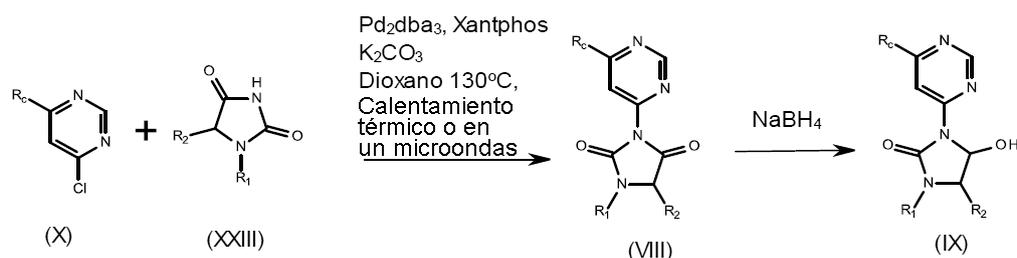
- 5 De forma alternativa, los compuestos de fórmula (V) pueden reaccionarse con compuestos de fórmula (XIX) donde R² es un hidrógeno o un grupo alquilo para proporcionar productos de tipo (XX). La ciclización con un reactivo adecuado tal como cloruro de tionilo proporciona compuestos de fórmula (XXI), que pueden alquilarse con una base adecuada tal como LiHMDS y un agente alquilante adecuado tal como yoduro de metilo (para R₁ = Me) para proporcionar el compuesto (VIII). La reducción anterior proporciona compuestos de tipo (IX).



- 10 De forma alternativa, la escisión oxidativa (mediante el uso de ozonólisis o OsO₄/NaIO₄ o condiciones similares) de un compuesto de vinilo adecuado tal como (XXII) o derivados de estos y la ciclización podría proporcionar el producto deseado.



- 15 De forma alternativa, los compuestos de tipo (XXIII) pueden acoplarse con compuestos de tipo (X) en condiciones de catálisis por metal de transición tal como catalizadas por Paladio para proporcionar compuestos de tipo (VIII) y después la reducción estándar con NaBH₄, por ejemplo, proporciona productos de tipo (IX).



Las amino y cloro-pirimidinas pueden prepararse mediante procedimientos estándar tales como aquellos descritos a continuación.



- 5 Las condiciones adecuadas para llevar a cabo estas transformaciones se establecen en textos tales como J. March, *Advanced Organic Chemistry, 4ta ed. Wiley, Nueva York, 1992.*

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se pueden emplear como herbicidas en forma no modificada, tal como se obtienen en la síntesis, pero en general se formulan en composiciones herbicidas de varias formas utilizando adyuvantes de formulación tales como portadores, disolventes y sustancias tensioactivas. Por lo tanto, la invención también se refiere a una composición herbicida que comprende una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I) junto con adyuvantes de formulación. Las formulaciones pueden presentarse en varias formas físicas, p. ej., en forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, pellets efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua, suspensiones en aceite, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones de cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua u otro disolvente orgánico miscible en agua como portador), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, p. ej., descritas en el Manual sobre desarrollo y empleo de las especificaciones de la FAO para productos destinados a la protección de plantas, 5.^a edición, 1999. Tales formulaciones pueden utilizarse directamente o se diluyen antes de usarlas. Las diluciones pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones se pueden preparar, p. ej., mezclando el principio activo con los adyuvantes de formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los principios activos también se pueden formular con otros adyuvantes tales como sólidos finamente divididos, aceites minerales, aceites de origen vegetal o animal, aceites modificados de origen vegetal o animal, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas o combinaciones de estos. Los principios activos también pueden estar contenidos en microcápsulas muy finas constituidas por un polímero. Las microcápsulas contienen los principios activos en un portador poroso. Esto permite liberar los principios activos en el entorno en cantidades controladas (p. ej., liberación lenta). Las microcápsulas suelen tener un diámetro de entre 0.1 y 500 micrones, y contienen principios activos en una cantidad comprendida entre aproximadamente un 25 y un 95% en peso del peso de la cápsula. Los principios activos pueden estar en forma de un sólido monolítico, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida, o en forma de una solución adecuada. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, gomas naturales o sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros con los que estará familiarizado un experto en la técnica a este respecto. Como alternativa, se pueden formar microcápsulas muy finas en las que el principio activo está contenido en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de sustancia base, pero las propias microcápsulas no están encapsuladas.

Los adyuvantes de formulación que son adecuados para preparar las composiciones de acuerdo con la invención se conocen *per se*. Como portadores líquidos se pueden utilizar: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, cetona etil metílica, ciclohexanona, anhídridos de ácido, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos del ácido acético, alcohol diacetónico, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butil dietilenglicólico, éter dietilenglicol etílico, éter dietilenglicol metílico, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter dipropilenglicol metílico, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, *alfa*-pineno, *d*-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, éter butil etilenglicólico, éter etilenglicol metílico, *gamma*-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isoctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxipropanol, cetona isoamil metílica, cetona isobutil metílica, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, *m*-xileno, *n*-hexano, *n*-octilamina, ácido

octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, *o*-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metil propilenglicólico, éter dietilenglicol metílico, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de peso molecular superior, tal como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-pirrolidona y similares. Generalmente el portador que se elige para la dilución de los concentrados es agua. Algunos portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilitica, sílice, arcilla atapulgitica, diatomita, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita cálcica, vainas de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, pumita, harina de madera, cáscaras de nueces molidas, lignina y sustancias similares como las que se describen, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) y (d).

Un gran número de sustancias tensioactivas pueden utilizarse de forma ventajosa tanto en las formulaciones sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un portador antes de usarlas. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas, y se pueden utilizar como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión, o con otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de sulfatos de alquilo, tal como sulfato de dietanolamónio laurilo; sales de alquilarsulfonatos, tal como dodecilbencenosulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilfenol/alquileo, tal como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tal como etoxilato de tridecicalcohol; jabones, tal como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tal como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres de dialquilo de sales de sulfosuccinato, tal como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tal como oleato de sorbitol; aminos cuaternarias, tal como cloruro de lauriltrimetilamónio, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tal como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloqueo de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y di-alkuilfosfato; y también sustancias adicionales descritas en, por ejemplo, "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood Nueva Jersey, 1981.

Otros adyuvantes que se pueden utilizar habitualmente en formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, colorantes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes complejantes, sustancias y tampones que neutralizan o modifican el pH, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, potenciadores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbiocidas, y también fertilizantes líquidos y sólidos.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir además un aditivo que comprenda un aceite de origen animal o vegetal, un aceite mineral, ésteres alquílicos de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados oleosos. La cantidad de aditivo oleoso utilizado en la composición de acuerdo con la invención está comprendida generalmente entre un 0.01 y un 10 %, respecto a la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir al tanque de pulverización en la concentración deseada después de haber preparado la mezcla de pulverización. Los aditivos oleosos preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo, aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, derivados metílicos, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo bovino. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos esencialmente un 80% en peso de ésteres alquílicos de aceites de pescado y un 15% en peso de aceite de colza metilado, y también un 5% en peso de emulsionantes habituales y modificadores del pH. Los aditivos oleosos especialmente preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C₈-C₂₂, siendo especialmente importantes los derivados metílicos de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, los ésteres metílicos del ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Estos ésteres se conocen como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado de tipo éster metílico de ácido graso preferido es Emery® 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados oleosos también se encuentran en el *Compendium of Herbicide Adjuvants*, 5.ª edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y la acción de los aditivos oleosos se pueden mejorar además combinándolos con sustancias tensioactivas tales como surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos. En las páginas 7 y 8 de WO 97/34485 se enumeran ejemplos de surfactantes aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados. Las sustancias tensioactivas preferidas son surfactantes aniónicos del tipo dodecilbencilsulfonato, especialmente sus sales de calcio, y también surfactantes no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Se prefieren especialmente los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados con un grado de etoxilación comprendido entre 5 y 40. Algunos ejemplos de surfactantes que se pueden adquirir de proveedores comerciales son los de tipo Genapol (Clariant AG). También se prefieren los surfactantes de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados con óxido de polialquilo, los cuales se pueden adquirir de proveedores comerciales, p. ej., como Silwet L-77®, y también surfactantes perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total está comprendida generalmente entre un 1 y un 30 % en peso. Algunos ejemplos de aditivos oleosos que consisten en mezclas de aceite o aceites minerales o derivados de estos con surfactantes son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) o ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).

Si se desea, también es posible utilizar las sustancias tensioactivas mencionadas en las formulaciones por sí solas, es decir, sin aditivos oleosos.

5 Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso/surfactante puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Algunos disolventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) o Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de tales disolventes puede estar comprendida entre un 10 y un 80% en peso del peso total. Algunos aditivos oleosos que están presentes mezclados con disolventes se describen, por ejemplo, en US-A-4.834.908. Un aditivo oleoso que se puede adquirir de proveedores comerciales descrito en el citado documento se conoce con el nombre de MERGE® (BASF Corporation). Otro aditivo oleoso que se prefiere de acuerdo con la invención es SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

15 Además de los aditivos oleosos enumerados anteriormente, con el fin de mejorar la acción de las composiciones de acuerdo con la invención también es posible añadir formulaciones de alquilpirrolidonas (p. ej., Agrimax®) a la mezcla de pulverización. También se pueden utilizar formulaciones con estructuras sintéticas, p. ej., poliacrilamida, compuestos polivinílicos o poli-1-*p*-menteno (p. ej., Bond®, Courier® o Emerald®). También se pueden añadir soluciones que contengan ácido propiónico, por ejemplo, Eurogkem Pen-e-trate®, a la mezcla de pulverización como agente potenciador de la acción.

20 Las composiciones herbicidas generalmente comprenden entre un 0.1 y un 99% en peso, especialmente entre un 0.1 y un 95% en peso, de compuestos de fórmula (I), y entre un 1 y un 99.9% en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferentemente entre un 0 y un 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales se formulan preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

25 Las velocidades de aplicación de los compuestos de fórmula (I) pueden variar dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (anterior o posterior a la emergencia; desinfección de semillas; aplicación al surco de semillas; aplicación sin labranza, etc.), la planta de cultivo, la maleza o grama que se desea controlar, las condiciones climáticas predominantes, y otros factores regidos por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo diana. Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se aplican generalmente en una tasa comprendida entre 10 y 2000 g/ha, especialmente entre 50 y 1000 g/ha.

Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones (% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsionables:

principio activo: 1 a 95 %, preferiblemente 60 a 90 %
 agente tensioactivo: 1 a 30 %, preferiblemente 5 a 20 %
 portador líquido: 1 a 80 %, preferiblemente 1 a 35 %

Polvos:

principio activo: 0.1 a 10 %, preferiblemente 0.1 a 5 %
 portador sólido: 99.9 a 90 %, preferiblemente 99.9 a 99 %

35

Concentrados de suspensión :

principio activo: 5 a 75 %, preferiblemente 10 a 50 %
 agua: 94 a 24 %, preferiblemente 88 a 30 %
 agente tensioactivo: 1 a 40 %, preferiblemente 2 a 30 %

Polvos humectables:

principio activo: 0.5 a 90 %, preferiblemente 1 a 80 %
 agente tensioactivo: 0.5 a 20 %, preferiblemente 1 a 15 %
 portador sólido: 5 a 95 %, preferiblemente 15 a 90 %

Gránulos:

principio activo: 0.1 a 30 %, preferiblemente 0.1 a 15 %
 portador sólido: 99.5 a 70 %, preferiblemente 97 a 85 %

Los siguientes ejemplos ilustran la invención aún más pero sin limitarla.

40 Ejemplos de formulaciones para los herbicidas de fórmula (I) (% = % en peso)

F1. Concentrados emulsionables

	a)	b)	c)	d)
principio activo	5 %	10 %	25 %	50 %
dodecibencenosulfonato de calcio	6 %	8 %	6 %	8 %
éter poliglicólico de aceite de ricino (36 mol de óxido de etileno)	4 %	-	4 %	4 %
éter octilfenol poliglicólico (7-8 mol de óxido de etileno)	-	4 %	-	2 %
NMP	-	-	10 %	20 %

ES 2 635 662 T3

mezcla hidrocarbonada aromática C₉-C₁₂ 85 % 78 % 55% 16 %

Se pueden obtener emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de estos concentrados diluyendo con agua.

<u>F2. Soluciones</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	5 %	10 %	50 %	90 %
1-metoxi-3-(3-metoxipropoxi)propano	-	20 %	20 %	-
polietilenglicol PM 400	20 %	10 %	-	-
NMP	-	-	30 %	10 %
mezcla hidrocarbonada aromática C ₉ -C ₁₂	75 %	60 %	-	-

5

Las soluciones son adecuadas para utilizarlas en forma de microgotas.

<u>F3. Polvos humectables</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	5 %	25 %	50 %	80 %
lignosulfonato de sodio	4 %	-	3 %	-
laurilsulfato de sodio	2 %	3 %	-	4 %
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6 %	5 %	6 %
éter octilfenol poliglicólico (7-8 mol de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
ácido silícico muy disperso	1 %	3 %	5 %	10 %
caolín	88 %	62 %	35 %	-

10 El principio activo se mezcla exhaustivamente con los adyuvantes y la mezcla se muele exhaustivamente en un molino adecuado a fin de obtener polvos humectables que se pueden diluir con agua para obtener suspensiones de cualquier concentración deseada.

<u>F4. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0.1 %	5 %	15 %
ácido silícico muy disperso	0.9 %	2 %	2 %
portador inorgánico (diámetro de 0.1-1 mm), p. ej., CaCO ₃ o SiO ₂	99.0 %	93 %	83 %

15 El principio activo se disuelve en cloruro de metileno y se aplica al portador por pulverización, y a continuación el disolvente se elimina por evaporación al vacío.

<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0.1 %	5 %	15 %
polietilenglicol PM 200	1.0 %	2 %	3 %
ácido silícico muy disperso	0.9 %	1 %	2 %
portador inorgánico (diámetro de 0.1-1 mm), p. ej., CaCO ₃ o SiO ₂	98.0 %	92 %	80 %

20 El principio activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, sobre el portador humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos sin polvo.

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

El principio activo se mezcla y muele con los adyuvantes, y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extrude y posteriormente se seca en una corriente de aire.

<u>F7. Polvos</u>	a)	b)	c)
principio activo	0.1 %	1 %	5 %
talco	39.9 %	49 %	35 %
caolín	60.0 %	50 %	60 %

25

Los polvos listos para usar se obtienen mezclando el principio activo con los portadores y moliendo la mezcla en un molino adecuado.

<u>F8. Concentrados en suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	3 %	10 %	25 %	50 %
etilenglicol	5 %	5 %	5 %	5 %
éter nonilfenol poliglicólico (15 mol de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-

lignosulfonato de sodio	3 %	3 %	4 %	5 %
carboximetilcelulosa	1 %	1 %	1 %	1 %
solución acuosa de formaldehído al 37%	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
emulsión de aceite de silicona	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
agua	87 %	79 %	62 %	38 %

Se crea una mezcla íntima entre el principio activo finamente molido y los adyuvantes para obtener un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier concentración deseada por dilución con agua.

5 La invención también proporciona un método para controlar plantas que comprende aplicar a las plantas o al emplazamiento de estas una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I).

La invención también proporciona un método para inhibir el crecimiento vegetal que comprende aplicar a las plantas o al emplazamiento de estas una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I).

10 La invención también proporciona un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar a dichas malezas o al emplazamiento de dichas malezas, o a dichas plantas útiles o al emplazamiento de dichas plantas útiles, un compuesto o una composición de la invención.

15 La invención también proporciona un método para controlar hierbas y/o malezas de forma selectiva en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar a las plantas útiles o al emplazamiento de estas o a la zona de cultivo una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I).

20 El término "herbicida", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un compuesto que controla o modifica el crecimiento de las plantas. La expresión "cantidad eficaz como herbicida" se refiere a la cantidad de un compuesto de este tipo o combinación de compuestos de este tipo que es capaz de producir un efecto de control o modificación sobre el crecimiento de las plantas. Los efectos de control o modificación incluyen todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo: exterminación, retraso, quemado de las hojas, albinismo, enanismo y similares. El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta incluidas las semillas, plántulas, retoños, raíces, tubérculos, tallos, espigas, follaje y frutos. Se pretende que el término "emplazamiento" incluya la tierra, las semillas y las plántulas, así como también la vegetación establecida, y no incluya únicamente zonas en las que ya puedan existir malezas sino también zonas en las que van a emerger malezas y también zonas cultivadas con cultivos de plantas útiles. Las "zonas cultivadas" incluyen terrenos en los que las plantas de cultivo ya están creciendo y terrenos destinados al cultivo de tales plantas de cultivo. El término "malezas", tal como se utiliza en la presente, se refiere a cualquier planta no deseada y, por lo tanto, no incluye solamente malezas importantes desde un punto de vista agronómico como las que se describen a continuación, sino también plantas de cultivo voluntarias.

30 Los compuestos de la invención se pueden aplicar antes o después de plantar los cultivos, antes de que emerjan las malezas (aplicación preemergencia) o después de que emerjan las malezas (aplicación poseemergencia), y son particularmente eficaces cuando se aplican poseemergencia a las malezas.

35 Los cultivos de plantas útiles en los que se pueden utilizar las composiciones de acuerdo con la invención incluyen, pero sin carácter limitante, cultivos perennes, tales como cítricos, vides, frutos secos, palmeras oleaginosas, olivos, pomos, drupas y caucho, y cultivos arables anuales, tales como cereales, por ejemplo, cebada y trigo, algodón, colza, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar, girasoles, plantas ornamentales, pasto varilla, pasto y hortalizas, especialmente cereales, maíz y soja.

40 Las hierbas y las malezas que se han de controlar pueden ser tanto de especies monocotiledóneas, por ejemplo, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sida* y *Sorghum*, como de especies dicotiledóneas, por ejemplo, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Euphorbia*, *Galium*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Nasturtium*, *Polygonum*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* y *Xanthium*.

45 En todos los aspectos de la invención, en una realización particular, las malezas, p. ej., que se desean controlar y/o cuyo crecimiento se desea inhibir pueden ser malezas monocotiledóneas o dicotiledóneas, que son tolerantes o resistentes a uno o más herbicidas diferentes, por ejemplo, herbicidas inhibidores de HPPD tales como mesotriona, herbicidas inhibidores de PSII tales como atrazina, o inhibidores de EPSPS tales como glifosato. Tales malezas incluyen, sin carácter limitante, biotipos resistentes de *Amaranthus*.

50 Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye aquellos cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej., auxinas o inhibidores de ALS, EPSPS, PPO y HPPD) mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o mediante ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., las variedades de maíz

resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®, respectivamente.

5 También se debe sobreentender que los cultivos incluyen aquellos cultivos que han sido modificados para que sean resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Algunos 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 mediante bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*.
10 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 se describen ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas. Algunos ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican resistencia a insecticidas y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Tanto los cultivos de plantas como el material seminal de estas pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, a insectos que se alimentan de ellos (eventos transgénicos "combinados"). Por ejemplo, la semilla puede ser capaz de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerante al glifosato.

Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye aquellos cultivos que se obtienen mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética y que contienen los denominados rasgos externos (p. ej., una estabilidad de almacenamiento mejorada, mayor valor nutritivo y mejor sabor).

Se puede utilizar cualquier método de aplicación a malezas/cultivo de plantas útiles, o al emplazamiento de estas, que se emplee de forma rutinaria en la agricultura, por ejemplo, aplicación por pulverización o método a voleo, normalmente después de haber diluido de forma adecuada un compuesto de fórmula (I) (si bien dicho compuesto se formula y/o está combinado con uno o más principios activos adicionales y/o protectores, como se ha descrito en la presente).

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también se pueden utilizar combinados con otros principios activos, p. ej., otros herbicidas, y/o insecticidas, y/o acaricidas, y/o nematocidas, y/o molusquicidas, y/o fungicidas, y/o reguladores del crecimiento vegetal. Tales mezclas y el uso de tales mezclas para controlar malezas y/o el crecimiento de plantas no deseadas forman otros aspectos más de la invención. Para no dar lugar a dudas, las mezclas de la invención también incluyen mezclas de dos o más compuestos diferentes de fórmula (I). En particular, la presente invención también se refiere a una composición de la invención que comprende al menos un herbicida adicional además del compuesto de fórmula (I).

35 Cuando se combina un compuesto de fórmula (I) con al menos un herbicida adicional, se prefieren las siguientes mezclas del compuesto de fórmula (I). Compuesto de fórmula (I) + acetoclor, compuesto de fórmula (I) + acifluorfenol, compuesto de fórmula (I) + acifluorfenol-sodio, compuesto de fórmula (I) + aclonifeno, compuesto de fórmula (I) + acroleína, compuesto de fórmula (I) + alaclor, compuesto de fórmula (I) + aloxidim, compuesto de fórmula (I) + alcohol alílico, compuesto de fórmula (I) + ametrina, compuesto de fórmula (I) + amicarbazona, compuesto de fórmula (I) + amidosulfurón, compuesto de fórmula (I) + aminociclopiraclor, compuesto de fórmula (I) + aminopiridil, compuesto de fórmula (I) + amitrol, compuesto de fórmula (I) + sulfamato de amonio, compuesto de fórmula (I) + anilofós, compuesto de fórmula (I) + asulam, compuesto de fórmula (I) + atrazina, fórmula (I) + aviglicina, fórmula (I) + azafenidina, compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + BCPC, compuesto de fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de fórmula (I) + benazolina, fórmula (I) + bencarbazona, compuesto de fórmula (I) + benfluralina, compuesto de fórmula (I) + benfuresato, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + bensulida, compuesto de fórmula (I) + bentazona, compuesto de fórmula (I) + benzofendizona, compuesto de fórmula (I) + benzobiciclón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + bifenox, compuesto de fórmula (I) + bilanafós, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + borax, compuesto de fórmula (I) + bromacilo, compuesto de fórmula (I) + bromobutida, fórmula (I) + bromofenoxim, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + butaclor, compuesto de fórmula (I) + butafenacilo, compuesto de fórmula (I) + butamifós, compuesto de fórmula (I) + butralin, compuesto de fórmula (I) + butroxidim, compuesto de fórmula (I) + butilato, compuesto de fórmula (I) + ácido cacodílico, compuesto de fórmula (I) + clorato de calcio, compuesto de fórmula (I) + cafenstrol, compuesto de fórmula (I) + carbetamida, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + CDEA, compuesto de fórmula (I) + CEPC, compuesto de fórmula (I) + clorflurenol, compuesto de fórmula (I) + clorflurenol-metilo, compuesto de fórmula (I) + cloridazón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + ácido cloroacético, compuesto de fórmula (I) + clorotolurón, compuesto de fórmula (I) + clorprofam, compuesto de fórmula (I) + clorsulfurón, compuesto de fórmula (I) + clortal, compuesto de fórmula (I) + clortal-dimetilo, compuesto de fórmula (I) + cinidón-etilo, compuesto de fórmula (I) + cinmetilina, compuesto de fórmula (I) + cinosulfurón, compuesto de fórmula (I) + cisanilida, compuesto de fórmula (I) + cletodim, compuesto de fórmula (I) + clodinafop, compuesto de fórmula (I) + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + clopiralid, compuesto de fórmula (I) + cloransulam, compuesto de fórmula (I) + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula (I) + CMA, compuesto de fórmula (I) + 4-CPB, compuesto de fórmula (I) + CPMF, compuesto

de fórmula (I) + 4-CPP, compuesto de fórmula (I) + CPPC, compuesto de fórmula (I) + cresol, compuesto de fórmula (I) + cumilurón, compuesto de fórmula (I) + cianamida, compuesto de fórmula (I) + cianazina, compuesto de fórmula (I) + cicloato, compuesto de fórmula (I) + ciclo sulfamurón, compuesto de fórmula (I) + cicloxidim, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + 3,4-DA, compuesto de fórmula (I) + daimurón, compuesto de fórmula (I) + dalapón, compuesto de fórmula (I) + dazomet, compuesto de fórmula (I) + 2,4-DB, compuesto de fórmula (I) + 3,4-DB, compuesto de fórmula (I) + 2,4-DEB, compuesto de fórmula (I) + desmedifam, fórmula (I) + desmetrina, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + diclobenilo, compuesto de fórmula (I) + *orto*-diclorobenceno, compuesto de fórmula (I) + *para*-diclorobenceno, compuesto de fórmula (I) + diclorprop, compuesto de fórmula (I) + diclorprop-P, compuesto de fórmula (I) + diclofop, compuesto de fórmula (I) + diclofop-metilo, compuesto de fórmula (I) + diclosulam, compuesto de fórmula (I) + difenzoquat, compuesto de fórmula (I) + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula (I) + diflufenicán, compuesto de fórmula (I) + diflufenzopir, compuesto de fórmula (I) + dimefurón, compuesto de fórmula (I) + dimepiperato, compuesto de fórmula (I) + dimetaclor, compuesto de fórmula (I) + dimetametrina, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid-P, compuesto de fórmula (I) + dimetipina, compuesto de fórmula (I) + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula (I) + dinitramina, compuesto de fórmula (I) + dinoterb, compuesto de fórmula (I) + difenamid, fórmula (I) + dipropetrina, compuesto de fórmula (I) + diquat, compuesto de fórmula (I) + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula (I) + ditiopir, compuesto de fórmula (I) + diurón, compuesto de fórmula (I) + DNOC, compuesto de fórmula (I) + 3,4-DP, compuesto de fórmula (I) + DSMA, compuesto de fórmula (I) + EBEP, compuesto de fórmula (I) + endotal, compuesto de fórmula (I) + EPTC, compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etalfluralina, compuesto de fórmula (I) + etametsulfurón, compuesto de fórmula (I) + etametsulfurón-metilo, fórmula (I) + etefón, compuesto de fórmula (I) + etofumesato, compuesto de fórmula (I) + etoxifeno, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + etobenzanid, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + sulfato ferroso, compuesto de fórmula (I) + flamprop-M, compuesto de fórmula (I) + flazasulfurón, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + fluazifop, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-butilo, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-P, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-P-butilo, fórmula (I) + fluazolato, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + flucetosulfurón, compuesto de fórmula (I) + flucloralina, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flufenpir, compuesto de fórmula (I) + flufenpir-etilo, fórmula (I) + flumetralina, compuesto de fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, fórmula (I) + flumipropina, compuesto de fórmula (I) + fluometurón, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofeno, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofeno-etilo, fórmula (I) + fluoxaprop, fórmula (I) + flupoxam, fórmula (I) + flupropacilo, compuesto de fórmula (I) + flupropanato, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + flurenol, compuesto de fórmula (I) + fluridona, compuesto de fórmula (I) + flurocloridona, compuesto de fórmula (I) + fluoxipir, compuesto de fórmula (I) + flurtamona, compuesto de fórmula (I) + flutiacet, compuesto de fórmula (I) + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula (I) + fomesafeno, compuesto de fórmula (I) + foramsulfurón, compuesto de fórmula (I) + fosamina, compuesto de fórmula (I) + glufosinato, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + halauxifeno, compuesto de fórmula (I) + halauxifeno-metilo, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + haloxifop, compuesto de fórmula (I) + haloxifop-P, compuesto de fórmula (I) + HC-252, compuesto de fórmula (I) + hexazinona, compuesto de fórmula (I) + imazametabenz, compuesto de fórmula (I) + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazamox, compuesto de fórmula (I) + imazapic, compuesto de fórmula (I) + imazapir, compuesto de fórmula (I) + imazaquina, compuesto de fórmula (I) + imazetapir, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + indanofán, compuesto de fórmula (I) e indaziflam, compuesto de fórmula (I) + yodometano, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + ioxinilo, compuesto de fórmula (I) e ipfencarbazona, compuesto de fórmula (I) + isoprotrurón, compuesto de fórmula (I) + isourón, compuesto de fórmula (I) + isoxabeno, compuesto de fórmula (I) + isoxaclortol, compuesto de fórmula (I) + isoxaflutol, fórmula (I) + isoxapirifop, compuesto de fórmula (I) + karbutilato, compuesto de fórmula (I) + lactofeno, compuesto de fórmula (I) + lenacilo, compuesto de fórmula (I) + linurón, compuesto de fórmula (I) + MAA, compuesto de fórmula (I) + MAMA, compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + MCPA-tioetilo, compuesto de fórmula (I) + MCPB, compuesto de fórmula (I) + mecoprop, compuesto de fórmula (I) + mecoprop-P, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mefluidida, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metam, compuesto de fórmula (I) + metamifop, compuesto de fórmula (I) + metamitrón, compuesto de fórmula (I) + metazaclor, compuesto de fórmula (I) y metazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + metabenztiaturón, fórmula (I) + metazol, un compuesto de fórmula (I) y metiozolina, compuesto de fórmula (I) + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula (I) + metildimrón, compuesto de fórmula (I) + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula (I) + metobenzurón, fórmula (I) + metobromurón, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor, compuesto de fórmula (I) + metosulam, compuesto de fórmula (I) + metoxurón, compuesto de fórmula (I) + metribuzina, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + MK-616, compuesto de fórmula (I) + molinato, compuesto de fórmula (I) + monolinurón, un compuesto de fórmula (I) y monosulfurón, un compuesto de fórmula (I) y monosulfurón-éster compuesto de fórmula (I) + MSMA, compuesto de fórmula (I) + naproanilida, compuesto de fórmula (I) + napropamida, compuesto de fórmula (I) + naptalam, fórmula (I) + NDA-402989,

compuesto de fórmula (I) + neburón, compuesto de fórmula (I) + nicosulfurón, fórmula (I) + nipiraclófeno, fórmula (I) + glifosato de *n*-metilo, compuesto de fórmula (I) + ácido nonanoico, compuesto de fórmula (I) + norflurazón, compuesto de fórmula (I) + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula (I) + orbencarb, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + orizalina, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + oxasulfurón, compuesto de fórmula (I) + oxaziclomefona, compuesto de fórmula (I) + oxifluorfenol, compuesto de fórmula (I) + paraquat, compuesto de fórmula (I) + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula (I) + pebulato, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pentaclorofenol, compuesto de fórmula (I) + pentanoclor, compuesto de fórmula (I) + pentoxazona, compuesto de fórmula (I) + petoxamid, compuesto de fórmula (I) + aceites de petróleo, compuesto de fórmula (I) + fenmedifam, compuesto de fórmula (I) + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula (I) + picloram, compuesto de fórmula (I) + picolinafeno, compuesto de fórmula (I) + pinoxadeno, compuesto de fórmula (I) + piperofós, compuesto de fórmula (I) + arsenito de potasio, compuesto de fórmula (I) + azida de potasio, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + primisulfurón, compuesto de fórmula (I) + primisulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + prodiamina, compuesto de fórmula (I) + profluzol, compuesto de fórmula (I) + profoxidim, fórmula (I) + prohexadiona-calcio, compuesto de fórmula (I) + prometón, compuesto de fórmula (I) + prometrina, compuesto de fórmula (I) + propaclor, compuesto de fórmula (I) + propanilo, compuesto de fórmula (I) + propaquizafop, compuesto de fórmula (I) + propazina, compuesto de fórmula (I) + profam, compuesto de fórmula (I) + propisoclor, compuesto de fórmula (I) + propoxicarbazona, compuesto de fórmula (I) + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + propizamida, compuesto de fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto de fórmula (I) + prosulfurón, compuesto de fórmula (I) + piraclonilo, compuesto de fórmula (I) + piraflufeno, compuesto de fórmula (I) + piraflufen-etilo, fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifeno, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piributicarb, compuesto de fórmula (I) + piridafol, compuesto de fórmula (I) + piridato, compuesto de fórmula (I) + piriftalid, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfán, compuesto de fórmula (I) + piritiobac, compuesto de fórmula (I) + piritiobac-sodio, fórmula (I) + piroxasulfona, fórmula (I) + piroxulam, compuesto de fórmula (I) + quinclorac, compuesto de fórmula (I) + quinmerac, compuesto de fórmula (I) + quinoclamina, compuesto de fórmula (I) + quizalofop, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-etilo, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + rimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + saflufenacilo, compuesto de fórmula (I) + setoxidim, compuesto de fórmula (I) + sidurón, compuesto de fórmula (I) + simazina, compuesto de fórmula (I) + simetrina, compuesto de fórmula (I) + SMA, compuesto de fórmula (I) + arsenito de sodio, compuesto de fórmula (I) + azida de sodio, compuesto de fórmula (I) + clorato de sodio, compuesto de fórmula (I) + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + sulfentrazona, compuesto de fórmula (I) + sulfometurón, compuesto de fórmula (I) + sulfometurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + sulfosato, compuesto de fórmula (I) + sulfosulfurón, compuesto de fórmula (I) + ácido sulfúrico, compuesto de fórmula (I) + aceites de alquitrán, compuesto de fórmula (I) + 2,3,6-TBA, compuesto de fórmula (I) + TCA, compuesto de fórmula (I) + TCA-sodio, fórmula (I) + tebutam, compuesto de fórmula (I) + tebutiurón, fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + tepraloxidim, compuesto de fórmula (I) + terbacilo, compuesto de fórmula (I) + terbutmetón, compuesto de fórmula (I) + terbutilazina, compuesto de fórmula (I) + terbutrina, compuesto de fórmula (I) + tenilclor, compuesto de fórmula (I) + tiazafurón, compuesto de fórmula (I) + tiazopir, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de fórmula (I) + tiencarbazona, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + tiobencarb, compuesto de fórmula (I) + tiocarbazilo, compuesto de fórmula (I) + topramezona, compuesto de fórmula (I) + tralkoxidim, un compuesto de fórmula (I) y triafamona, compuesto de fórmula (I) + tri-allato, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + triaziflam, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + tricamba, compuesto de fórmula (I) + triclopir, compuesto de fórmula (I) + trietazina, compuesto de fórmula (I) + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de fórmula (I) + trifluralina, compuesto de fórmula (I) + triflusulfurón, compuesto de fórmula (I) + triflusulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + trifop, compuesto de fórmula (I) + trifop-metilo, compuesto de fórmula (I) + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + tritosulfurón, compuesto de fórmula (I) + éster etílico del 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 (N de reg CAS 353292-31-6), compuesto de fórmula (I) + 2-[[8-cloro-3,4-dihidro-4-(4-metoxifenil)-3-oxo-2-quinoxaliniil]carbonil-1,3-ciclohexanodiona y el compuesto de fórmula (I) + VX-573.

55 En particular, las siguientes mezclas son importantes:

60 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una acetanilida (p. ej., compuesto de fórmula (I) + acetoclor, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor, o compuesto de fórmula (I) + pretilaclor) o con otros inhibidores de esterasas de ácidos grasos de cadena muy larga (VLCFAE) (por ejemplo, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona).

65 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + topramezona, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona;

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con triazina (p. ej., compuesto de fórmula (I) + atrazina, o compuesto de fórmula (I) + terbutilazina);

5 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato;

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato-amonio;

10 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PPO (p. ej., compuesto de fórmula (I) + acifluorfenosodio, compuesto de fórmula (I) + butafenacilo, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + cinidón-etilo, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, compuesto de fórmula (I) + fomesafeno, compuesto de fórmula (I) + lactofeno, o compuesto de fórmula (I) + SYN 523 (éster etílico del 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) (N.º de reg CAS 353292-31-6)).

15 A pesar de que anteriormente se describan de forma explícita composiciones bicomponente de un compuesto de fórmula (I) y otro herbicida, el experto apreciará que la invención se extiende a mezclas tricomponente y otras múltiples combinaciones que comprendan las mezclas bicomponente anteriores. En particular, la invención se extiende a:

20 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y un inhibidor de HPPD (por ejemplo, compuesto de fórmula (I) + triazina + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + triazina + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + triazina + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + triazina + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + triazina + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + triazina + topramezona, compuesto de fórmula (I) + triazina + biciclopirona;

25 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + glifosato + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + glifosato + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + glifosato + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + glifosato + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + glifosato + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + glifosato + topramezona, compuesto de fórmula (I) + glifosato + biciclopirona;

30 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + topramezona, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio + biciclopirona;

35 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de VLCFAE y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + topramezona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + topramezona, compuesto de fórmula (I) + acetoclor + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + topramezona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + biciclopirona.

50 Se prefieren particularmente las mezclas del compuesto de fórmula (I) con mesotriona, biciclopirona, isoxaflutol, tembotriona, topramezona, sulcotriona, pirasulfotol, metolaclor, S-metolaclor, acetoclor, piroxasulfona, P-dimetenamid, dimetenamid, flufenacet, petoxamid, atrazina, terbutilazina, bromoxinilo, metribuzina, amicarbazona, bentazona, ametrina, hexazinona, diurón, tebutiurón, glifosato, paraquat, diquat, glufosinato, acifluorfenosodio, butafenacilo, carfentrazona-etilo, cinidón-etilo, flumioxazina, fomesafeno, lactofeno, éster etílico del 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.

55 Los componentes de las mezclas que acompañan al compuesto de fórmula (I) también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, por ejemplo, en el Manual de los Pesticidas, 14.^a Edición (BCPC), 2006. La referencia a acifluorfenosodio también se aplica a acifluorfenol, la referencia a dimeteamid también se aplica a dimetenamid-P, la referencia a glufosinato-amonio también se aplica a glufosinato, la referencia a bensulfurón-metilo también se aplica a bensulfurón, la referencia a cloransulam-metilo también se aplica a cloransulam, la referencia a flamprop-M también se aplica a flamprop, y la referencia a piritiobac-sodio también se aplica a piritiobac, etc.

60 La proporción en la mezcla del compuesto de fórmula (I) respecto al componente de la mezcla que lo acompaña está comprendida preferentemente entre 1: 100 y 1000:1.

Las mezclas se pueden emplear convenientemente en las formulaciones mencionadas previamente (en cuyo caso el "principio activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de fórmula (I) con el componente de la mezcla que lo acompaña).

5 Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también pueden emplearse combinados con uno o más protectores. Asimismo, también pueden emplearse mezclas de un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la invención con uno o más principios activos adicionales, en particular con uno o más herbicidas adicionales combinados con uno o más protectores. El término "protector", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un agente químico que, cuando se utiliza combinado con un herbicida, reduce los efectos no deseables del herbicida sobre los organismos que no son la diana, por ejemplo, un protector protege a los cultivos contra lesiones por acción de los herbicidas pero no evita que el herbicida aniquile las malezas. Cuando se combina un compuesto de fórmula (I) con un protector, se prefieren particularmente las siguientes combinaciones del compuesto de fórmula (I) y el protector. Compuesto de fórmula (I) + AD 67 (MON 4660), compuesto de fórmula (I) + benoxacor, compuesto de fórmula (I) + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula (I) + cimetrinilo y un compuesto de fórmula (I) + el isómero (Z) correspondiente de cimetrinilo, compuesto de fórmula (I) + ciprosulfamida (N.º de reg. CAS 221667-31-8), compuesto de fórmula (I) + diclormid, compuesto de fórmula (I) + diciclonona, compuesto de fórmula (I) y dietolato, compuesto de fórmula (I) + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenclorim, compuesto de fórmula (I) + flurazol, compuesto de fórmula (I) + fluxofenim, compuesto de fórmula (I) + furilazol y un compuesto de fórmula (I) + el isómero *R* correspondiente o furilazoma, compuesto de fórmula (I) + isoxadifen-etilo, compuesto de fórmula (I) + mefenpir-dietilo, compuesto de fórmula (I) y mefenato, compuesto de fórmula (I) + oxabetrinilo, compuesto de fórmula (I) + anhídrido naftálico (N.º de reg. CAS 81-84-5), compuesto de fórmula (I) y TI-35, compuesto de fórmula (I) + N-isopropil-4-(2-metoxi-benzoilsulfamoil)-benzamida (N.º de reg CAS 221668-34-4) y un compuesto de fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Se prefieren particularmente las mezclas de un compuesto de fórmula (I) con benoxacor, un compuesto de fórmula (I) con cloquintocet-mexilo, un compuesto de fórmula (I) + ciprosulfamida y un compuesto de fórmula (I) con N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

Los protectores del compuesto de fórmula (I) también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., en el Manual de los Pesticidas, 14.^a Edición (BCPC), 2006. La referencia a cloquintocet-mexilo también se aplica a cloquintocet y a una sal de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o una sal de fosfonio de este, tal como se describe en WO02/34048, y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica a fenclorazol, etc.

Preferentemente, la proporción en la mezcla del compuesto de fórmula (I) respecto al protector está comprendida entre 100:1 y 1:10, especialmente entre 20:1 y 1:1.

Las mezclas pueden ser utilizadas ventajosamente en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se refiere a la mezcla respectiva de compuesto de fórmula (I) y cualquier ingrediente activo adicional, en particular un herbicida adicional, con el protector).

Es posible que el protector y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se apliquen de forma simultánea. Por ejemplo, con el protector, un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se puede llevar a cabo una aplicación preemergencia en el emplazamiento o se puede llevar a cabo una aplicación posemergencia en el cultivo. También es posible que el protector y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se apliquen de forma secuencial. Por ejemplo, el protector puede aplicarse antes de sembrar las semillas como un tratamiento con semillas y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, pueden aplicarse en el lugar antes de la emergencia pueden aplicarse al cultivo después de la emergencia.

Las mezclas preferidas de un compuesto de fórmula (I) con otros herbicidas y protectores incluyen:

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y un protector, en particular benoxacor.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con isoxaflutol y un protector.

55 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con mesotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con sulcotriona y un protector.

60 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con tembotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con topamezona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con biciclopirona y un protector.

65 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y un protector.

- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina e isoxaflutol y un protector.
- 5 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y mesotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y sulcotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y tembotriona y un protector.
- 10 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y topramezona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y biciclopirona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y un protector.
- 15 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato e isoxaflutol y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y mesotriona y un protector.
- 20 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y sulcotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y tembotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y topramezona y un protector.
- 25 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y biciclopirona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio e isoxaflutol y un protector.
- 30 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y mesotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y sulcotriona y un protector.
- 35 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y tembotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y topramezona y un protector.
- 40 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y biciclopirona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor e isoxaflutol y un protector.
- 45 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y mesotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y sulcotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y tembotriona y un protector.
- 50 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y topramezona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y biciclopirona y un protector.
- 55 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona e isoxaflutol y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona e mesotriona y un protector.
- 60 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y sulcotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y tembotriona y un protector.
- 65 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y topramezona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y biciclopirona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y un protector.

5 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor e isoxaflutol y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y mesotriona y un protector.

10 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y sulcotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y tembotriona y un protector.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y topamezona y un protector.

15 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y biciclopirona y un protector.

A continuación se ilustrarán diversos aspectos y realizaciones de la presente invención más detalladamente a modo de ejemplo. Se apreciará que podrán modificarse detalles sin apartarse del alcance de la invención.

20 Ejemplos

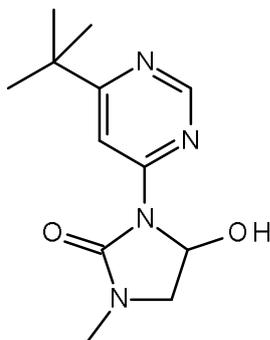
Ejemplos de preparación

25 Las siguientes abreviaturas se utilizaron en esta sección: s = singulete; bs = singulete amplio; d = doblete; dd = doblete doble; dt = triplete doble; t = triplete, tt = triplete triple, q = cuarteto, sept = septeto; m = multiplete; RT = tiempo de retención, MH^+ = masa molecular del catión molecular.

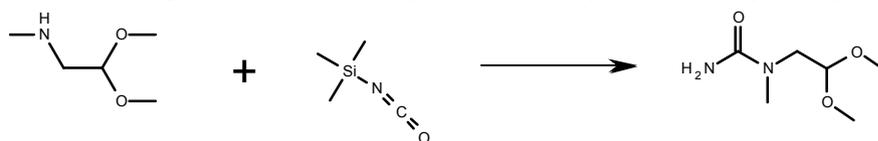
Los espectros de 1H RMN se registraron a 400 MHz en un equipo Varian Unity Inova o Bruker AVANCE – II.

30 Donde R_2 no es H, los compuestos pueden existir en una mezcla de diastereoisómeros, que pueden observarse mediante LC-MS y RMN. Se descubrió que en general la estereoquímica del centro quiral en el carbono que contiene el grupo R_3 se interconvierte a temperatura ambiente. Según la naturaleza de la sustitución de R_2 y las condiciones para la síntesis, purificación y análisis del producto, la relación de los diastereómeros puede cambiar.

35 **Ejemplo 1 - Preparación de 3-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-4-hidroxi-1-metil-imidazolidin-2-ona (A1)**

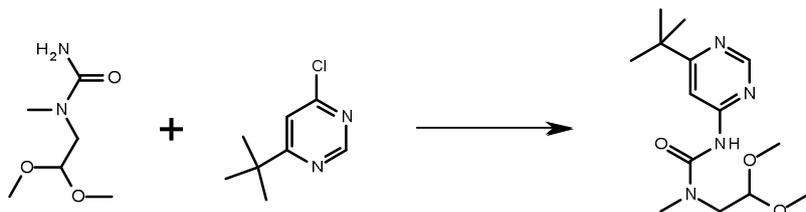


Procedimiento para la síntesis de 1-(2,2-dimetoxietil)-1-metil-urea (Paso 1)



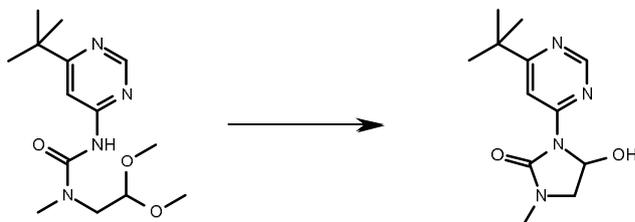
40 Una solución de (metilamino)acetaldehído dimetil acetal ((disponible comercialmente) (20 g, 0.167 mol) en DCM (46 mL) se trató con isocianato de trimetilsililo (disponible comercialmente) (46 mL, 335 mmol) durante 15 minutos, manteniendo la temperatura interna por debajo de 25°C. Después la reacción se dejó agitar a temperatura ambiente durante 8 días. La reacción se evaporó a presión reducida (100 a 1 mBar con trampa de líquido N_2 de 20 a 40°C) para proporcionar un sólido blanco /goma mixta, que se disolvió en 100ml de agua. Después de 22 horas, se evaporó a presión reducida (1mbar a 30 a 40°C) y se dejó secar durante 8 horas en estas condiciones para proporcionar un producto como una masa sólida blanca pegajosa (26.0 g, 95% de rendimiento).

45 1H RMN ($CDCl_3$): 4.80 (br s, 2H), 4.45 (t, 1H), 3.44 (s, 6H), 3.36 (d, 2H), 2.96 (s, 3H).

Procedimiento para la síntesis de 3-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-1-(2,2-dimetoxietil)-1-metil-urea (Paso 2)

Una solución de 1-(2,2-dimetoxietil)-1-metil-urea ((243 mg, 1.50 mmol), 4-*terc*-butil-6-cloro-pirimidina (por una síntesis véase WO 2011045353) (256 mg, 1.50mmol), tris(dibencilidenoacetona)dipaladio(0) (34.3 mg, 0.0375 mmol) y 4,5-bis(difenilfosfina)-9,9-dimetilxanteno (89.5 mg, 0.150mmol), en 1,4-dioxano (7.5 mL) se agregó Cs₂CO₃ (733mg, 2.25 mmol) en una atmósfera de nitrógeno y después se calentó la reacción a 90°C durante 65 minutos en un recipiente sellado. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, después se filtró y cromatografió sobre sílice mediante elución con EtOAc al 10-85% en isohexano. Las fracciones que contenían el producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado como una goma ámbar que no se sometió a purificación adicional en la siguiente reacción.

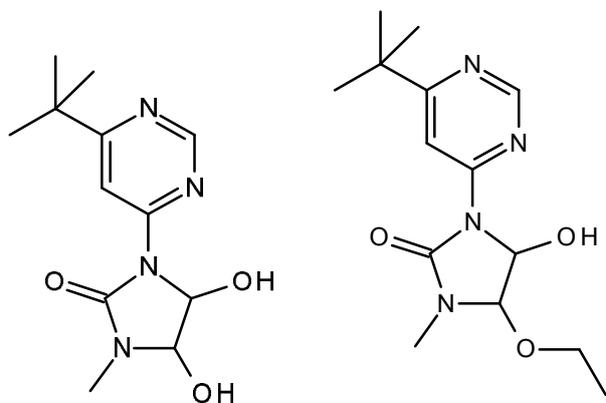
¹HRMN (CDCl₃): 8.74 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 4.52 (t, 1H), 3.52 (s, 6H), 3.47 (d, 2H), 3.09 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

Procedimiento para la síntesis de 3-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-4-hidroxi-1-metil-imidazolidin-2-ona (Paso 3)

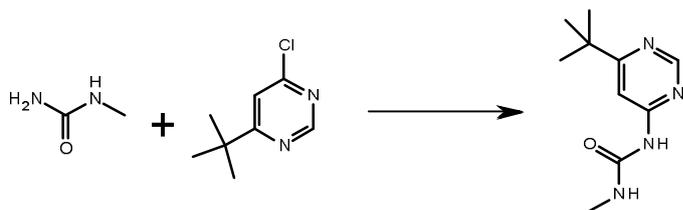
Una solución de 3-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-1-(2,2-dimetoxietil)-1-metil-urea (213 mg, 0.719 mmol) en ácido acético (2 mL) se trató con agua (2 mL) y después se calentó hasta 100°C. Después de 50 minutos, la mezcla de la reacción se evaporó y azeotropó con 5 ml de tolueno. El residuo de goma ámbar se cromatografió sobre sílice (elución con EtOAc al 30-55% en isohexano). Las fracciones que contenían el producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado como una goma ámbar.

¹H RMN (CDCl₃): 8.77 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 6.07 (m, 1H), 5.00 (br s, 1H), 3.71 (dd, 1H), 3.40 (dd, 1H), 2.95 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).

LC-MS: (ES positivo MH⁺ 251).

Ejemplos 2 y 3 – Preparación de 1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-4,5-dihidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (A4) y 1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (A5)

Procedimiento para la síntesis de 1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-3-metil-urea (Paso 1)

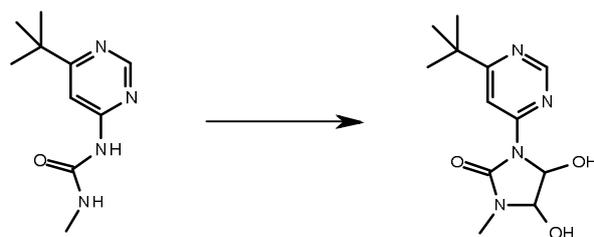


Una mezcla de tris(dibencilidenoacetona)dipaladio(0) (0.0859 g, 0.0938 mmol), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (0.210 g, 0.352 mmol), carbonato de potasio (0.822 g, 5.86 mmol) y metilurea (0.174 g, 2.34 mmol) en 1,4-dioxano (15 mL) se trató con 4-*tert*-butil-6-cloro-pirimidina (por una síntesis véase WO 2011045353)(0.400g, 2.34 mmol). La mezcla se calentó a 75-80°C con agitación en una atmósfera de N₂ durante 3 horas.

La mezcla de reacción se diluyó con EtOAc (20ml) y agua (10mL) y se filtró a través de una almohadilla de celite, se enjuagó con pequeñas porciones adicionales de EtOAc y agua. La fase orgánica se separó y el compuesto acuoso se extrajo adicionalmente con EtOAc (5mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con salmuera (10mL), se secaron con MgSO₄, se filtraron y el filtrado se evaporó proporcionando un líquido anaranjado. Esto se cromatografió (elución con un gradiente de EtOAc/iso-hexano) y las fracciones que contenían el producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado como un polvo amarillo claro (0.178 g, 36%).

¹H RMN (CDCl₃): 9.08 (br.s, 1H), 8.92 (br.s, 1H), 8.71 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 2.97 (d, 3H), 1.33 (s, 9H).

Procedimiento para la síntesis de 1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-4,5-dihidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (A4) (Paso 2)



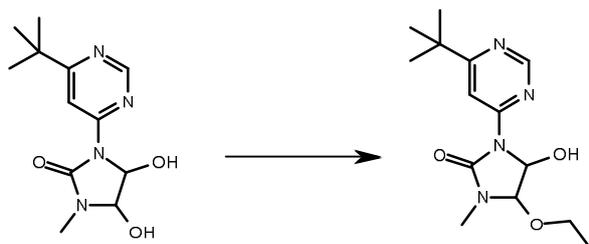
A 1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-3-metil-urea (0.170 g, 0.816 mmol) en etanol (5 mL) se agregó glioxal (40% de solución acuosa) (0.711 g, 4.90 mmol, 0.562 mL). Después se calentó la mezcla a reflujo durante 2 horas. La mezcla de reacción amarillo pálido se dejó enfriar y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se concentró *in vacuo* y el residuo se trató con DCM (20mL) y se lavó con agua (2 x 5mL). La fase orgánica se secó con MgSO₄, se filtró y el filtrado se concentró para proporcionar el producto bruto como un aceite amarillo. Esto se cromatografió (elución con un gradiente de EtOAc/iso-hexano) y las fracciones que contenían el producto se evaporaron y secaron a alto vacío para proporcionar el producto deseado como una espuma blanca (140mg, 64%). ¹H RMN indicó aproximadamente una relación 3:1 de diastereoisómeros.

Diastereoisómero principal: ¹H RMN (CDCl₃): 8.69 (d, 1H), 8.14 (d, 1H), 5.71 (s, 1H), 4.98 (s, 1H), 2.99 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

Diastereoisómero secundario: ¹H RMN (CDCl₃): 8.75 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 5.92 (d, 1H), 5.13 (d, 1H), 2.96 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

LC-MS: (ES positivo MH⁺ 267).

Procedimiento para la síntesis de 1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (A5) (Paso 3)



A una solución de 1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-4,5-dihidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (0.120 g, 0.451 mmol) en etanol (2 mL) se agregó ácido sulfúrico concentrado (0.05 mL) y la mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora. La mezcla de la reacción se dejó enfriar, y se evaporó *in vacuo* para proporcionar un aceite amarillo pálido. El aceite se trató con

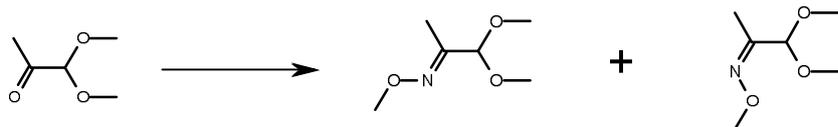
DCM (15 mL) y se lavó con agua (2 x 3 mL), la fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y el filtrado se concentró para dar una goma incolora y turbia. Esto se cromatógrafió (elución con un gradiente de EtOAc/iso-hexano) y las fracciones que contenían el producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado (17 mg, 13%), cuyo experimento RMN nOe indicado fue el *trans* diastereoisómero.

¹H RMN (CDCl₃): 8.76 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 5.72 (d, 1H), 4.80 (d, 1H), 4.70 (s, 1H), 3.65 (ddq, 2H), 2.99 (s, 3H), 1.34 (s, 9H), 1.27 (t, 3H).

LC-MS: (ES positivo MH+ 295).

Ejemplo 4 - 1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3-metoxi-4-metil-imidazolidin-2-ona (A6)

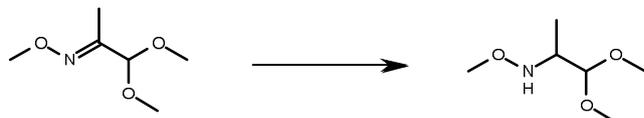
Procedimiento para la síntesis de N,1,1-trimetoxipropan-2-imina (Paso 1)



Se suspendió clorhidrato de metoxilamina (21.2 g) en metanol (65 mL), después se agregó acetato de potasio (50.4g, molido rápidamente en un mortero para deshacer los grumos) de una vez y la suspensión blanca espesa resultante se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos, después se enfrió hasta 15°C y después se agregó lentamente 1,1-dimetoxipropan-2-ona (30g) durante 25 minutos. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 50 minutos y después se diluyó con 200ml de DCM, después se agregaron con cuidado 100ml de NaHCO₃(acuoso) saturado durante 15 minutos. Después de que sucedió la efervescencia, las capas se separaron, se extrajeron 2 x 80ml de DCM adicionales, se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y concentraron a 220 mbar y 35°C (con cuidado ya que el producto deseado es volátil) para proporcionar 37g de líquido ámbar, que se utilizó sin purificación adicional.

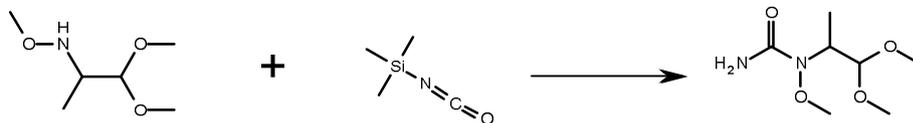
¹H NMR (CDCl₃) mostró una relación 3:1 de isómeros E:Z

Procedimiento para síntesis de N,1,1-trimetoxipropan-2-amina (Paso 2)



N,1,1-trimetoxipropan-2-imina (20g) se disolvió en ácido acético (80 mL) y después se enfrió hasta 13°C. NaBH₃CN (9.82 g) se agregó en porciones durante 10 minutos. Después de 18 horas a temperatura ambiente, la reacción se concentró para quitar volumen de HOAc, después el residuo se disolvió en DCM (300mL) y se agregó lentamente NaHCO₃(acuoso) saturado (300mL) con agitación. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 90 minutos, y después se agregó NaOH(acuoso) al 40% hasta que la solución alcanzó pH 12. Las capas se separaron, se extrajeron con DCM adicional (3x100ml). Las capas de DCM combinadas se secaron (Na₂SO₄), se filtraron y evaporaron para proporcionar 16.4g de producto bruto como un aceite ámbar pálido, que se purificó adicionalmente mediante destilación de Kugelrohr (120°C a 70mBar) para proporcionar el producto (12.0 g, 59% de rendimiento) que fue aproximadamente un 95% puro mediante RMN y se utilizó sin purificación adicional.

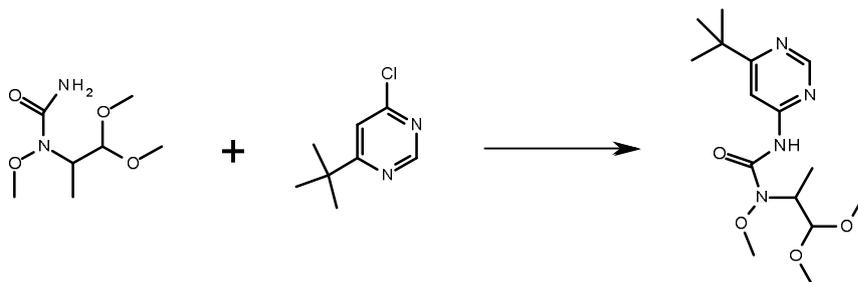
Procedimiento para la síntesis de 1-(2,2-dimetoxi-1-metil-etil)-1-metoxi-urea (Paso 3)



N,1,1-trimetoxipropan-2-amina (2.000 g, 13.41 mmol) se disolvió en IPA (5ml) y la mezcla se enfrió a 0°C en N₂, después se agregó isocianato de trimetilsililo (disponible comercialmente) (4.83 mL 33.51 mmol) y la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla de reacción se preparó mediante la adición de DCM (30mL) y agua (15 mL), mediante extracción con DCM adicional (2x15mL), se secó (Na₂SO₄), filtró y evaporó para proporcionar el producto como un sólido blanco (1g, 39% de rendimiento).

¹H RMN (CDCl₃): 5.36 (br s, 2H), 4.47 (d, 1H), 4.32 (pentet, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.37 (d, 6H), 1.24 (d, 3H).

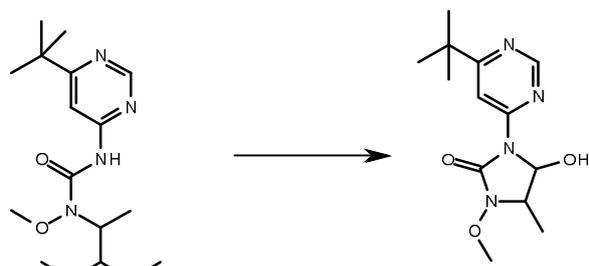
Procedimiento para la síntesis de 3-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-1-(2,2-dimetoxi-1-metil-etil)-1-metoxi-urea (Paso 4)



1-(2,2-dimethoxy-1-metil-etil)-1-metoxi-urea (150mg, 0.780mmol), 4-*tert*-butil-6-cloro-pirimidina (por una síntesis véase WO 2011045353) (160mg), carbonato de potasio (162 mg), tris(dibencilidenoacetona)dipaladio(0) (15 mg), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (35 mg) se suspendieron en 1-4-dioxano (1.5mL) y después se calentó la mezcla a 110°C en un recipiente sellado durante 40 minutos. Se agregó más 1-(2,2-dimetoxi-1-metil-etil)-1-metoxi-urea (30 mg), tris(dibencilidenoacetona)dipaladio(0) (15 mg) y 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (35 mg) y después se calentó la mezcla a 110°C en un recipiente sellado durante 50 minutos adicionales. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, se diluyó con 6ml de EtOAc, se filtró y después se cromatografió sobre sílice mediante elución con EtOAc al 0-100% en isohexano. Las fracciones que contenían el producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado como una goma incolora (60mg).

^1H RMN (CDCl_3): 8.77 (s, 1H), 8.35 (br s, 1H), 8.15 (s, 1H), 4.50 (d, 1H), 4.40 (pentet, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.39 (d, 6H), 1.36 (s, 9H), 1.32 (d, 3H).

15 **Procedimiento para la síntesis de 1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3-metoxi-4-metil-imidazolidin-2-ona (Paso 5)**



3-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-1-(2,2-dimetoxi-1-metil-etil)-1-metoxi-urea (45 mg) se disolvió en ácido acético (1 mL) y agua (0.5 mL) y se agitó a temperatura ambiente durante 25 minutos y después a 60°C durante 20 minutos y a 85°C durante 20 minutos. La reacción se dejó a temperatura ambiente durante 3 días antes de calentar nuevamente a 80°C durante 140 minutos. La mezcla de reacción se evaporó y después se cromatografió sobre sílice y se eluyó con EtOAc al 0-85% en isohexano. Las fracciones que contenían producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado como una goma incolora (24mg).

25 La RMN indicó una relación de diastereoisómeros de aproximadamente 2:1.

Diastereoisómero principal: ^1H RMN (CDCl_3) 8.79 (d, 1H), 8.24 (s, 1H), 5.53 (d, 1H), 5.10 (muy br s, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.70 (m, 1H), 1.44 (d, 3H), 1.35 (s, 9H).

30 Diastereoisómero secundario: ^1H RMN (CDCl_3) 8.82 (d, 1H), 8.24 (s, 1H), 5.87 (d, 1H), 4.60 (muy br s, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.79 (m, 1H), 1.48 (d, 3H), 1.35 (s, 9H).

LC-MS: (ES positivo MH+ 281).

35 **Ejemplo 5: (A12), (A13), (A14) y (A15):**

Una muestra del compuesto A3 se separó en cuatro isómeros (isómeros 1, 2, 3 y 4) mediante HPLC quiral preparativa (columna CHIRALPAK IC, elución con isoHexano (que contenía TFA al 0.1%) e IPA. Se encontró que el primer isómero en elución (isómero 1) y el tercer isómero en elución (isómero 3) se equilibraron en solución para proporcionar cada uno una mezcla de isómeros 1 y 3 durante la noche. Se encontró que el segundo isómero en elución (isómero 2) y el cuarto isómero en elución (isómero 4) se equilibraron en solución para proporcionar cada uno una mezcla de isómeros 2 y 4 durante la noche.

45 Una síntesis de etil (2*S*)-2-(metilamino)propanoato (véase el ejemplo 6 a continuación) mostró que los isómeros 2 y 4 tenían la configuración (*S*) en la posición cuatro del anillo de dihidro-hidantoína. De forma similar, puede mostrarse que los isómeros 1 y 3 tenían la configuración (*R*) en la posición cuatro del anillo de dihidro-hidantoína.

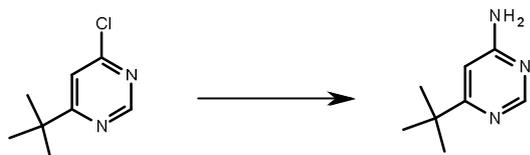
También pudo probarse la configuración absoluta mediante cristalografía de rayos X.

5 Por consiguiente, el ejemplo A12/13 es una mezcla que se interconvierte fácilmente de (4*R*,5*S*)-1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona y (4*R*,5*R*)-1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona.

10 Por consiguiente, el ejemplo A14/15 es una mezcla que se interconvierte fácilmente de (4*S*,5*S*)-1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona y (4*S*,5*R*)-1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona.

Ejemplo 6 - (4*S*,5*S*)-1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona y (4*S*,5*R*)-1-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona. (A14 y A15, síntesis alternativa)

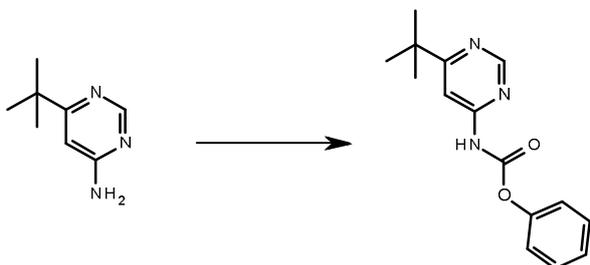
15 **Procedimiento para la síntesis de 6-*terc*-butilpirimidin-4-amina (Paso 1)**



20 4-*terc*-butil-6-cloro-pirimidina (por una síntesis véase WO 2011045353) (20 g, 117.204 mmol) y amoníaco acuoso saturado (75 mL) se sellaron en un tubo a presión y se calentaron a 100°C durante 18 horas. La reacción se enfrió y el sólido se filtró. Se eliminó más sólido del tubo mediante lavado con metanol y después evaporación para proporcionar producto crudo adicional. El producto crudo combinado se lavó con agua y se secó para proporcionar el producto deseado como un sólido blanco (16.1g (77%)).

LC-MS: (ES positivo MH+ 152).

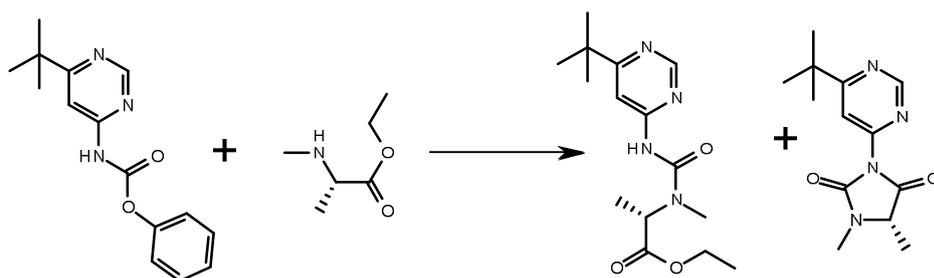
25 **Procedimiento para la síntesis de fenil N-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)carbamato (Paso 2)**



30 6-*terc*-butilpirimidin-4-amina (900 mg, 5.952 mmol) en DCM se trató con N-etil-N-isopropil-propan-2-amina (1.14 mL, 16.547 mmol). La reacción se enfrió con un baño de hielo a 0°C y se agregó carbonocloridato de fenilo (0.747 mL, 5.952 mmol) en porciones durante más de 30 minutos manteniendo la temperatura de reacción <5°C. Se retiró el enfriamiento y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La reacción se enfrió a 0°C nuevamente y se agregó N-etil-N-isopropil-propan-2-amina (300 µL) y carbonocloridato de fenilo (200 µL) adicionales y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante unos 30 minutos adicionales. La reacción se enfrió a 0°C nuevamente y se agregó N-etil-N-isopropil-propan-2-amina (150 µL) y carbonocloridato de fenilo (100 µL) adicionales y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante unos 30 minutos adicionales. La solución de reacción a continuación se lavó dos veces con ácido cítrico acuoso, dos veces con carbonato de hidrógeno de sodio, se secó (MgSO₄) y se evaporó. El residuo se cromatógrafió (elución con un gradiente de EtOAc/iso-hexano) y las fracciones que contenían el producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado (580 mg).

40 LC-MS: (ES positivo MH+ 272).

Procedimiento para la síntesis de (5*S*)-3-(6-*terc*-butilpirimidin-4-il)-1,5-dimetil-imidazolidina-2,4-diona (Paso 3)

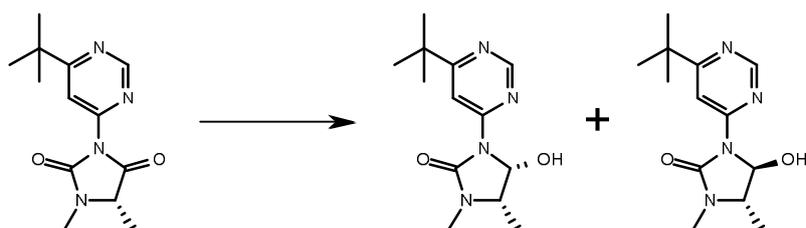


5 Fenil N-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)carbamato (207 mg, 0.7623 mmol) y etil (2S)-2-(metilamino)propanoato (por una preparación similar véase *Tetrahedron Letters* 1997, páginas 5085 a 5086), (100 mg, 0.762 mmol) se agitaron a temperatura ambiente en DMSO (1 mL) durante 2 horas. La mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo con DCM. Los Extractos se lavaron con agua, se secaron (MgSO_4) y se evaporaron para proporcionar un residuo que después se cromatografió sobre sílice mediante elución con EtOAc en isohexano. Las fracciones que contenían producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado como una goma incolora (96 mg, 48%).

10 LC-MS: (ES positivo MH^+ 263).

También se observó el intermedio sin ciclar etil (2S)-2-[(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)carbamoil-metil-amino]propanoato. LC-MS: (ES positivo MH^+ 309). La reacción puede calentarse a 80°C durante 8 horas para convertir el etil (2S)-2-[(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)carbamoil-metil-amino]propanoato en el producto deseado.

15 **Procedimiento para la síntesis de (4S,5S)-1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona y (4S,5R)-1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona. (Paso 4)**



20 (5S)-3-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-1,5-dimetil-imidazolidin-2,4-diona (85 mg, 0.324 mmol) se agitó en metanol (5 mL) y se enfrió sobre un baño de hielo. Se agregó borohidruro de sodio (12.5 mg, 0.324 mmol, 1 equiv.) en una única porción y la reacción se agitó durante 2 horas. Se agregó borohidruro de sodio adicional (12.5 mg, 0.324 mmol, 1 equiv.) y la reacción se agitó durante 45 minutos y después la reacción se trató con una solución acuosa de ácido cítrico y se extrajo con DCM. Los productos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron (MgSO_4) y se evaporaron para proporcionar un residuo que después se cromatografió sobre sílice mediante elución con EtOAc en isohexano. Las fracciones que contenían el producto se evaporaron para proporcionar el producto deseado (36 mg, 0.136 mmol, 42%) en una relación trans:cis de aproximadamente 2:1 mediante ^1H RMN.

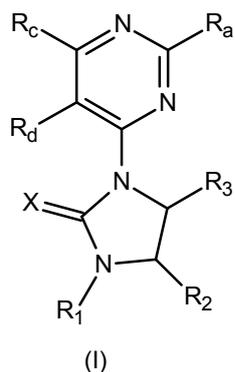
30 Aproximadamente un 10% de los enantiómeros secundarios ((4R,5S)-1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona y (4R,5R)-1-(6-*tert*-butilpirimidin-4-il)-5-hidroxi-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona) se detectó mediante análisis de HPLC quiral. Los niveles de estos productos enantioméricos pueden reducirse mediante el mantenimiento de la temperatura de reacción por debajo de -10°C en reacciones similares.

LC-MS: (ES positivo MH^+ 265).

35 Diastereoisómero principal: 8.75 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 5.60 (d, 1H), 5.00 (muy br s, 1H), 3.53 (m, 1H), 2.93 (s, 3H), 1.32-1.35 (m, 12H).

Diastereoisómero secundario: 8.76 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 5.96 (d, 1H), 3.76 (m, 1H), 2.88 (s, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.34 (s, 9H).

40 La tabla 1 lista ejemplos de compuestos de la fórmula general (I)



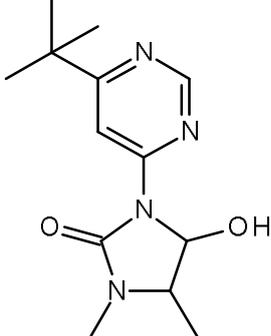
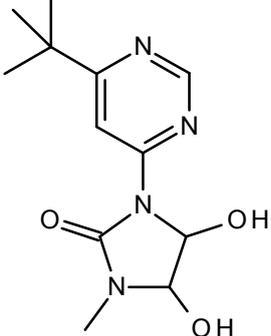
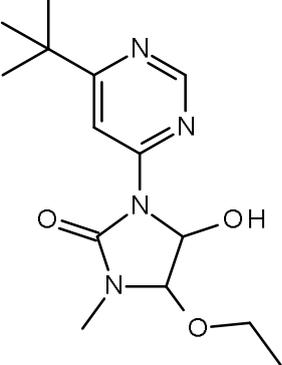
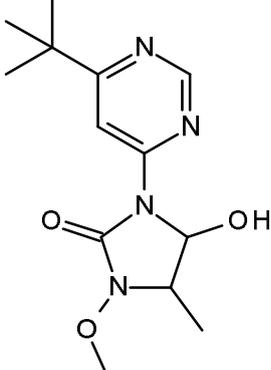
donde R^a, R^c, R^d, R¹, R², R³ y X son como se definió anteriormente.

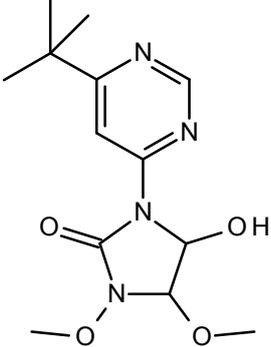
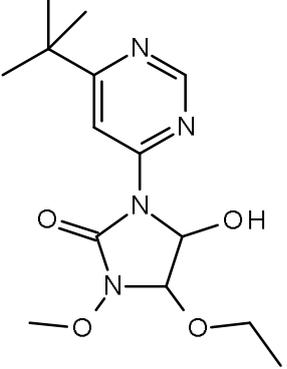
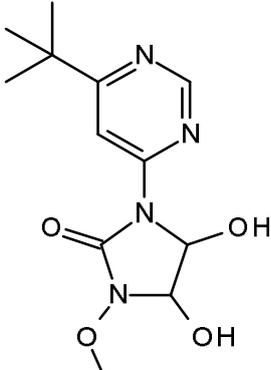
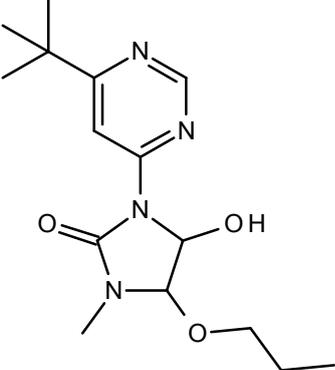
5

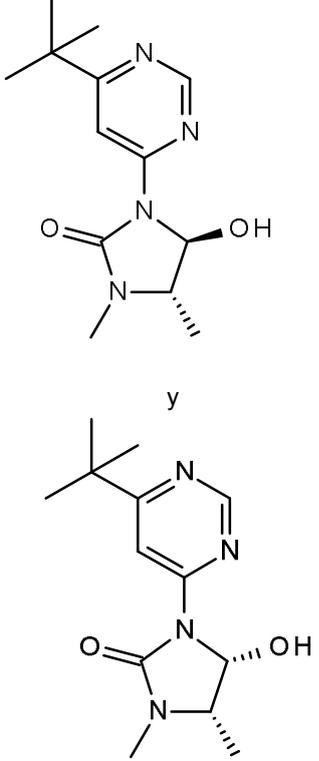
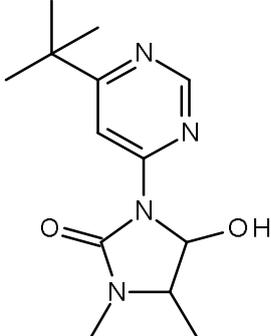
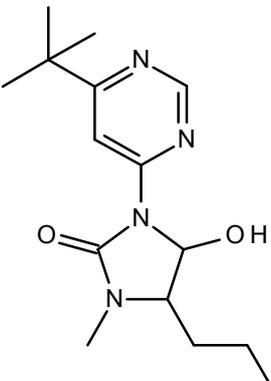
Estos compuestos se prepararon mediante los métodos generales descritos.

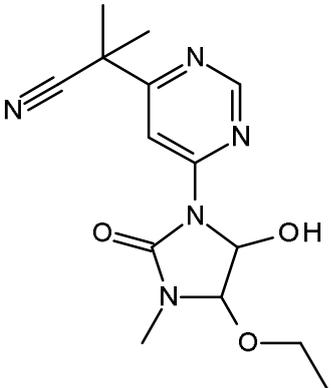
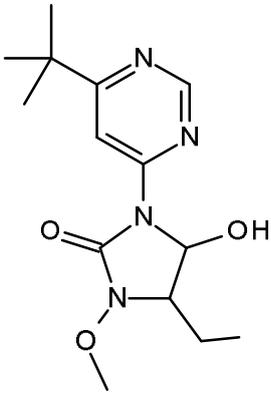
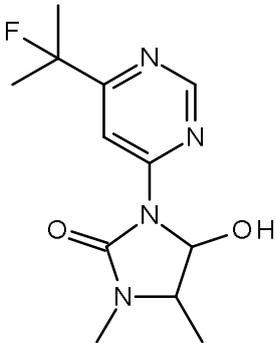
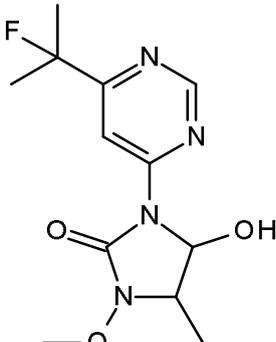
Tabla 1

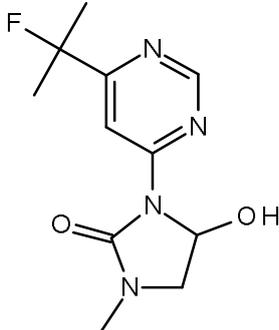
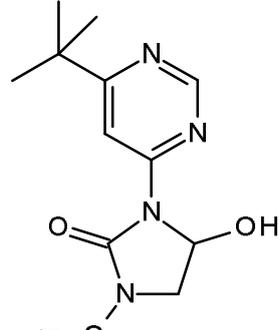
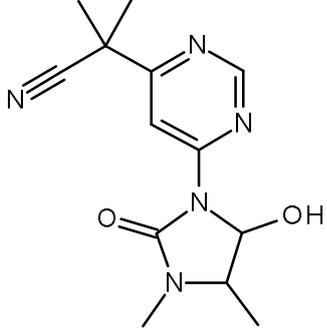
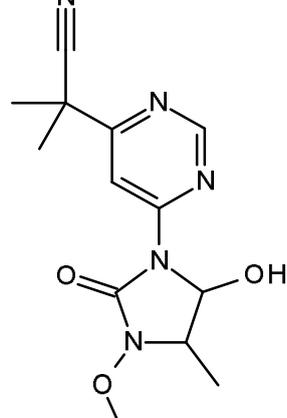
Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A1		8.77 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 6.07 (m, 1H), 5.00 (br s, 1H), 3.71 (dd, 1H), 3.40 (dd, 1H), 2.95 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).	ES positivo MH+ 251
A2		8.82 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 6.08 (m, 1H), 4.77 (br s, 1H), 3.73 (dd, 1H), 3.41 (dd, 1H), 2.96 (s, 3H), 1.74 (s, 6H).	ES positivo MH+ 262

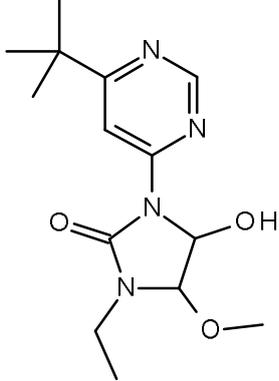
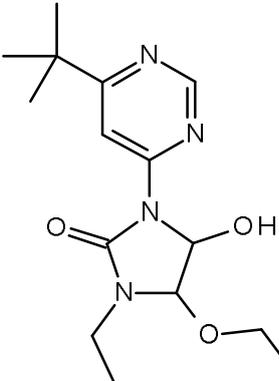
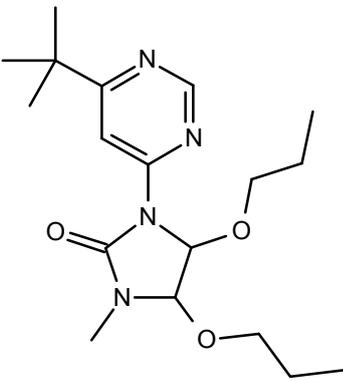
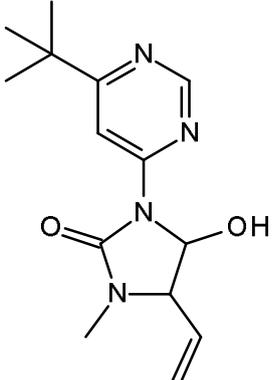
Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A3		<p>Diastereoisómero principal: 8.75 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 5.60 (d, 1H), 5.00 (muy br s, 1H), 3.53 (m, 1H), 2.93 (s, 3H), 1.32-1.35 (m, 12H).</p> <p>Diastereoisómero secundario: 8.76 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 5.96 (d, 1H), 3.76 (m, 1H), 2.88 (s, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.34 (s, 9H).</p>	ES positivo MH+ 265
A4		<p>Diastereoisómero principal: 8.69 (d, 1H), 8.14 (d, 1H), 5.71 (s, 1H), 4.98 (s, 1H), 2.99 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).</p> <p>Diastereoisómero secundario: 8.75 (d, 1H); 8.21 (d, 1H); 5.92 (d, 1H); 5.13 (d, 1H); 2.96 (s, 3H); 1.34 (s, 9H).</p>	ES positivo MH+ 267
A5		<p>8.76 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 5.72 (d, 1H), 4.80 (d, 1H), 4.70 (s, 1H), 3.65 (ddq, 2H), 2.99 (s, 3H), 1.34 (s, 9H), 1.27 (t, 3H).</p>	ES positivo MH+ 295
A6		<p>Diastereoisómero principal: 8.79 (d, 1H), 8.24 (s, 1H), 5.53 (d, 1H), 5.10 (muy br s, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.70 (m, 1H), 1.44 (d, 3H), 1.35 (s, 9H).</p> <p>Diastereoisómero secundario: 8.82 (d, 1H), 8.24 (s, 1H), 5.87 (d, 1H), 4.60 (muy br s, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.79 (m, 1H), 1.48 (d, 3H), 1.35 (s, 9H).</p>	ES positivo MH+ 281

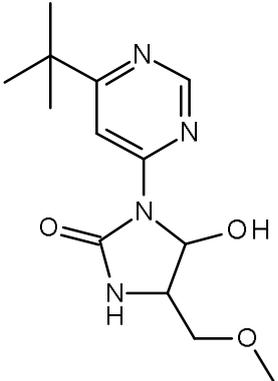
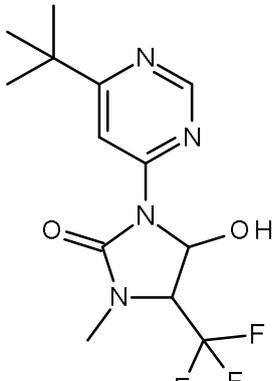
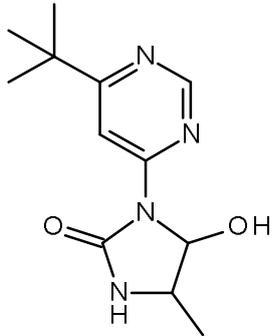
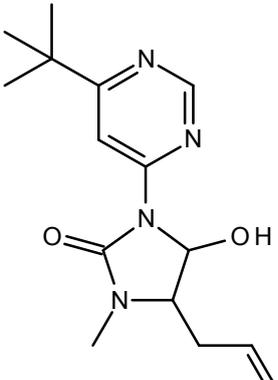
Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A7		8.79 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 5.68 (t, 1H), 4.95 (d, 1H), 4.86 (d, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 1.35 (s, 9H).	ES positivo MH+ 297
A8		8.78(s, 1H), 8.15(s, 1H), 5.68 (t, 1H), 4.95 (d, 1H), 4.93 (d, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.89 (m, 1H), 3.78 (m, 1H), 1.35 (s, 9H), 1.30 (t, 3H).	ES positivo MH+ 311
A9		Diastereoisómero principal: 8.80 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 5.74 (s, 1H), 5.28 (s, 1H), 4.90 (br s, 1H), 3.95 (s, 3H), 1.35 (s, 9H). Diastereoisómero secundario: 8.83 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 5.88 (d, 1H), 5.22 (d, 1H), 4.95 (br s, 1H), 4.00 (s, 3H), 1.35 (s, 9H).	ES positivo MH+ 283
A10		8.76 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 5.72 (d, 1H), 4.79 (d, 1H), 4.70 (s, 1H), 3.54 (m, 2H), 2.99 (s, 3H), 1.65 (m, 2H), 1.34 (s, 9H), 0.96 (t, 3H).	ES positivo MH+ 309

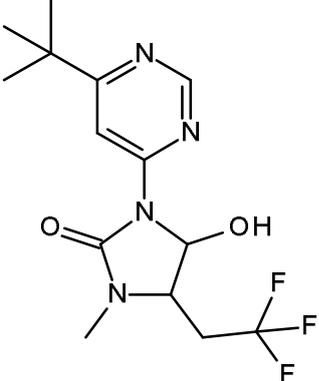
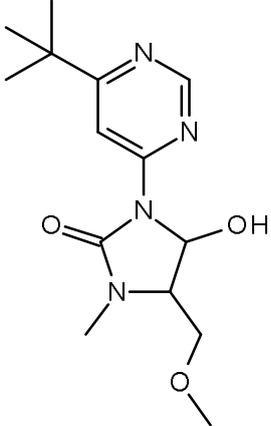
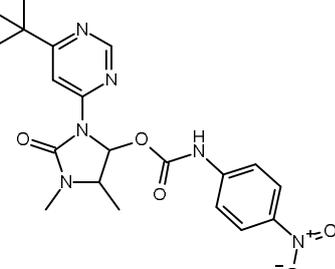
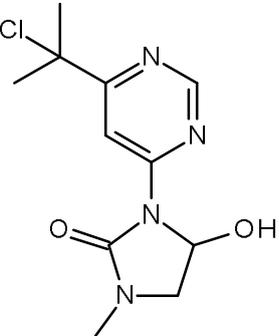
Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A14 y A15: (isómeros 2 y 4)		Como para el ejemplo A3	Como para el ejemplo A3
A16		8.75 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 5.60 (d, 1H), 4.96 (br s, 1H), 3.40 (m, 1H), 2.90 (s, 3H), 1.80 (m, 1H), 1.55 (m, 1H), 1.35 (s, 9H), 0.95 (t, 3H).	ES positivo MH+ 279
A17		8.75 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 5.70 (d, 1H), 4.90 (br s, 1H), 3.40 (m, 1H), 2.90 (s, 3H), 1.35-1.80 (m, 4H), 1.35 (s, 9H), 0.95 (t, 3H).	ES positivo MH+ 293

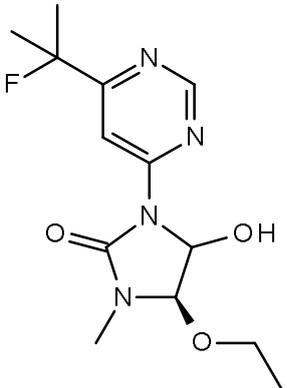
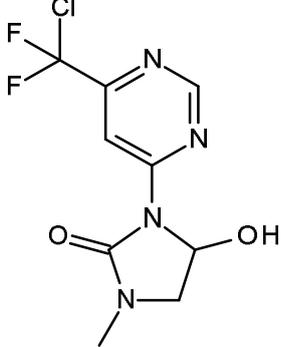
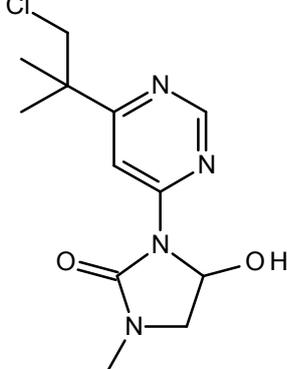
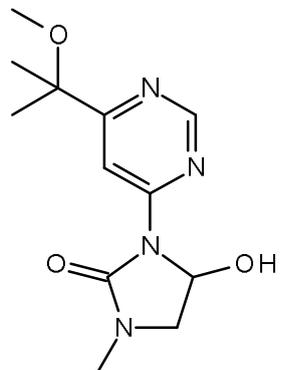
Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A18		8.82 (d, 1H), 8.38 (d, 1H), 5.72 (s, 1H), 4.70 (s, 1H), 3.65 (m, 2H), 2.99, (s, 3H), 1.74 (s, 6H), 1.27 (t, 3H).	ES positivo MH+ 306
A19		Diastereoisómero principal: 8.55 (s, 1H), 8.43 (dd, 1H), 7.25 (d, 1H), 5.55 (d, 1H), 5.04 (muy br s, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.38 (d, 1H), 1.95 (m, 2H), 1.35 (s, 9H), 1.05 (m, 3H). Diastereoisómero secundario: 8.53 (s, 1H), 8.45 (dd, 1H), 7.24 (d, 1H), 5.87(d, 1H), 4.60 (muy br s, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.71 (m, 1H), 1.70 (m, 2H), 1.35 (s, 9H), 1.05 (m, 3H).	ES positivo MH+ 295
A20		Diastereoisómero principal: 8.74 (s, 1H). 8.39 (s, 1H), 5.60 (m, 1H), 4.87 (m, 1H), 3.56-3.51 (m, 1H), 2.93 (s, 3H), 1.65 (d, 6H), 1.34 (d, 3H) Diastereoisómero secundario: 8.74 (s, 1H). 8.39 (s, 1H), 5.99-5.94 (m, 1H), 4.71 (m, 1H), 3.81-3.75 (m, 1H), 2.89 (s, 3H), 1.71 (d, 6H), 1.39 (d, 3H)	ES positivo MH+ 269
A21		Diastereoisómero principal: 8.79 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 5.54 (d, 1H), 4.99 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.77-3.67 (m, 1H), 1.68-1.65 (m, 6H), 1.45 (d, 3H) Diastereoisómero secundario: 8.81 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 5.88 (d, 1H), 4.51 (m, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.85-3.78 (m, 1H), 1.73-1.70 (m, 6H), 1.49 (d, 3H)	ES positivo MH+ 285

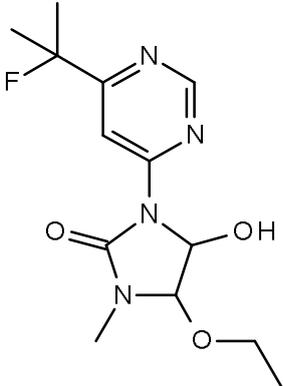
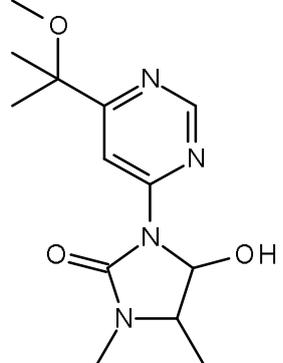
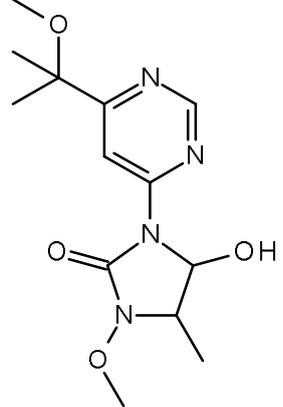
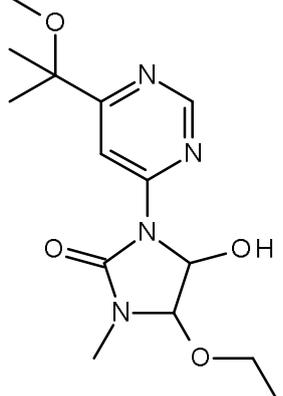
Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A22		8.75 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 6.06 (m, 1H), 4.90 (m, 1H), 3.75-3.68 (dd, 1H), 3.42-3.37 (dd, 1H), 2.96 (s, 3H), 1.70 (d, 3H), 1.65 (d, 3H)	ES positivo MH+ 255
A23		8.75 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 5.95 (br d, 1H), 4.90 (muy br s, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.70 (m, 1H), 3.05 (m, 1H), 1.25 (s, 9H)	ES positivo MH+ 267
A24		Diastereoisómero principal: 8.80 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 5.60 (t, 1H), 4.75(d,1H), 3.54 (m, 1H), 2.93(s, 3H),1.75 (s, 6H), 1.35 (d, 3H) Diastereoisómero secundario: 8.81 (s, 1H), 8.44 (d, 1H), 5.97 (dd, 1H), 4.59(d,1H), 3.79 (m, 1H), 2.89(s, 3H),1.75 (s, 6H), 1.38 (d, 3H)	ES positivo MH+ 276
A25		Diastereoisómero principal: 8.84 (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 5.54 (dd, 1H), 4.86(d,1H), 3.82 (s, 3H), 3.73(m, 1H),1.77 (s, 6H), 1.30 (m, 3H) Diastereoisómero secundario: 8.87 (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 5.90 (dd, 1H), 4.41(d,1H), 3.89 (s, 3H), 3.80(m, 1H),1.77 (s, 6H), 1.46 (m, 3H)	ES positivo MH+ 292

Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A26		8.77 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 5.75 (d, 1H), 4.80 (d, 1H), 4.74 (s, 1H), 3.56 (m, 1H), 3.41 (s, 3H), 3.33 (m, 1H), 1.35 (s, 9H), 1.25 (t, 3H)	ES positivo MH+ 295
A27		8.76 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 5.73 (d, 1H), 4.79 (d, 1H), 4.78 (s, 1H), 3.51-3.72 (m, 3H), 3.33 (m, 1H), 1.34 (s, 9H), 1.27 (t, 3H), 1.25 (t, 3H)	ES positivo MH+ 309
A28		8.81 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 5.74 (s, 1H), 4.66 (s, 1H), 3.71 (m, 2H), 3.46 (m, 2H), 2.98 (s, 3H), 1.62 (m, 4H), 1.35 (s, 9H), 0.92 (m, 6H)	ES positivo MH+ 351
A29		<p>Diastereoisómero principal: 8.75 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 5.74 (ddd, 1H), 5.70 (m, 1H), 5.44 (m, 1H), 5.43 (m, 1H), 4.97 (br s, 1H), 3.88 (m, 1H), 2.88 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).</p> <p>Diastereoisómero secundario: 8.77 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 6.03 (m, 1H), 5.96 (m, 1H), 5.52 (m, 1H), 5.47 (m, 1H), 4.86 (br s, 1H), 4.07 (m, 1H), 2.83 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).</p>	ES positivo MH+ 277

Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A30		8.78 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 5.81 (t, 1H), 5.33 (br s, 1H), 4.99 (d, 1H), 3.8 (m, 1H), 3.54 (m, 1H), 3.41 (s, 3H), 1.35 (s, 9H).	ES positivo MH+ 281
A31		8.78 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 5.11 (br s, 1H), 3.93 (dq, 1H), 3.10 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).	ES positivo MH+ 319
A32			ES positivo MH+ 251
A33		<p>Diastereómero principal: 8.75 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 5.75 (m, 1H), 5.71 (d, 1H); 5.24 (dd, 1H), 5.20 (dd, 1H), 4.94 (br.s, 1H), 3.54 (ddd, 1H), 2.95 (s, 3H), 2.54 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 1.34 (s, 9H).</p> <p>Diastereómero secundario: 8.76 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 5.99 (m, 1H), 5.71 (d, 1H), 5.24 (dd, 1H), 5.20 (dd, 1H), 4.85 (br.s, 1H), 3.65 (m, 1H), 2.90 (s, 3H), 2.65 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 1.34 (s, 9H).</p>	ES positivo MH+ 291

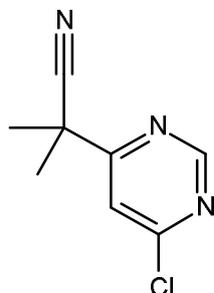
Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A34		8.78 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 5.88 (t, 1H), 4.86 (d, 1H), 3.74 (m, 1H), 2.97 (s, 3H), 2.42 (m, 2H), 1.35 (s, 9H).	ES positivo MH+ 333
A35		8.79 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 5.82 (s, 1H), 4.98 (d, 1H), 3.58 (br s, 3H), 3.39 (s, 3H), 2.97 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).	ES positivo MH+ 295
A36		8.78 (s, 1H), 8.35 (br s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.20 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 6.67 (s, 1H), 3.72 (q, 1H), 2.95 (s, 3H), 1.40 (d, 3H), 1.32 (s, 9H).	ES positivo MH+ 429
A37		8.80 (br s, 1H), 8.56 (br s, 1H), 6.03-6.16 (m, 1H), 4.84 (br s, 1H), 3.70-3.75 (m, 1H), 3.39-3.47 (m, 1H), 2.97 (s, 3H), 1.97 (br s, 6H).	ES positivo MH+ 292

Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A38		Como para el ejemplo A42	Como para el ejemplo A42
A39		8.92 (s, 1H), 8.58 (d, 1H), 6.11 (dd, 1H), 4.65 (br. s., 1H), 3.76 (dd, 1H), 3.43 (dd, 1H), 2.98 (s, 3H).	ES positivo MH+ 279
A40		8.66-8.87 (m, 1H), 8.13-8.34 (m, 1H), 5.96-6.18 (m, 1H), 4.61-5.04 (bs, 1H), 3.77-3.92 (m, 2H), 3.62-3.75 (m, 1H), 3.40 (dd, J=10.4, 2.6 Hz, 1H), 2.96 (s, 3H), 1.43 ppm (d, 6H).	ES positivo MH+ 285
A41		8.8 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 6.08 (m, 1H), 4.93 (br s, 1H), 3.72 (m, 1H), 3.41 (m, 1H), 3.24 (s, 3H), 2.97 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.53 (s, 3H)	positive ES MH+ 267

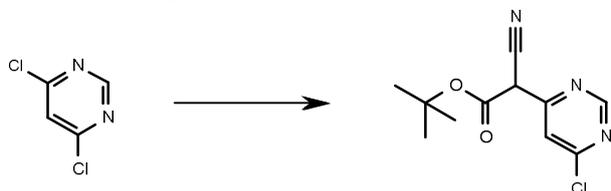
Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A42		8.76 (s, 1H), 8.34 (t, 1H), 5.74 (d, 1H), 4.72 (s, 1H), 4.69 (d, 1H), 3.75-3.57 (m, 2H), 3.00 (s, 3H), 1.71 (d, 3H), 1.66 (d, 3H), 1.29 (t, 3H).	ES positivo MH+ 299
A43		<p>Diastereoisómero principal: 8.78 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 5.61 (s, 1H), 3.53 (m, 1H), 3.23 (s, 3H), 2.92 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 1.34 (d, 3H)</p> <p>Diastereoisómero secundario: 8.79 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 5.97 (d, 1H), 3.78 (m, 1H), 3.23 (s, 3H), 2.89 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 1.38 (d, 3H)</p>	ES positivo MH+ 281
A44		<p>Diastereoisómero principal: 8.88 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 5.57 (d, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.75 (m, 1H), 3.27 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.46 (d, 3H).</p> <p>Diastereoisómero secundario: 8.92 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 5.92 (d, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.83 (m, 1H), 3.27 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.5 (d, 3H).</p>	ES positivo MH+ 297
A45		8.91 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 5.79 (s, 1H), 4.73 (s, 1H), 3.69 (m, 2H), 3.27 (s, 3H), 3.01 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.29 (t, 3H)	ES positivo MH+ 311

Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A46		Diastereoisómero principal: 8.92 (s, 1H), 8.61 (s, 1H), 5.64 (t, 1H), 4.65 (m, 1H), 3.57 (dq, 1H), 2.94 (s, 3H), 1.36 (d, 3H). Diastereoisómero secundario: 8.93 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 6.01 (dd, 1H), 4.48 (m, 1H), 3.83 (pentete, 1H), 2.91 (s, 3H), 1.40 (d, 3H).	ES positivo MH+ 277
A47			ES positivo MH+ 263

Ejemplo 7: Preparación de 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-metilpropanonitrilo como se utilizó para la síntesis de los ejemplos A2, A24 y A25

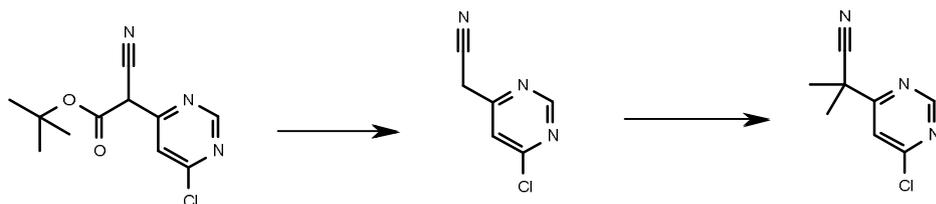


5 Procedimiento para la síntesis de 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-metilpropanonitrilo (Paso 1): Síntesis de *tert*-butil 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-cianoacetato



4,6-dicloropirimidina (disponible comercialmente) (150 g, 1006.847 mmol) y *tert*-butil-2-cianoacetato (2.5 equiv., 2517.116 mmol) se disolvieron en THF (10 mL/g). Después se enfrió a 0°C y se agregó hidruro de sodio (2.5 equiv., 2517.1 mmol) en porciones durante más de 30 minutos. A continuación la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, después se inactivó con NH₄Cl saturado y se extrajo con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía de columna para proporcionar el *tert*-butil 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-cianoacetato deseado.

15 Procedimiento para la síntesis de 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-metilpropanonitrilo (Pasos 2 y 3): Síntesis de *tert*-butil 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-cianoacetato



Paso 2:

5 *Terc*-butil-2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-ciano-acetato (150 g, 591.3 mmol) se suspendió en diclorometano (10 mL/g) y se agregó ácido trifluoroacético (15 equiv., 11232.5 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y después se agregó agua y la capa de DCM se separó. La capa de agua se extrajo nuevamente con DCM (500ml x 3). Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. Este material crudo de 2-(6-cloropirimidin-4-il)acetonitrilo se utilizó para el siguiente paso sin purificación adicional.

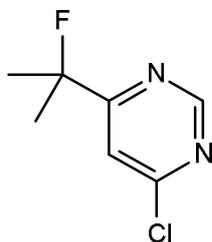
10

Paso 3:

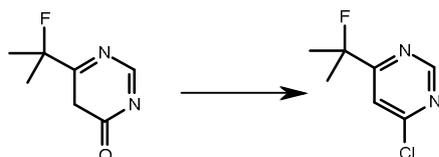
15 2-(6-cloropirimidin-4-il)acetonitrilo (150 g, 976.7406 mmol) se disolvió en DMF (10 mL/g, 19400 mmol) y se trató con yoduro de metilo (5 equiv., 4883.7 mmol) y K_2CO_3 (5 equiv., 4883.7 mmol) a temperatura ambiente y después la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Después se agregó agua y la reacción se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía de columna para proporcionar 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-metil-propanonitrilo.

20 LC-MS: ES positivo MH+ 182

Ejemplo 8: Preparación de 4-cloro-6-(1-fluoro-1-metil-etil)pirimidina como se utilizó para la síntesis de los ejemplos de tipo A20, A21 y A22



25 **Procedimiento para la síntesis de 4-cloro-6-(1-fluoro-1-metil-etil)pirimidina (Paso 1):**



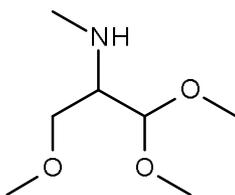
30

4-(1-fluoro-1-metil-etil)-1H-pirimidin-6-ona (síntesis como se describe en WO9944997) (5.573 g, 35.69 mmol, 5.573 g) se suspendió en $POCl_3$ (55.27 g, 356.9 mmol, 10 equiv., 33.60 mL) y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, donde se dejó reposar durante la noche sin agitación. La mezcla de reacción se concentró *in vacuo* para eliminar el exceso de $POCl_3$. El residuo resultante se inactivó cuidadosamente con agua para destruir cualquier $POCl_3$ restante. La capa acuosa se extrajo con DCM (x2). Los productos orgánicos se combinaron y se concentraron *in vacuo* para proporcionar el producto crudo como un aceite anaranjado que se purificó mediante cromatografía de sílice para proporcionar el producto deseado como un aceite incoloro (4.269 g).

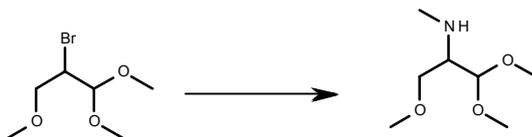
35

LC-MS: ES positivo MH+ 175

Ejemplo 9: Preparación de 1,1,3-trimetoxi-N-metil-propan-2-amina como se utilizó para la síntesis de los ejemplos de tipo A30 y A35

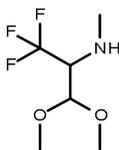


Procedimiento para la síntesis de 1,1,3-trimetoxi-N-metil-propan-2-amina (Paso 1)

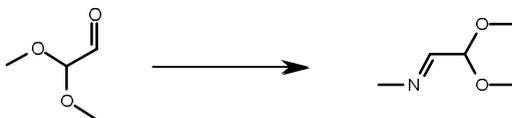


5 Una solución de 2-bromo-1,1,3-trimetoxi-propano (disponible comercialmente) (7 g, 32.85 mmol) en metilamina (solución acuosa al 40 %) (105 mL, 210 mmol) se dividió en siete porciones iguales y estas se calentaron a 130°C durante 1 h en un microondas. Las mezclas de reacción combinadas se concentraron a continuación y el residuo obtenido se trató con tolueno y se evaporó de nuevo. El residuo se agitó posteriormente con DCM, se filtró y se evaporó para obtener el producto crudo que se utilizó en el siguiente paso sin purificación adicional.

10 **Ejemplo 10: Preparación de 1,1,1-trifluoro-3,3-dimetoxi-N-metil-propan-2-amina como se utilizó para la síntesis de los ejemplos de tipo A31**

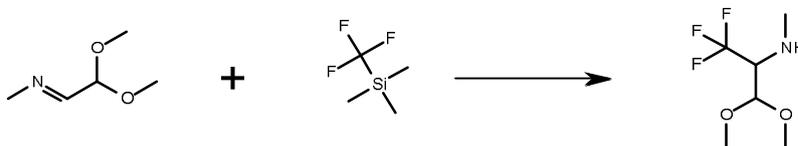


Procedimiento para la síntesis de 2,2-dimetoxi-N-metil-etanimina (Paso 1)



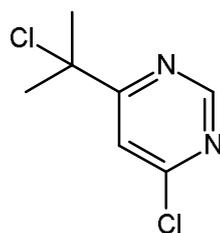
15 Se enfrió clorhidrato de metilamina (4.05 g, 1.05 equiv.) en DCM (60 mL) hasta 0 °C, a continuación se añadió K₂CO₃ (5.53 g, 1 equiv.) durante 5 minutos. La reacción se agitó a 0°C durante 10 minutos más, después se añadió 2,2-dimetoxiacetaldehído (6.04 mL, 40 mmol) y la reacción se agitó vigorosamente a 0°C. Después de 5 minutos a 0°C, se permitió que la reacción se calentara hasta temperatura ambiente. Después de 15 minutos a temperatura ambiente, se eliminó el DCM por decantación y el sólido se extrajo con DCM (2 x 15 mL). Las fracciones de DCM combinadas se secaron (Na₂SO₄), se filtraron y se evaporaron para obtener el producto que se utilizó sin purificación adicional (4.10 g, 87%).

Procedimiento para la síntesis de 1,1,1-trifluoro-3,3-dimetoxi-N-metil-propan-2-amina (Paso 2)

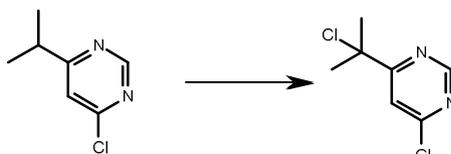


25 Se suspendió KHF₂ (2.01 g, 0.75 equiv.) en MeCN (69 mL) y DMF (8.0 mL) en atmósfera de nitrógeno, y se enfrió hasta 0°C, a continuación se añadió 2,2-dimetoxi-N-metil-etanimina (4.02g, 1 equiv.) seguida de la adición de TFA (3.28 mL, 1.25 equiv.) gota a gota durante 2 minutos. La reacción se agitó a 0°C durante 5 minutos, a continuación se añadió trimetil(trifluorometil)silano (7.6 mL, 1.5 equiv.) durante 5 minutos y la reacción se agitó a 0°C durante 3h. A continuación la reacción se trató con NaHCO₃ ac. sat. (50 mL) durante 3 minutos. La mezcla de reacción se extrajo posteriormente con éter dietílico (3 x 200 mL), se secó (Na₂SO₄), se filtró y se evaporó (cuidadosamente ya que el producto es volátil) para obtener el producto (14.1 g, 44%), que se utilizó sin purificación adicional.

35 **Ejemplo 11: Preparación de 4-cloro-6-(1-cloro-1-metil-etil)pirimidina como se utilizó para la síntesis de los ejemplos de tipo A37**

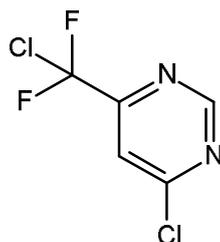


Procedimiento para la síntesis de 1,1,1-trifluoro-3,3-dimetoxi-N-metil-propan-2-amina (Paso 1)

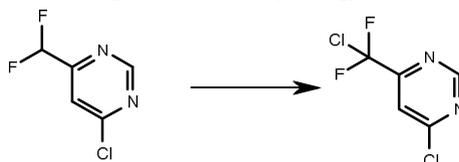


5 Se disolvió 4-cloro-6-isopropilpirimidina (disponible comercialmente, 0.2 g, 1.277 mmol) en tetracloruro de carbono (0.2 mL) y a continuación se añadieron N-clorosuccinimida (0.197 g, 1.40 mmol) y bencenocarboperoxoato de benzoilo (0.0639 mmol, 0.015 g). La mezcla de reacción se calentó en un microondas a 150°C durante 60 min. A continuación, la mezcla de reacción se purificó directamente mediante cromatografía en sílice para obtener el producto deseado (40 mg, 16%), que se utilizó en la siguiente reacción sin purificación adicional.

10 **Ejemplo 12: Preparación de 4-cloro-6-[cloro(difluoro)metil]pirimidina como se utilizó para la síntesis de los ejemplos de tipo A39**



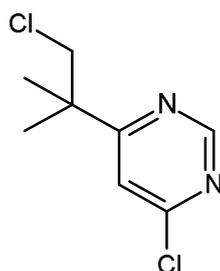
Procedimiento para la síntesis de 4-cloro-6-[cloro(difluoro)metil]pirimidina (Paso 1)



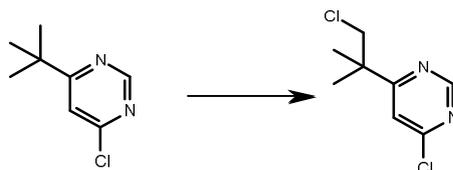
15 Se disolvió 4-cloro-6-(difluorometil)pirimidina (disponible comercialmente) (820 mg, 4.98 mmol) en CCl₄ (5ml). Se burbujó nitrógeno gaseoso en la solución durante 5 min, a continuación la mezcla de reacción se enfrió hasta 5°C, después se añadió tBuOCl (1.3eq, 0.74ml, recién preparado) y se agitó a 5°C, y la reacción se irradió con una sonda de UV a 254nm durante 7.25 h. La mezcla de reacción se evaporó, se diluyó con isohexano (2 mL), después se cromatografió en sílice (eluyendo con un 0-5% de EtOAc en isohexano) para obtener el producto deseado como un aceite incoloro (160 mg), que se utilizó sin purificación adicional.

¹H RMN (CDCl₃): 9.15 (s, 1H), 7.68 (d, 1H).

25 **Ejemplo 13: Preparación de 4-cloro-6-(2-cloro-1,1-dimetil-etil)pirimidina como se utilizó para la síntesis de los ejemplos de tipo A40**



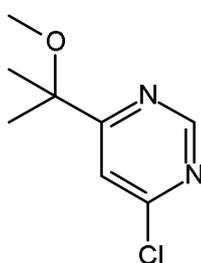
Procedimiento para la síntesis de 4-cloro-6-(2-cloro-1,1-dimetil-etil)pirimidina (Paso 1)



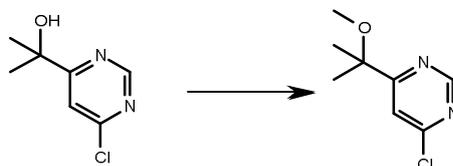
Se disolvió 4-terc-butil-6-cloro-pirimidina (1 g, 5.86 mmol) en tetracloruro de carbono (29.30 mL) y N-clorosuccinimida (0.90 g, 6.44 mmol) y se añadió bencenocarboperoxoato de benzoilo (0.293 mmol, 0.071 g, 0.05) y la mezcla de reacción se calentó en el microondas a 150°C durante 30 min. El disolvente se redujo al vacío y se purificó mediante cromatografía en columna (eluyendo con Hexano y Acetato de etilo) en una columna de sílice de 15 µm (para la mejor separación del producto). Las fracciones que contenían el producto se evaporaron y se obtuvo 4-cloro-6-(2-cloro-1,1-dimetil-etil)pirimidina (655 mg, 54%).

¹H RMN (CDCl₃): 8.82-9.07 (m, 1H), 7.29-7.47 (m, 1H), 3.70-3.91 (m, 2H), 1.34-1.51 (m, 6H)

Ejemplo 14: Preparación de 4-cloro-6-(1-metoxi-1-metil-etil)pirimidina como se utilizó para la síntesis de los ejemplos de tipo A41



Procedimiento para la síntesis de 4-cloro-6-(1-metoxi-1-metil-etil)pirimidina (Paso 1)



Se disolvió 2-(6-cloropirimidin-4-il)propan-2-ol (para consultar su síntesis remítase a Dinnell, Kevin *et al.*, WO2011045353) (130 mg, 0.75 mmol) en THF (2.6 mL) y a continuación se añadió yoduro de metilo (1.51 mmol, 0.22g). Posteriormente, se añadió NaH (1.5 equiv., 60% en masa) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h.

La mezcla de reacción se vertió posteriormente en agua (500 mL) y después se extrajo con acetato de etilo (3 x 400mL). Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio y se purificaron mediante cromatografía en columna en sílice para obtener el producto como un líquido incoloro (2.31 g, 15%), que se utilizó sin purificación adicional.

Ejemplo 15 - Acción herbicida

Ejemplo 15a: Actividad herbicida preemergencia

Se sembraron semillas de una variedad de especies de prueba en tierra estándar en macetas. Después del cultivo durante un día (preemergencia) en condiciones controladas en una casa de cristal (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% humedad), las plantas se rociaron con una solución de aspersión derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona/agua (50:50) que contenía Tween 20 al 0.5% (monolaurato de sorbitán de polioxietileno, CAS RN 9005-64-5). Las plantas de prueba a continuación se cultivaron en una casa de cristal en condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días, la prueba se evaluó (5= daño total de la planta; 0 = sin daño de la planta). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Aplicación preemergencia

Número de ejemplo	Tasa (g/Ha)	ABUTH	AMARE	SETFA	ECHCG	ALOMY	ZEAMX
-------------------	-------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

ES 2 635 662 T3

A1	1000	5	5	5	5	4	4
A2	1000	4	5	5	4	4	3
A3	1000	5	5	5	4	4	2
A4	1000	4	5	2	2	2	0
A5	1000	5	5	5	5	4	2
A6	1000		5	5	5	4	
A7	1000	5	5	4	4	4	4
A8	1000	5	5	5	5	5	1
A9	1000	0	5	1	2	3	1
A10	1000	4	5	4	2	4	2
A11	1000	4	5	4	3	3	1
A16	1000	5	5	5	4	2	2
A17	1000	4	5	5	5	4	3
A18	1000	5	5	4	3	1	2
A19	1000	3	5	5	5	4	3
A20	1000	5	5	5	4	3	4
A21	1000	5	5	5	4	3	3
A22	1000	5	5	5	5	4	4
A23	1000	5	5	2	4	1	1
A24	1000	5	5	5	5	4	2
A25	1000	5	5	5	5	4	4
A26	1000	2	1	0	0	0	1
A27	1000	1	1	0	0	0	0
A28	1000	0	0	0	0	0	0
A12	1000	5	5	5	5		3
A13	1000	5	5	5	5		3
A29	1000	5	5	4	4	4	1
A30	1000	5	5	4	4	4	1
A31	1000	2	2	4	3	3	0
A32	1000	3	2	1	1	1	0
A33	1000	5	5	4	5	4	3
A34	1000	4	5	2	1	1	0
A36	1000	5	5	4	4	4	3
A37	1000	5	5	5	5		3
A38	1000	5	5	5	5		2
A39	1000	5	5	5	5		2
A40	1000	5	5	5	5		2

Ejemplo 15b: Actividad herbicida posemergencia

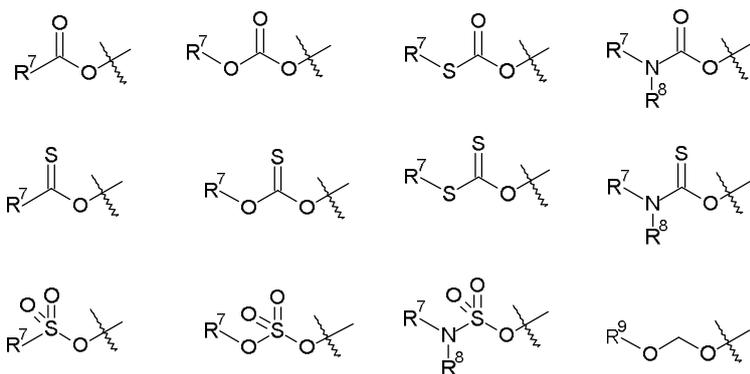
5 Se sembraron semillas de una variedad de especies de prueba en tierra estándar en macetas. Después de 8 días de cultivo (posemergencia) en condiciones controladas en una casa de cristal (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% humedad), las plantas se rociaron con una solución de aspersión derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona/agua (50:50) que contenía Tween 20 al 0.5% (monolaurato de sorbitán de polioxietileno, CAS RN 9005-64-5). Las plantas de prueba a continuación se cultivaron en una casa de cristal en condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día.

10 Después de 13 días, la prueba se evaluó (5= daño total de la planta; 0 = sin daño de la planta). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Aplicación posemergencia

Número de ejemplo	Tasa (g/Ha)	SETFA	ABUTH	AMARE	ALOMY	ECHCG	ZEAMX
A1	1000	5	5	5	5	5	5
A2	1000	5	5	5	5	5	3
A3	1000	5	5	5	5	5	3
A4	1000	4	4	5	4	2	1
A5	1000	5	5	5	5	5	4
A6	1000	5	5	5	5	5	5
A7	1000	5	5	5	5	4	4
A8	1000	5	5	5	5	5	4
A9	1000	4	5	5	4	4	1
A10	1000	4	5	5	4	4	2
A11	1000	5	5	5	4	4	1
A16	1000	5	5	5	3	5	4
A17	1000	5	5	5	3	5	4
A18	1000	5	5	5	4	5	5
A19	1000	2	5	5	3	3	5
A20	1000	5	5	5	4	5	4
A21	1000	5	5	5	5	5	4
A22	1000	5	5	5	5	5	5
A23	1000	5	5	4	1	4	4
A24	1000	5	5	5	4	5	5
A25	1000	5	5	5	5	5	5
A26	1000	2	1	0	1	0	1
A27	1000	3	4	0	1	0	2
A28	1000	0	0	0	0	0	0
A12	1000	5	5	5		5	4
A13	1000	5	5	5		5	4
A29	1000	5	5	5	4	4	1
A30	1000	4	5	5	4	3	1
A31	1000	5	5	1	4	3	1
A32	1000	2	5	2	3	2	1
A33	1000	5	5	5	5	5	3
A34	1000	3	5	2	3	0	2
A36	1000	5	5	5	5	5	5
A37	1000	5	5	5		5	4
A38	1000	5	5	5		5	5
A39	1000	5	5	5		5	5
A40	1000	5	5	5		5	5

ABUTH = Abutilon theophrasti; AMARE = Amaranthus retroflexus; SETFA = Setaria faberi; ALOMY = Alopecurus myosuroides; ECHCG = Echinochloa crus-galli; ZEAMX = Zea mays.



5 R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueniilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , o R^5 y R^6 junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C_1-C_6 ;

10 R^7 y R^8 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueniilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , un grupo heteroarilo C_5-C_{10} que puede ser mono- o bicíclico que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre N, O y S, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 y alcoxi C_1-C_3 , un grupo arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 y haloalcoxi C_1-C_3 , o R^7 y R^8 junto con los átomos a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C_1-C_6 ;

20 R^9 se selecciona entre alquilo C_1-C_6 o bencilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 y haloalcoxi C_1-C_3 ;

25 R^{14} y R^{15} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , haloalquilo C_1-C_{20} , alqueniilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , o R^{14} y R^{15} junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C_1-C_6 ;

o un *N*-óxido o sal de estos.

30 2. El compuesto de la reivindicación 1, donde X es O.

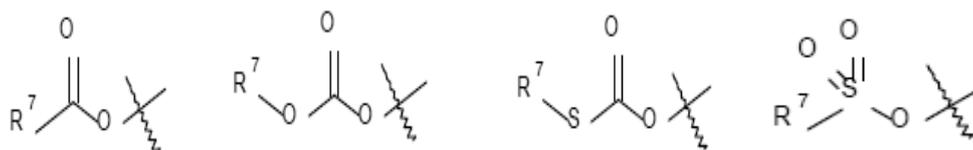
3. El compuesto de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde R^a es hidrógeno.

35 4. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R^c se selecciona entre alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueniilo C_2-C_8 , cianoalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , hidroxialquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 alquilo C_1-C_6 alqueniilo C_2-C_6 alquilo C_1-C_6 , un grupo $R^5R^6NC(O)$ alquilo C_1-C_6 y cicloalquilo C_3-C_6 opcionalmente sustituido con 1-3 grupos seleccionados independientemente entre ciano, alquilo C_1-C_3 y alcoxi C_1-C_3 .

40 5. El compuesto de la reivindicación 4, donde R^c se selecciona entre *terc*-butil, (1-metil-1-ciano)-et-1-ilo, 1,1-difluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo y trifluorometilo.

6. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R^d es hidrógeno.

7. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R^3 se selecciona entre halógeno, hidroxilo, - $NR^{14}R^{15}$, alcoxi C_1-C_6 o cualquiera de los siguientes grupos



45 8. El compuesto de la reivindicación 7, donde R^3 es hidroxilo.

9. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde R¹ es alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ o haloalquilo C₁-C₃.
10. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde R² es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃ alilo.
- 5 11. Una composición herbicida que comprende un compuesto de fórmula I como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 junto con al menos un adyuvante o diluyente aceptable en agricultura.
- 10 12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11 que comprende un herbicida adicional además del compuesto de fórmula I.
13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 que comprende un protector.
- 15 14. El uso de un compuesto de fórmula I como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o una composición como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 11-13 como herbicida.
- 20 15. Un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar a dichas malezas o al emplazamiento de dichas malezas, o a dichas plantas útiles o al emplazamiento de dichas plantas útiles, un compuesto de fórmula I como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o una composición como la que se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 11-13.