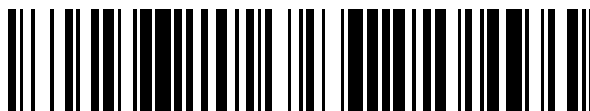


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 695**

51 Int. Cl.:

C07D 403/12 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 43/713 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2015 PCT/EP2015/054041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128424**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2015 E 15706810 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3110809**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

27.02.2014 GB 201403495

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

31.05.2018

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**MITCHELL, GLYNN y
MULHOLLAND, NICHOLAS PHILLIP**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 670 695 T3

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

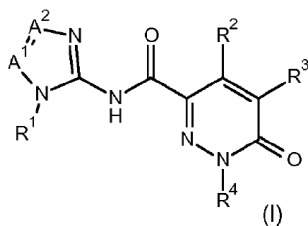
DESCRIPCIÓN

Compuestos herbicidas

La presente invención se refiere a nuevos compuestos herbicidas, a procesos para su preparación, a composiciones herbicidas que comprenden los nuevos compuestos y a su uso para controlar malezas, en particular en los cultivos de plantas útiles o para inhibir el crecimiento de la planta.

Los herbicidas 6-oxo-1,6-dihidropirimidin-5-carboxamidas se describen en EP-A-2562174. Los herbicidas 6-piridona-2-carbamoil-azoles se divulgan en WO2013/164333. La presente invención se refiere a nuevos compuestos de piridazinona herbicidas.

Por tanto, de conformidad con la presente invención, se proporciona un compuesto de fórmula (I):



o su sal agrícolamente aceptable,

donde:

A^1 y A^2 se seleccionan independientemente de CH y N, donde A^1 y A^2 no son ambos CH;

R^1 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_{1-C_6} , haloalquilo C_{1-C_6} y alcoxi C_{1-C_6} alquilo C_{1-C_3} ;

R^2 se selecciona del grupo que consiste en halógeno, $-NHR^5$ y $-OR^6$;

R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C_{1-C_6} , haloalquilo C_{1-C_6} , alcoxi C_{1-C_6} alquilo C_{1-C_3} , bencilo y fenilo, donde el bencilo y el fenilo se encuentran opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-C_6} , ciano, nitro, haloalquilo C_{1-C_6} , alquilo $C_{1-C_6-S(O)p-}$, arilo- $S(O)p-$, alcoxi C_{1-C_6} y haloalcoxi C_{1-C_6} ;

R^4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_{1-C_6} , cicloalquilo C_{3-C_6} y haloalquilo C_{1-C_6} ;

R^5 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_{1-C_6} , haloalquilo C_{1-C_6} , alcoxi C_{1-C_6} alquilo C_{1-C_3} , bencilo y fenilo, donde los grupos bencilo y fenilo se encuentran opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-C_6} , ciano, nitro, haloalquilo C_{1-C_6} , alquilo $C_{1-C_6-S(O)p-}$, arilo- $S(O)p-$, alcoxi C_{1-C_6} y haloalcoxi C_{1-C_6} ;

R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-C_6} , haloalquilo C_{1-C_6} y alcoxi C_{1-C_6} alquilo C_{1-C_3} ; y

$p = 0, 1$ o 2 ;

Los grupos alquilo que tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono incluyen, por ejemplo, metilo (Me, CH_3), etilo (Et, C_2H_5), *n*-propilo (*n*-Pr), isopropilo (*i*-Pr), *n*-butilo (*n*-Bu), isobutilo (*i*-Bu), *sec*-butilo y *terc*-butilo (*t*-Bu).

Halógeno (o halo) abarca flúor, cloro, bromo o yodo. Lo mismo aplica en la misma medida al halógeno en el contexto de otras definiciones, como haloalquilo o halo fenilo.

Los grupos haloalquilo que tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono son, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo, heptafluoro-*n*-propilo y perfluoro-*n*-hexilo.

Los grupos alcoxi preferentemente tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi o *terc*-butoxi o un isómero pentiloxi o hexiloxi, preferentemente metoxi y etoxi. Debe apreciarse que dos sustituyentes alcoxi presentes en el mismo átomo de carbono pueden unirse para formar un grupo espiro. Por consiguiente, los grupos metilo presentes en dos sustituyentes metoxi pueden unirse para formar un sustituyente 1,3 dioxolano, por ejemplo. Dicha posibilidad se encuentra dentro del alcance de la presente invención.

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

5 AlquilC₁-C₆-S- (alquiltio) es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, *n*-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio o terc-butiltio, preferentemente metiltio o etiltio.

AlquilC₁-C₆-S(O)- (alquilsulfinilo) es, por ejemplo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, propilsulfinilo, isopropilsulfinilo, *n*-butilsulfinilo, isobutilsulfinilo, sec-butilsulfinilo o terc-butilsulfinilo, preferentemente metilsulfinilo o etilsulfinilo.

AlquilC₁-C₆-S(O)₂- (alquilsulfonilo) es, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, isopropilsulfonilo, *n*-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, sec-butilsulfonilo o terc-butilsulfonilo, preferentemente metilsulfonilo o etilsulfonilo.

10 Alquilamino (por ejemplo, NHR⁵) es, por ejemplo, un isómero de metilamino, etilamino, *n*-propilamino, isopropilamino o butilamino. Se da preferencia a los grupos alquilamino que tienen una longitud de cadena de 1 a 4 átomos de carbono.

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

15 Los grupos cicloalquilo preferentemente tienen de 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilo (*c*-propilo (*c*-Pr)), ciclobutilo (*c*-butilo (*c*-Bu)), ciclopentilo (*c*-pentilo) y ciclohexilo (*c*-hexilo) y pueden encontrarse sustituidos o no sustituidos.

20 Arilo incluye, por ejemplo, grupos fenilo y bencilo que pueden encontrarse opcionalmente sustituidos en una forma mono- o polisustituida, en cuyo caso los sustituyentes pueden, según se desee, encontrarse en la/s posición(es) orto-, meta y/o para.

En un aspecto particular de la presente invención se proporciona un compuesto de fórmula (I), donde A¹ es CH y A² es N.

En otro aspecto de la presente invención se proporciona un compuesto de fórmula (I), donde A¹ es N y A² es CH.

Particularmente se prefiere que A¹ y A² sean ambos N.

25 En una realización preferida, R¹ se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y propilo, preferentemente metilo.

En un aspecto particular R² se selecciona del grupo que consiste en hidroxilo, cloro, alcoxiC₁-C₆ (por ejemplo, etoxi), haloalcoxiC₁₋₆, alcoxiC₁-C₆alcoxiC₁-C₃ y NHR⁵.

En otro aspecto particular, R² se selecciona del grupo que consiste en hidroxilo y -NHR⁵.

30 En otro aspecto particular, R² se selecciona del grupo que consiste en NHmetilo, NH*n*-butilo, -NHfenilo e hidroxilo.

En una realización particularmente preferida, R² es cloro.

35 En otra realización R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquiloC₁-C₆ (por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo), haloalquiloC₁-C₆ (por ejemplo, -CF₃ o -CH₂CF₃), alcoxiC₁-C₆alquiloC₁-C₃ (por ejemplo, etoximetilo) y fenilo, donde el fenilo se encuentra opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, alquiloC₁-C₆, ciano, nitro, haloalquiloC₁-C₆, alquiloC₁-C₆-S(O)_p-, alcoxiC₁-C₆ y haloalcoxiC₁-C₆.

En una realización preferida, R³ es metilo.

40 En otra realización particularmente preferida R³ es fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más (preferentemente uno, dos o tres) sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno (preferentemente flúor, cloro o bromo, más preferentemente cloro), alquiloC₁-C₆ (preferentemente metilo), ciano, nitro, haloalquiloC₁-C₆ (preferentemente trifluorometilo), alquiloC₁-C₆-S(O)_p- (preferentemente -S(O)₂Me), alcoxiC₁-C₆ (preferentemente metoxi) y haloalcoxiC₁-C₆ (preferentemente trifluorometoxi).

En otra realización, R⁴ es metilo.

45 Los compuestos de fórmula I pueden contener centros asimétricos y pueden encontrarse presentes como un único enantiómero, pares de enantiómeros o en cualquier proporción o donde más de un centro asimétrico se encuentra presente, contienen diastereoisómeros en todas las proporciones posibles. Típicamente, uno de los enantiómeros presenta actividad biológica mejorada en comparación con las otras posibilidades.

De forma similar, donde existen alquenos disustituidos, estos pueden encontrarse presentes en E o Z o como mezclas de ambos en cualquier proporción.

Además, los compuestos de fórmula (I) pueden encontrarse en equilibrio con las formas tautoméricas alternativas. Debe apreciarse que todas las formas tautoméricas (tautómeros simples o sus mezclas), mezclas racémicas e isómeros simples se incluyen dentro del alcance de la presente invención.

La presente invención también incluye sales agrónomicamente aceptables que los compuestos de fórmula (I) pueden formar con aminas (por ejemplo, amoníaco, dimetilamina y trietilamina) bases de metales alcalinos o metales alcalinotérreos o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, óxidos, alcóxidos y carbonatos de hidrógeno y carbonatos utilizados como formadores de sales, debe darse énfasis a los hidróxidos, alcóxidos, óxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente a los de sodio, magnesio y calcio. También puede utilizarse la sal de trimetilsulfonio correspondiente.

Los compuestos de fórmula (I) de conformidad con la invención pueden utilizarse como herbicidas por sí mismos, pero generalmente se formulan en composiciones herbicidas mediante el uso de adyuvantes de formulación, como vehículos, solventes y tensioactivos (SFA). Por tanto, la presente invención proporciona además una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable. La composición puede encontrarse en forma de concentrados que se diluyen antes de su uso, aunque también pueden prepararse composiciones listas para utilizar. La dilución final generalmente se prepara con agua, pero en su lugar o además de agua, puede prepararse con, por ejemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o solventes.

Las composiciones herbicidas generalmente comprenden de un 0.1 a un 99% en peso, especialmente de un 0.1 a un 95% en peso, de compuestos de fórmula I y de un 1 a un 99.9% en peso de un adyuvante de formulación que preferentemente incluye de un 0 a un 25% en peso de una sustancia tensioactiva.

Las composiciones pueden seleccionarse de varios tipos de formulaciones, muchos de los cuales se conocen por el *Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products*, 5ta edición, 1999. Estas incluyen, polvos secos (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultra bajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (aceite en agua (EW) y agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados de suspensión (SC), aerosoles, suspensiones en cápsulas (CS) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación seleccionado en cualquier caso dependerá del propósito particular y las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (I).

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

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

Los polvos humectantes (WP) pueden prepararse mediante la mezcla de un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes o vehículos sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla a continuación se muele en un polvo fino. Composiciones similares también pueden granularse para formar gránulos dispersables en agua (WG).

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

Los concentrados dispersables (DC) pueden prepararse mediante la disolución de un compuesto de fórmula (I) en agua o un solvente orgánico, como una cetona, alcohol o glicol éter. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).

5 Los concentrados emulsionables (EC) o emulsiones de aceite en agua (EW) pueden prepararse mediante la disolución de un compuesto de fórmula (I) en un solvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los solventes orgánicos adecuados para su uso en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca registrada), cetonas (como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (como alcohol bencílico, alcohol furfúrico o butanol), N-alquilpirrolidonas (como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetil amidas de ácidos grasos (como dimetilamida de ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto de EC puede emulsionarse espontáneamente tras la adición de agua, para producir una emulsión con estabilidad suficiente para permitir la aplicación de pulverización con el equipo adecuado.

15 La preparación de una EW implica la obtención de un compuesto de fórmula (I) como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente inferior a 70°C) o en solución (mediante su disolución en un solvente adecuado) y después emulsionar el líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFA, con alta cizalla, para producir una emulsión. Los solventes adecuados para su uso en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (como clorobencenos), solventes aromáticos (como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros solventes orgánicos adecuados que tienen una solubilidad baja en agua.

20 Las microemulsiones (ME) pueden prepararse mediante la mezcla de agua con una mezcla de uno o más solventes con uno o más SFA, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica, termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (I) se encuentra presente inicialmente en agua o en la mezcla de solvente/SFA. Los solventes adecuados para su uso en ME incluyen los descritos anteriormente para su uso en EC o en EW. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o agua en aceite (la determinación de cuál sistema se encuentra presente puede realizarse mediante mediciones de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. La ME es adecuada para la dilución en agua, ya sea que permanezca como una microemulsión o que forme una emulsión de aceite en agua convencional.

30 Los concentrados de suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas o partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). Los SC pueden prepararse mediante molienda de bolas o cuentas del compuesto de fórmula (I) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Pueden incluirse uno o más agentes humectantes en la composición y puede incluirse un agente de suspensión para reducir la velocidad a la cual las partículas se sedimentan. De forma alternativa, el compuesto de fórmula (I) puede molerse en seco y agregarse a agua que contiene los agentes descritos a continuación, para producir el producto final deseado.

35 Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula (I) y un propelente adecuado (por ejemplo, *n*-butano). El compuesto de fórmula (I) también puede disolverse o dispersarse en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para el uso en bombas de atomización manuales no presurizadas.

40 Las suspensiones en cápsula (CS) pueden prepararse en una forma similar a la preparación de las formulaciones de EW pero con una etapa de polimerización adicional de forma tal que se obtenga la dispersión acuosa de gotas de aceite, donde cada gota se encapsula con un revestimiento polimérico y contiene un compuesto de fórmula (I) y opcionalmente un vehículo o un diluyente para ello. El revestimiento polimérico puede producirse mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden preverse para la liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y pueden utilizarse para el tratamiento de semillas. El compuesto de fórmula (I) también puede formularse en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta, controlada del compuesto.

45 La composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición, por ejemplo, mediante la mejora de la humectación, retención o distribución en las superficies; la resistencia a la lluvia en las superficies tratadas; o la captación o movilidad de un compuesto de fórmula (I). Dichos aditivos incluyen agentes tensioactivos (SFA), aditivos de atomización a base de aceites, por ejemplo, ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (como aceite de soja o aceite de colza) y mezclas de estos con otros adyuvantes biomejoradores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de fórmula (I)).

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

55 Los SFA de tipo catiónico adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, cetil trimetil amonio bromuro), imidazolinas y sales de amina.

Los SFA aniónicos adecuados incluyen sales alcalinometálicas de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, lauril sulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de calcio, butilnaftaleno sulfonato y mezclas de di-isopropil sódico y tri-isopropil-naftaleno sulfonatos), éter sulfatos, alcohol éter sulfatos (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), éter carboxilatos (por ejemplo, lauret-3-carboxilato de sodio), fosfato ésteres (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo, la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; asimismo estos productos pueden ser etoxilados), sulfosuccinamatos, parafina o sulfonatos de olefina, tauratos y lignosulfonatos.

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

Los SFA adecuados de tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileno, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, con alcoholes grasos (como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros de bloqueo (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, polietilenglicol ésteres de ácidos grasos); óxidos de amina (por ejemplo, óxido de lauril dimetil amina); y lecitinas.

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

La composición de la presente puede comprender además al menos un pesticida adicional. Por ejemplo, los compuestos de conformidad con la invención también pueden utilizarse en combinación con otros herbicidas o reguladores del crecimiento de plantas. En una realización preferida, el pesticida adicional es un herbicida y/o un protector herbicida. Los ejemplos de dichas mezclas son (donde 'I' representa un compuesto de fórmula I). I + acetoclor, I + acifluorfen, I + acifluorfen-sodio, I + aclonifen, I + acroleína, I + alaclor, I + aloxidima, I + ametrina, I + amicarbazona, I + amidosulfurón, I + aminopiridil, I + amitrol, I + anilofós, I + asulam, I + atrazina, I + azafenidina, I + azimsulfurón, I + BCPC, I + beflubutamida, I + benazolina, I + bencarbazona, I + benfluralina, I + benfuresato, I + bensulfurón, I + bensulfurón-metilo, I + bensulida, I + bentazona, I + benzofendizona, I + benzobiciclona, I + benzofenap, I + biciclopirona, I + bifenox, I + bilanafos, I + bispiribac, I + bispiribac-sodio, I + borax, I + bromacilo, I + bromobutida, I + bromoxinilo, I + butaclor, I + butamifós, I + butralina, I + butroxidima, I + butilato, I + ácido cacodílico, I + clorato de calcio, I + cafenstrol, I + carbetamida, I + carfentrazona, I + carfentrazona-etilo, I + clorflurenol, I + clorflurenol-metilo, I + cloridazón, I + clorimurón, I + clorimurón-etilo, I + ácido cloroacético, I + clorotolurón, I + clorprofam, I + clorsulfurón, I + clortal, I + clortal-dimetilo, I + cinidón-etilo, I + cinmetilín, I + cinosulfurón, I + cisanilida, I + cletodim, I + clodinafop, I + clodinafop-propargilo, I + clomazona, I + clomeprop, I + clopiralid, I + cloransulám, I + cloransulám-metilo, I + cianazina, I + cicloato, I + ciclosulfamurón, I + cicloxidim, I + cihalofop, I + cihalofop-butilo, I + 2,4-D, I + daimurón, I + dalapón, I + dazomet, I + 2,4-DB, I + I + desmedifam, I + dicamba, I + diclobenilo, I + diclorprop, I + diclorprop-P, I + diclofop, I + diclofop-metilo, I + diclosulam, I + difenzoquat, I + difenzoquat metilsulfato, I + diflufenican, I + diflufenzopir, I + dimefurón, I + dimepiperato, I + dimetaclor, I + dimetametrina, I + dimetenamida, I + dimetenamida-P, I + dimetipina, I + ácido dimetilarsínico, I + dinitramina, I + dinoterb, I + difenamida, I + dipropetrina, I + diquat, I + diquat dibromuro, I + ditopir, I + diurón, I + endotal, I + EPTC, I + esprocarb, I + etalfuralina, I + etametsulfurón, I + etametsulfurón-metilo, I + etefón, I + etofumesato, I + etoxifén, I + etoxisulfurón, I + etobenzanida, I + fenoxaprop-P, I + fenoxaprop-P-etilo, I + fenquinotriona, I + fentrazamida, I + sulfato ferroso, I + flamprop-M, I + flazasulfurón, I + florasulám, I + fluzifop, I + fluzifop-butilo, I + fluzifop-P, I + fluzifop-P-butilo, I + fluzoloto, I + flucarbazona, I + flucarbazona-sodio, I + flucetosulfurón, I + flucloralina, I + flufenacet, I + flufenpir, I + flufenpir-etilo, I + flumetralina, I + flumetsulam, I + flumiclorac, I + flumiclorac-pentilo, I + flumioxazina, I + flumipropina, I + fluometurón, I + fluoroglicofeno, I + fluoroglicofeno-etilo, I + fluoxaprop, I + flupoxam, I + flupropacilo, I + flupropanato, I + flupirsulfurón, I + flupirsulfurón-metil-sodio, I + flurenol, I + fluridona, I + flurocloridona, I + fluroxipir, I + flurtamona, I + flutiacet, I + flutiacet-metilo, I + fomesafén, I + foramsulfurón, I + fosamina, I + glufosinato, I + glufosinato-amonio, I + glifosato, I + halauxifén, I + halosulfurón, I + halosulfurón-metilo, I + haloxifop, I + haloxifop-P, I + hexazinona, I + imazametabenz, I + imazametabenz-metilo, I + imazamox, I + imazapic, I + imazapir, I + imazaquin, I + imazetapir, I + imazosulfurón, I + indanofan, I + indaziflam, I + yodometano, I + yodosulfurón, I + yodosulfurón-metil-sodio, I + ioxinilo, I + isoproturón, I + isourón, I + isoxaben, I + isoxaclortol, I + isoxaflutol, I + isoxapirifop, I + karbutilato, I + lactofén, I + lenacilo, I + linurón, I + mecoprop, I + mecoprop-P, I + mefenacet, I + mefluidida, I + mesosulfurón, I + mesosulfurón-metilo, I + mesotriona, I + metam, I + metamifop, I + metamitrón, I + metazaclor, I + metabenziazurón, I + metazol, I + ácido metilarsínico, I + metildimrón, I + metil isotiocianato, I + metolaclor, I + S-metolaclor, I + metosulam, I + metoxurón, I + metribuzina, I + metsulfurón, I + metsulfurón-metilo, I + molinato, I + monolinurón, I + naproanilida, I + napropamida, I + naptalam, I + neburón, I + nicosulfurón, I + n-metil glifosato, I + ácido nonanoico, I + norflurazón, I + ácido oleico (ácidos grasos), I + orbencarb, I + ortosulfamurón, I + orizalina, I + oxadiargilo, I + oxadiazona, I + oxasulfurón, I + oxaziclomefona, I + oxifluorfen, I + paraquat, I + dicloruro de paraquat, I + pebulato, I + pendimetalina, I + penoxsulam, I + pentaclorofenol, I + pentanoclor, I + pentoxazona, I + petoxamida, I + fenmedifam, I + picloram, I + picolinafen, I + pinoxaden, I + piperofos, I + pretilaclor, I + primisulfurón, I + primisulfurón-metilo, I + prodiamina, I + profoxidima, I + prohexadiona-calcio, I + prometón, I + prometrina, I + propaclor, I + propanilo, I +

5 propaquizafop, I + propazina, I + profam, I + propisoclor, I + propoxicarbazona, I + propoxicarbazona-sodio, I + propizamida, I + prosulfocarb, I + prosulfurón, I + piraclonilo, I + piraflufen, I + piraflufen-etilo, I + pirasulfotol, I + pirazolinato, I + pirazosulfurón, I + pirazosulfurón-etilo, I + pirazoxifen, I + piribenzoxima, I + piributicarb, I + piridafol, I + piridato, I + pirifalid, I + piriminobac, I + piriminobac-metilo, I + pirimisulfano, I + piritiobac, I + piritiobac-sodio, I + piroxasulfona, I + piroxsulam, I + quinclorac, I + quinmerac, I + quinoclamina, I + quizalofop, I + quizalofop-P, I + rimsulfurón, I + saflufenacilo, I + setoxidima, I + sidurón, I + simazina, I + simetrina, I + clorato de sodio, I + sulcotriona, I + sulfentrazona, I + sulfometurón, I + sulfometurón-metilo, I + sulfosato, I + sulfosulfurón, I + ácido sulfúrico, I + tebutiurón, I + tefuriltriona, I + tembotriona, I + tepraloxidima, I + terbacilo, I + terbumetón, I + terbutilazina, I + terbutrina, I + tenilclor, I + tiazopir, I + tifensulfurón, I + tiencarbazona, I + tifensulfurón-metilo, I + tiobencarb, I + topamezona, I + tralkoxidim, I + trialato, I + triasulfurón, I + triaziflam, I + tribenurón, I + tribenurón-metilo, I + triclopir, I + trietazina, I + trifloxisulfurón, I + trifloxisulfurón-sodio, I + trifluralina, I + triflusulfurón, I + triflusulfurón-metilo, I + trihidroxitriazina, I + trinexapac-etilo, I + tritosulfurón, I + éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi] acético (CAS RN 353292-31-6). Los compuestos de la presente invención también pueden combinarse con los compuestos herbicidas divulgados en WO06/024820 y/o WO07/096576.

Los componentes de mezcla del compuesto de fórmula I también pueden encontrarse en la forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en *The Pesticide Manual, décimoquinta edición, British Crop Protection Council, 2012*.

20 El compuesto de fórmula I también puede utilizarse en mezclas con otros agroquímicos como fungicidas, nematocidas o insecticidas, cuyos ejemplos se proporcionan en el Pesticide Manual.

La proporción de mezcla del compuesto de fórmula (I) con respecto al componente de mezcla es preferentemente de 1: 100 a 1000:1.

Las mezclas pueden utilizarse de forma ventajosa en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de fórmula I con el componente de mezcla).

25 Los compuestos de fórmula I de conformidad con la invención también pueden utilizarse en combinación con uno o más protectores. Del mismo modo, las mezclas de un compuesto de fórmula I de conformidad con la invención con uno o más herbicidas adicionales también pueden utilizarse en combinación con uno o más protectores. Los protectores pueden ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexil, cipro sulfamida (CAS RN 221667-31-8), diclormid, fenclorazol-etilo, fenclorim, fluxofenim, furilazol y el isómero R correspondiente, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, oxabetrinilo, N-isopropil-4-(2-metoxi-benzoilsulfamoil)-benzamida (CAS RN 221668-34-4). Otras posibilidades incluyen los compuestos protectores divulgados en, por ejemplo, EP0365484, por ejemplo, N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Son particularmente preferidas las mezclas de un compuesto de fórmula I con cipro sulfamida, isoxadifen-etilo, cloquintocet-mexil y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

35 Los protectores del compuesto de fórmula I también pueden encontrarse en la forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en *The Pesticide Manual, 16ª edición, (BCPC), 2012*. La referencia a cloquintocet-mexil también aplica a litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o su sal de fosfonio como se divulga en WO 02/34048 y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica a fenclorazol, etc.

40 Preferentemente, la proporción de mezcla del compuesto de fórmula I con respecto al protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

Las mezclas pueden utilizarse de forma ventajosa en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de fórmula I con el protector).

45 La presente invención proporciona además un método para controlar las malezas de forma selectiva en un lugar que comprende plantas de cultivo y malezas, donde el método comprende la aplicación al lugar de una cantidad que regule las malezas de una composición de conformidad con la presente invención. 'Controlar' significa matar, reducir o retardar el crecimiento o prevenir o reducir la germinación. Generalmente las plantas que deben controlarse son plantas indeseadas (malezas). 'Lugar' significa el área donde las plantas crecen o crecerán.

50 Las velocidades de aplicación de los compuestos de fórmula I pueden variar dentro de límites amplios y depender de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (antes o después de la emergencia; curado de semillas; aplicación al surco de semillas; aplicación sin labranza, etc.), la planta de cultivo, las malezas que deben controlarse, 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 conformidad con la invención generalmente se aplican a una velocidad de 10 a 2000 g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.

55 La aplicación generalmente se realiza mediante el rociamiento de la composición, típicamente con un rociador montado en un tractor para áreas grandes, pero también pueden utilizarse otros métodos como espolvoreado (para polvos), goteo o empapado.

Las plantas útiles donde la composición de conformidad con la invención puede utilizarse incluyen cultivos como cereales, por ejemplo, cebada y trigo, algodón, colza de semilla oleaginosa, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar y césped.

5 Las plantas de cultivo también pueden incluir árboles, como árboles frutales, palmeras, cocoteros u otros avellanos. También se incluye la vid, como uvas, arbustos frutales, plantas frutales y vegetales.

10 Se debe entender que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que se han vuelto resistentes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCasa- y HPPD-) mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto resistente a las imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción es la colza de verano Clearfield®. Los ejemplos de cultivos que se han vuelto resistentes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes al glifosato y al glufosinato, disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

15 En una realización preferida, la planta de cultivo se vuelve resistente a inhibidores de HPPD- mediante ingeniería genética. Los métodos para hacer que las plantas de cultivo se vuelvan resistentes a inhibidores de HPPD son conocidos, por ejemplo en WO0246387. Por tanto, en una realización aún más preferida la planta de cultivo es transgénica con respecto a un polinucleótido que comprende una secuencia de ADN que codifica una enzima de HPPD resistente al inhibidor de HPPD derivada de una bacteria, más particularmente, de *Pseudomonas fluorescens* o *Shewanella colwelliana* o de una planta, más particularmente, derivada de una planta monocotiledónea o aún más particularmente de una especie *Brachiaria*, *Chenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* o *Avena*. Varios "eventos" transgénicos de soja resistente a HPPD son conocidos e incluyen, por ejemplo, SYHT04R (WO2012/082542), SYHT0H2 (WO2012/082548) y FG72.

25 También debe entenderse que los cultivos son aquellos que se volvieron resistentes a insectos dañinos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo del Colorado). Los ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz 176 Bt de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Los ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas se describen en EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Los ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos vegetales o sus materiales de semilla pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida mientras que al mismo tiempo es tolerante al glifosato.

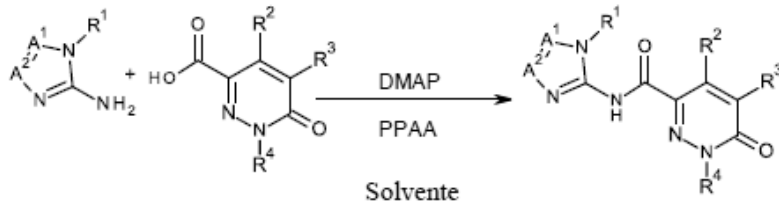
35 También debe entenderse que los cultivos incluyen aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y contienen los llamados rasgos agronómicos (por ejemplo, estabilidad de almacenamiento mejorada, mayor valor nutricional y sabor mejorado).

Otras plantas útiles incluyen césped, por ejemplo en canchas de golf, céspedes, parques y bordes de la carretera o las cultivadas comercialmente para césped o plantas decorativas como flores o arbustos.

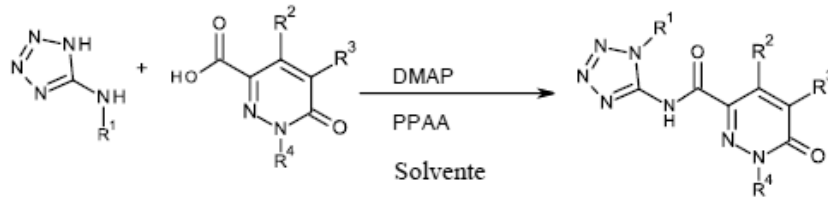
40 Las composiciones pueden utilizarse para controlar plantas indeseadas (colectivamente 'malezas'). Las malezas que deben controlarse pueden ser especies monocotiledóneas, por ejemplo, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* y *Sorghum* y especies dicotiledóneas, por ejemplo, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* y *Xanthium*. Se ha demostrado que los compuestos de la presente invención presentan una actividad particularmente buena contra ciertas especies de malezas de gramas, especialmente *Lolium Perenne*. Las semillas también pueden incluir plantas que pueden considerarse plantas de cultivo pero que crecen fuera de un área de cultivo ('escapes') o que crecen a partir de una semilla que fue dejada de una plantación anterior de un cultivo diferente ('voluntarias'). Dichas voluntarias o escapes pueden ser resistentes a ciertos otros herbicidas.

Los compuestos de la presente invención pueden prepararse de conformidad con los siguientes esquemas.

50 **Esquema 1:-** Reacción de un ácido carboxílico activado con un 1-alkil-5-aminotetrazol o un aminotriazol:

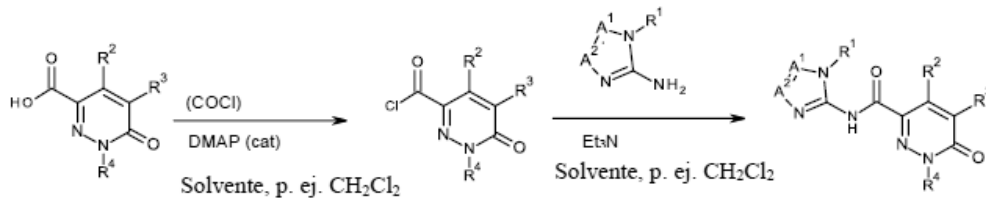


Esquema 2: Reacción de un ácido carboxílico activado con un 5-(alquilamino)tetrazol:

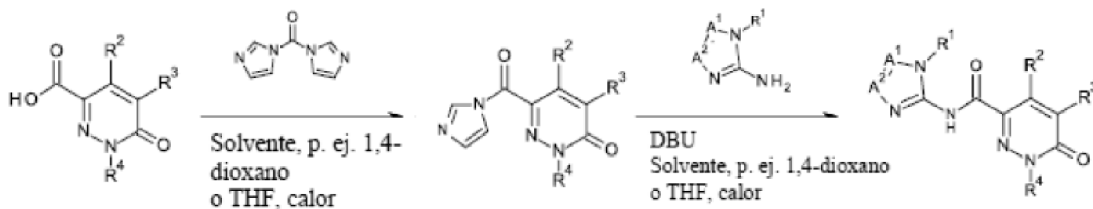


5 En cada caso, DMAP = 4-(dimetilamino) piridina, PPAA = anhídrido cíclico de ácido 1-propanofosfónico, el solvente es un solvente orgánico no prótico como acetato de etilo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano o diclorometano y la reacción puede someterse a calentamiento por irradiación de microondas.

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



Esquema 4: Activación de un ácido con N,N'-carbonildiimidazol (CDI) y reacción con un aminotriazol o un aminotetrazol:

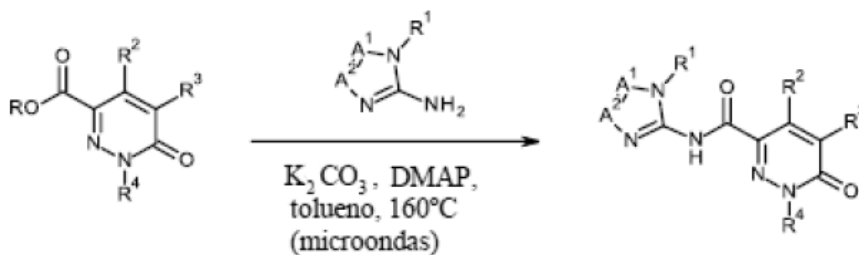


10

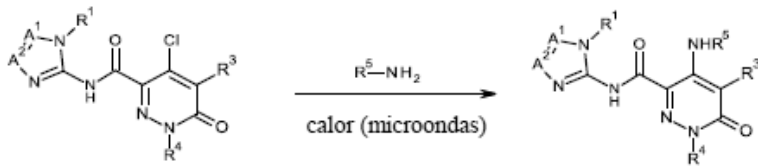
THF = tetrahidrofurano y DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno

donde

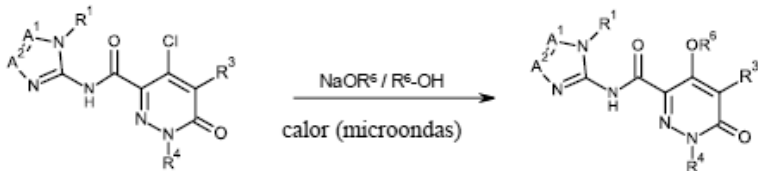
Esquema 5: Reacción de un éster carboxílico con un aminotriazol o aminotetrazol:



Esquema 6: Reacción de una cloropiridazinona con una amina:

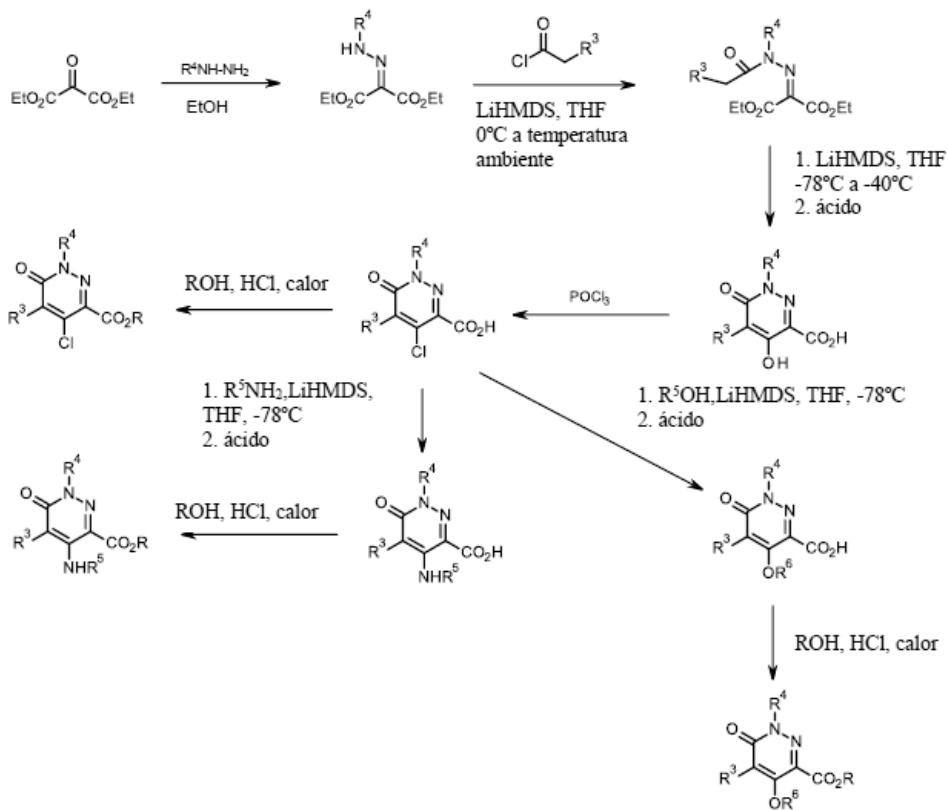


Esquema 7: Reacción de una cloropiridazinona con un alcohol:

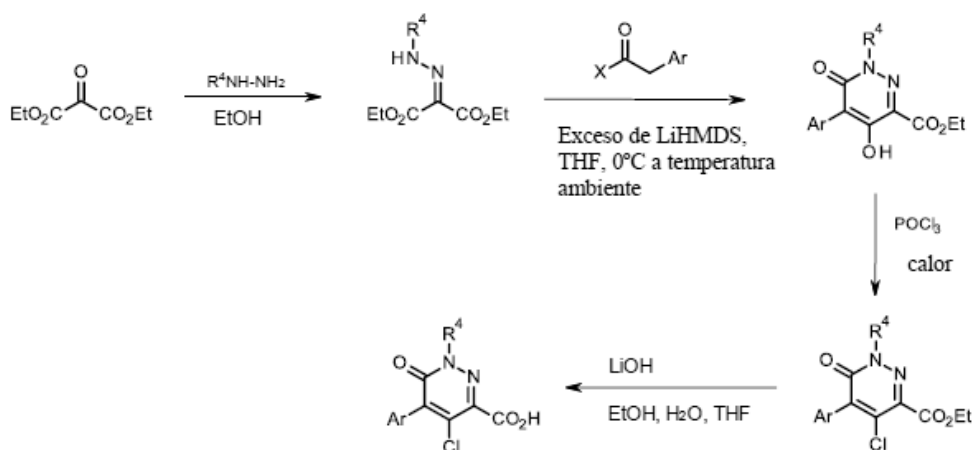


5 Los ácidos y ésteres carboxílicos pueden prepararse mediante métodos conocidos o métodos análogos a los métodos conocidos. Los ejemplos de dichos métodos se proporcionan en los esquemas 8 y 9 a continuación.

Esquema 8:



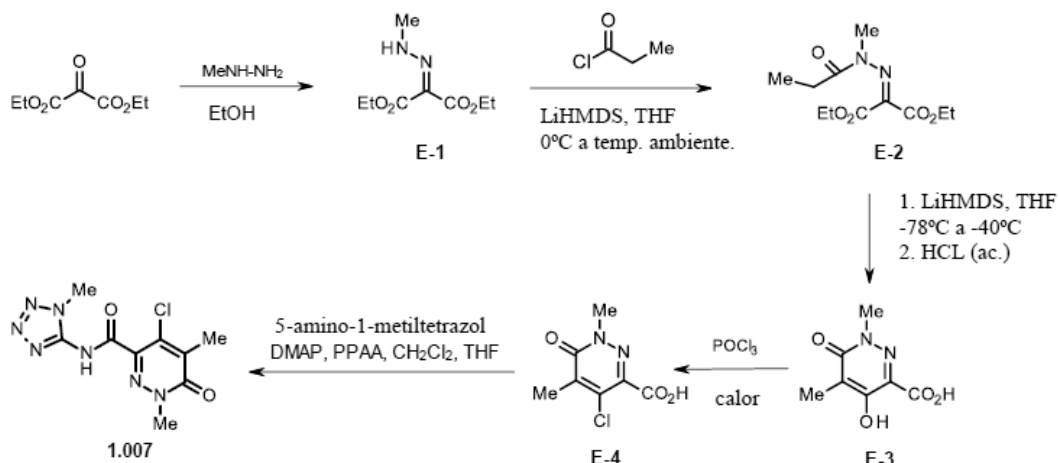
Esquema 9:



donde EtOH es etanol, THF es tetrahidrofurano, LiHMDS es hexametil disilazida de litio, el ácido es un ácido inorgánico acuoso como ácido clorhídrico diluido o ácido sulfúrico diluido, Ar es fenilo o fenilo sustituido y X es un átomo de cloro o un imidazol ligado a N.

- 5 Los siguientes ejemplos no limitantes proporcionan métodos de síntesis específicos para los compuestos representativos de la presente invención, mencionados en la Tabla 1 más adelante.

Ejemplo preparativo 1: Preparación de compuesto 1.007



- 10 **Etapa 1:** se agregó por goteo metil hidrazina (58.2gm, 66.5mL, 1.26mol) a una solución agitada de dietil cetomalonato (200.0 g, 1.15mol) en etanol (1.2 L) a temperatura ambiente (durante la adición la temperatura ascendió a 45°C). La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 60°C y se agitó a esa temperatura durante 6 h. La mezcla se dejó enfriar, y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El solvente se eliminó bajo presión reducida, y el residuo se diluyó con acetato de etilo (aproximadamente 500 mL). Esto se lavó con agua (aproximadamente 500 mL), y el lavado acuoso se extrajo con acetato de etilo (2x 250 mL).

- 15 Las capas de acetato de etilo combinadas se lavaron con salmuera (aproximadamente 500 mL), se secaron sobre sulfato de sodio anhidro, y el solvente se eliminó bajo presión reducida hasta proporcionar el producto en bruto como un espesa goma anaranjada. Esto se purificó mediante cromatografía en columna (100-200 malla de gel de sílice) utilizando 10% de acetato de etilo en hexanos como eluyente para proporcionar compuesto **E-1** como un aceite amarillo claro (158.0 g).

$^1\text{Hnmr}$ (CDCl_3): 1.28-1.35 (6H, m); 3.38-3.40 (3H, d), 4.24-4.30 (4H, m); 11.31 (1H, br s)

- 20 **Etapa 2:** se agregó por goteo hexmetildisilazida de litio (LiHMDS; [solución 1(M) en THF]; 314.5 ml, 314.5 mmol) a una solución agitada de compuesto **E-1** (53.0 g, 262.1 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (THF; 530 mL) a 0°C durante 45 minutos (se formó un precipitado sólido espeso), y la mezcla se agitó a 0°C durante 45 minutos. Se agregó propionilcloruro (29.1 g, 314.5mmol, 1.2 equiv) por goteo a 0°C, y la solución marrón-roja transparente aquí obtenida se dejó calentar a temperatura ambiente, posteriormente se agitó durante la noche. La masa de reacción se

enfrió a 0 °C y se desactivó cuidadosamente con solución de cloruro de amonio acuoso saturado (aproximadamente 50 mL) seguido de agua (aproximadamente 100mL). Los solventes se eliminaron al vacío y el residuo se diluyó con acetato de etilo (aproximadamente 300 mL) y se lavó con agua (aproximadamente 100 mL). La capa acuosa se lavó con acetato de etilo (2 x 100 mL), y las capas de acetato de etilo combinadas se lavaron con solución de hidrogenocarbonato de sodio acuoso saturado (aproximadamente 200 mL) y salmuera (2 x 200 mL). La capa orgánica se secó sobre anhídrido sulfato de sodio y el solvente se eliminó bajo presión reducida para proporcionar compuesto bruto **E-2** (67 g,) como un aceite marrón oscuro que se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

¹Hnmr (CDCl₃): 1.38 (3H, t); 1.25–1.42 (6H, m); 2.84 (2H, q); 3.32 (3H, s); 4.24-4.40 (4H, m)

Etapa 3: Una solución de compuesto **E-2** (35.0 g, 135.5 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (THF;50 mL) se agregó por goteo a una solución de hexametil de litio disilazida (LiHMDS) [1(M) en THF] (542 mL, 542 mmol) en THF anhidro (650 mL) a -78 °C. La mezcla de reacción marrón se dejó calentar lentamente a -40 °C y se agitó durante 1.5 horas, momento en que se enfrió nuevamente a -78 °C y se inactivó cuidadosamente mediante la adición por goteo de agua (500 mL). Esta mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas. La mezcla se concentró bajo presión reducida y la fase acuosa residual se enfrió en un baño de hielo y se ajustó hasta un pH de ~1-2 mediante la adición lenta de ácido clorhídrico 6(N) acuoso. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 días, momento en que el precipitado sólido que se había formado se recogió por filtración y se lavó con un poco de agua fría. El sólido se secó bajo presión reducida, posteriormente se trituró con metanol 5% en diclorometano. El sólido residual se filtró y se secó para proporcionar compuesto puro **E-3** (10.5 g) como un sólido amarillo.

¹Hnmr (d₆-DMSO): 1.91 (3H, s); 3.68 (3H, s)

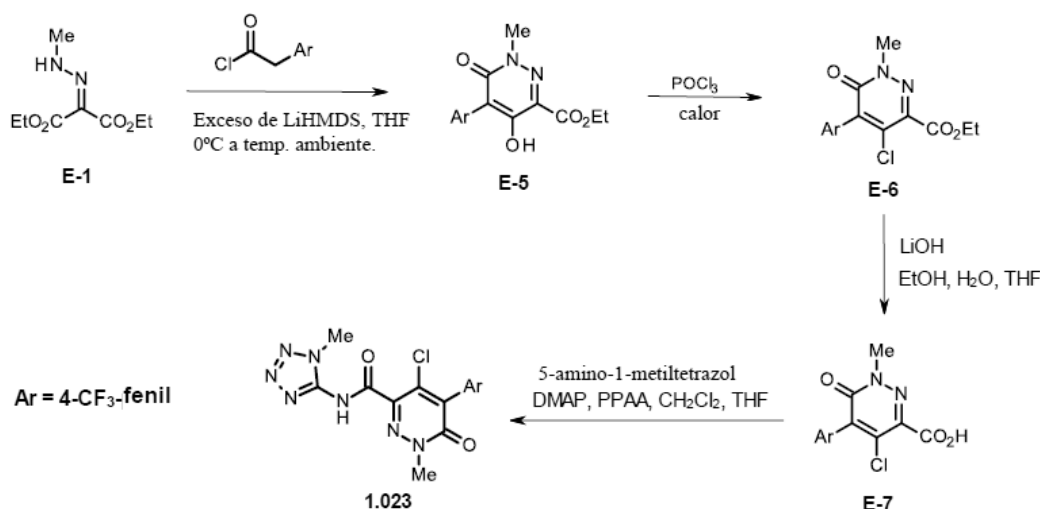
Etapa 4: Una suspensión de compuesto **E-3** (22.0 g, 119.5mmol) en oxicluro fosforoso (POCl₃: 109 mL) se trató con dietil anilina (1.9 mL, 0.1 equiv) y calentó hasta 100 °C durante 2.5 días. La solución oscura se enfrió a temperatura ambiente y el POCl₃ sobrante se eliminó bajo presión reducida. El residuo se vertió cuidadosamente en hielo molido agitando vigorosamente. El precipitado negro aquí obtenido se extrajo cuatro veces con acetato de etilo caliente, y los extractos combinados de acetato de etilo se filtraron. La solución aquí obtenida se secó sobre sulfato de sodio anhidro, y el solvente se eliminó bajo presión reducida hasta proporcionar un sólido marrón oscuro. Esto se trituró con éter dietílico para proporcionar compuesto puro **E-4** (9.9 g) como un sólido marrón. Una partida adicional (7.0 g) se obtuvo mediante la extracción de la mezcla acuosa a partir del hielo molido con acetato de etilo (3x 100mL).

¹Hnmr (d₆-DMSO): 2.20 (3H, s), 3.67 (3H, s)

Etapa 5: A una mezcla agitada de compuesto **E-4** (214 mg, 1.0563 mmol) y 1-metil-5-aminotetrazol (103 mg, 1.0394 mmol) en diclorometano (10 mL) se trató con tetrahidrofurano (THF: 10 mL) para ayudar la solubilidad, y posteriormente se agregó 4-(dimetiamino) piridina (DMAP; 256 mg, 2.0745 mmol). La solución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, previamente a la adición de ácido cíclico anhídrido 1-propanfosfónico (PPAA; 50 masa% en acetato de etilo; 1.34 mL, 2.11 mmol). La solución se agitó durante 5 h, y se dejó reposar durante la noche. Se agregó agua y la mezcla se agitó vigorosamente. La capa de diclorometano se separó, se evaporó bajo presión reducida y el residuo se absorbió en gel de sílice. Esto se separó mediante cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con metanol 0-5% en diclorometano para proporcionar compuesto 1.007 como un sólido blancuzco (182 mg).

¹Hnmr(CDCl₃): 2.38 (3H, s); 3.94 (3H, s), 4.11 (3H, s), 11.09 (1H, s)

Ejemplo preparativo 2: Preparación de compuesto 1.023.



Etapa 1: se agregó por goteo cloruro de oxalilo (7.2 mmol, 7.2 mmol) a una solución agitada de ácido 4-(trifluorometil)fenilacético (6 mmol, 6 mmol) en diclorometano (20 mL), y se agregó 1 gota de dimetilformamida. La solución se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar cloruro de 4-(trifluorometil)fenilacetilo, que se utilizó directamente sin purificación adicional. Una solución de LiHMDS (1 mol/L en THF/etilbenceno; 9 mmol) se agregó por goteo bajo nitrógeno a una (baño de hielo-agua) solución fría agitada de compuesto **E-1** (3 mmol, 3 mmol) en THF (10 mL). La mezcla de reacción anaranjada resultante se agitó a 0°C durante 30 min, y posteriormente se agregó por goteo una solución del ácido cloruro (que se preparó como se describe anteriormente) en THF (10 mL). La mezcla de reacción se agitó a 0°C, y se dejó calentar a temperatura ambiente y se dejó reposar durante la noche. La mezcla se vertió en agua, y se extrajo con diclorometano. Los extractos de diclorometano se secaron y se evaporaron hasta proporcionar un aceite anaranjado viscoso, que se separó mediante cromatografía (CombiFlash Rf (columna 40 g Gold), eluyendo con 0-50% de acetato de etilo en isohexano durante 20 min) para proporcionar compuesto bruto **E-5** como una goma viscosa (250 mg), que se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

¹Hnmr(CDCl₃): *inter alia* 1.49 (3H, t); 3.93 (3H, s); 4.55 (2H, q); 7.69 (2H, d); 7.76 (2H, d); 11.01 (1H, br s)

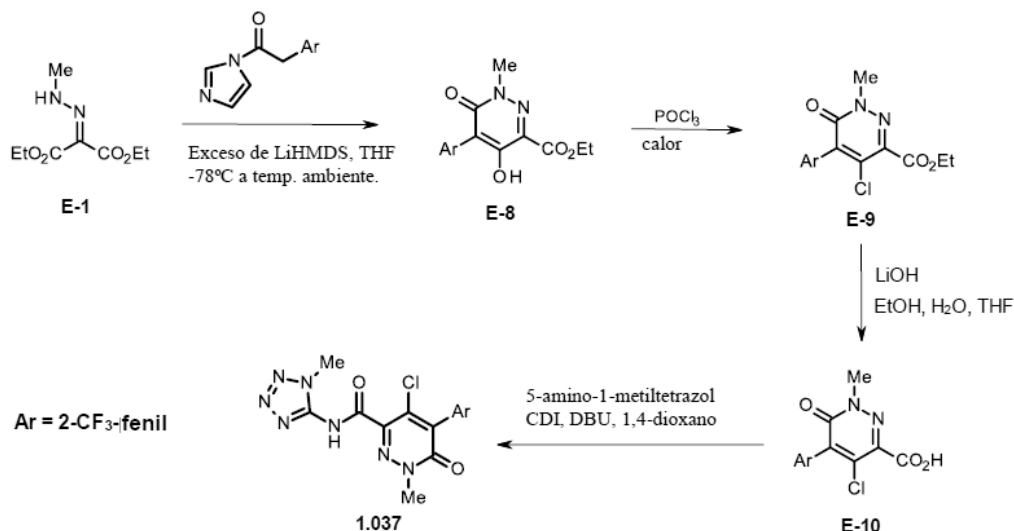
Etapa 2: Una mezcla de compuesto **E-5** (250 mg, 0.3652 mmol) y oxiclorigen fosforoso (3 mL) se calentó hasta 120°C en un horno de microondas durante 40 mins, y se dejó enfriar y se dejó reposar durante la noche. La mezcla se agregó posteriormente, por goteo agitando vigorosamente a hielo-agua, durante un periodo de 10 min. Se continuó agitando durante 10 min adicionales, posteriormente la mezcla se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó (MgSO₄), se filtró y se evaporó para producir un aceite marrón oscuro viscoso, que se absorbió en sílice y se separó mediante cromatografía (CombiFlash Rf; eluyendo con 0-50% de acetato de etilo en isohexano durante 20mins) para proporcionar compuesto **E-6** como un aceite amarillo viscoso (60 mg).

¹Hnmr(CDCl₃): 1.43 (3H, t); 3.87 (3H, s); 4.47 (2H, q); 7.55 (2H, d); 7.73 (2H, d)

Etapa 3: Una solución de monohidrato de hidróxido de litio (15 mg, 0.3575 mmol) en agua (2 mL) se agregó por goteo a una solución agitada de compuesto **E-6** (45 mg, 0.1248 mmol) en 1,4-dioxano (5 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, momento en el que el análisis LC-MS indicó que el pico de producto para el compuesto **E-7** (MH⁺ = 333,335; 1 x Cl) y sin rastros de éster sin reaccionar. La mezcla se evaporó para producir un sólido blanquecino, que se utilizó directamente en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa 4: Se trató una solución agitada de compuesto **E-7** (50 mg, 0.1503 mmol) y 1-metil-5-aminotetrazol (20 mg, 0.2018 mmol) en diclorometano (10 mL) con 4-(dimetilamino)piridina (DMAP; 37 mg, 0.30286 mmol), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agregó ácido cíclico 1-propanofosfónico anhídrido (PPAA; 50 masa% en acetato de etilo; 0.5 mL, 0.8 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 mins. La mezcla se transfirió a un recipiente para microondas y se calentó hasta 120°C en un horno de microondas durante 30 mins, momento en el que el análisis LC-MS indicó la conversión incompleta. La mezcla se volvió a poner en el microondas y se calentó a 120°C durante 60 mins. La mezcla se dejó enfriar y reposar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se vertió en agua y se agitó vigorosamente. La fase orgánica se separó, se concentró bajo presión reducida y se absorbió en gel de sílice, y se separó mediante cromatografía (CombiFlash Rf (columna 4g Gold), eluyendo con 0-10% metanol en diclorometano durante 20mins) para proporcionar compuesto 1.23 como un sólido blancuzco (15 mg).

¹Hnmr(CDCl₃): 4.01 (3H, s), 4.13 (3H, s), 7.54 (2H, d), 7.77 (2H, d), 11.87 (1H, br s),

Ejemplo preparativo 3: Preparación de compuesto 1.037.

Etapa 1: Se agregó diimidazol carbonilo (0.51 g, 3.2 mmol) a una solución agitada de ácido 2-(trifluorometil)fenilacético (0.61 g, 3.0 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (6 mL) a temperatura ambiente. La mezcla resultante se agitó durante 1h, momento en el que el análisis LC-MS indicó que se había formado N-(2-(trifluorometil)fenilacetil)-imidazol.

Una solución agitada de compuesto **E-1** (0.61 g, 3.0 mmol) en THF anhidro (6 mL) se enfrió a 0°C en un baño de hielo, y se trató por goteo durante 15 minutos con una solución de LiHMDS en THF (1 mmol/L; 6.0 mL, 6.0 mmol). La mezcla resultante se agitó a 0°C durante 10 min adicionales, posteriormente se agregó por goteo la solución de N-acil imidazol (que se preparó como se describe anteriormente) a 0°C durante aproximadamente 5 min. La solución anaranjada oscura resultante se agitó a 0°C durante 10 min, y se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La mezcla se enfrió a 0°C y HCl 2M (aproximadamente 10 mL) se agregó por goteo, lo que formó una solución amarilla. La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se pasaron a través un cartucho separador de fases, y el filtrado se evaporó bajo presión reducida. El residuo se separó mediante cromatografía (CombiFlash Rf, columna de 12 g Gold, eluyendo con 10-40% de acetato de etilo en hexanos) para proporcionar compuesto **E-8** como un sólido amarillo claro (230 mg).

¹Hnmr(CDCl₃): 1.48 (3H, t); 3.91 (3H, s); 4.53 (2H, qd); 7.27 (1H, d); 7.54 (1H, t); 7.63 (1H, t); 7.79 (1H, d); 10.65 (1H, br s)

Etapa 2: El compuesto **E-8** se convirtió en compuesto **E-9** utilizando un método análogo al descrito en Ejemplo preparativo 2, Etapa 2. El compuesto **E-9** se obtuvo como un aceite amarillo claro.

¹Hnmr(CDCl₃): 1.43 (3H, t); 3.87 (3H, s); 4.46 (2H, q); 7.22 (1H, d); 7.59 (1H, t); 7.67 (1H, t); 7.81 (1H, d)

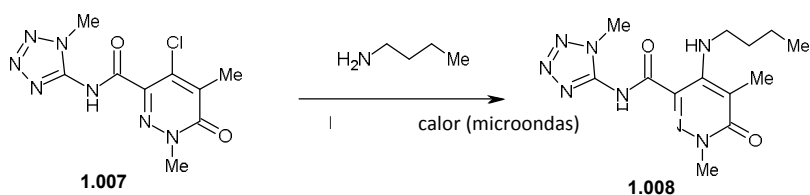
Etapa 3: El compuesto **E-9** se convirtió en compuesto **E-10** utilizando un método análogo al descrito en Ejemplo preparativo 2, Etapa 3. El compuesto **E-10** se obtuvo como un sólido blancuzco.

¹Hnmr(CD₃OD): 3.86 (3H, s); 7.38 (1H, d); 7.70 (1H, t); 7.78 (1H, t); 7.87 (1H, d)

Etapa 4: Una solución agitada de compuesto **E-10** (0.065 g, 0.1954 mmol) en anhidro 1,4-dioxano (2 mL) se trató con N,N'-carbonildiimidazol (0.03802 g, 0.2344 mmol) bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó hasta 100°C durante 1 hora, posteriormente se agregó en una porción 5-amino-1-metiltetrazol-e que se dejó enfriar (0.02323 g, 0.2344 mmol), seguido de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) (0.0304 g, 0.0298 mL, 0.1954 mmol), y la mezcla resultante se recalentó en un horno de microondas a 100°C y se agitó a esa temperatura durante 2 horas. La mezcla se enfrió y se evaporó bajo presión reducida, y el residuo se vertió en HCl 2M y se extrajo con diclorometano. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se pasaron a través de un cartucho separador de fases, y posteriormente el filtrado se evaporó bajo presión reducida. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida (CombiFlash Rf, eluyendo con 0-3% metanol en diclorometano,) para proporcionar compuesto 1.037 como un sólido blancuzco (57 mg).

¹Hnmr(CD₃OD): 3.90 (3H, s); 4.04 (3H, s); 7.37 (1H, d); 7.70 (1H, t); 7.78 (1H, t); 7.87 (1H, d)

Ejemplo preparativo 4: Preparación de compuesto 1.008



5

Etapa 1: Una mezcla agitada de compuesto 1.007 (188 mg, 0.6627 mmol) y n-butilamina (4 mL) se calentó hasta 100°C en un horno de microondas durante 30mins. La mezcla se evaporó bajo presión reducida (para eliminar butilamina sobrante) y el residuo se sometió a cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con metanol 0-5% en diclorometano durante 30mins) para proporcionar el compuesto del título como un sólido amarillo claro (41 mg).

¹Hnmr(CDCl₃): 0.95 (3H, t); 1.35-1.346 (2H, m), 1.54-1.63 (2H + H₂O, m), 2.27 (3H, s), 3.46 (2H, q), 3.83 (3H, s), 4.07 (3H, s), 7.60 (1H, br t), 9.87 (1H, br s),

Ejemplo preparativo 5: Preparación de compuesto 1.009



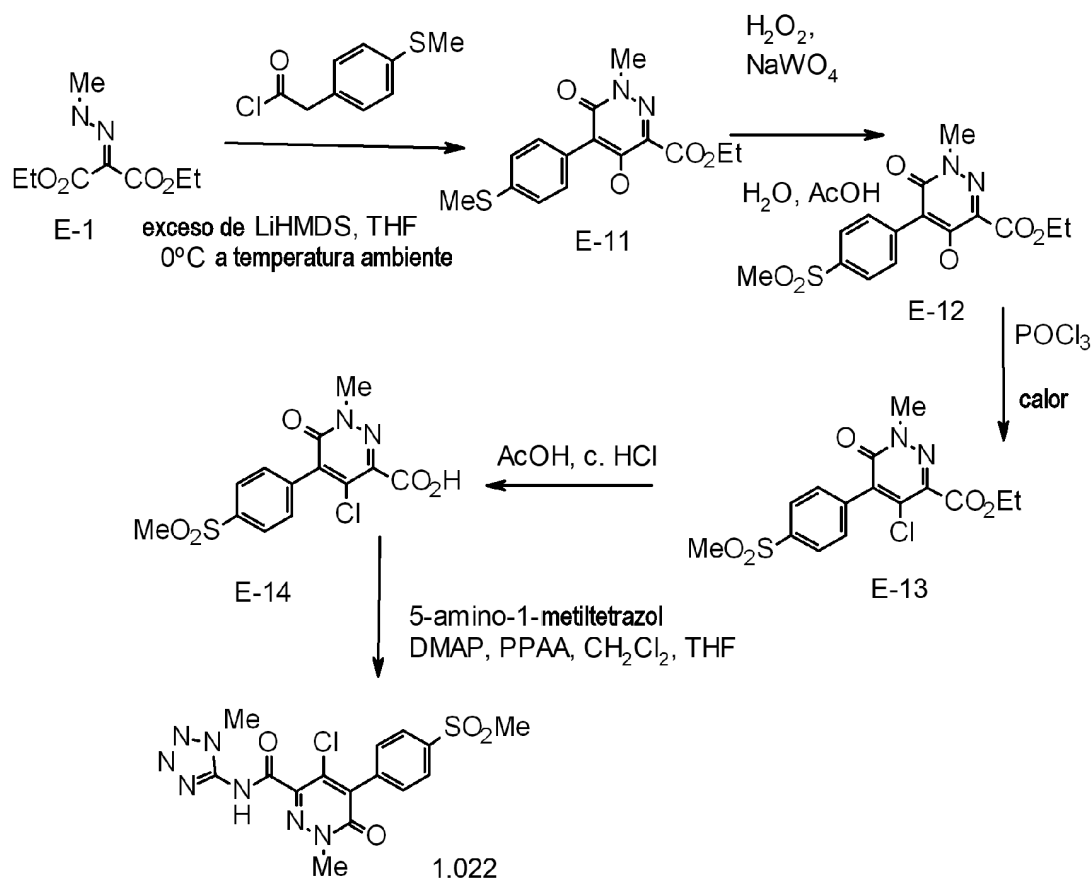
10

Etapa 1: Una solución agitada de compuesto 1.007 (141 mg, 0.497 mmol) en etóxido de sodio en etanol (2 mL) se calentó hasta 100°C en un horno de microondas durante 30 mins. Se agregó agua y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La fase acuosa se evaporó bajo presión reducida hasta proporcionar un sólido anaranjado-marrón, que se separó mediante cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con metanol 0-5% en diclorometano, posteriormente hasta 30% de metanol durante 35 mins) para proporcionar el compuesto del título (35 mg) como un sólido blanco.

15

¹Hnmr(CDCl₃): 1.47 (3H, t) 2.20 (3H, s), 3.90 (3H, s), 4.12-4.05 (5H, m),

Ejemplo preparativo 6: Preparación de compuesto 1.022



Etapa 1: Se agregó por goteo cloruro de oxalilo (0.84 mL, 9.6 mmol) a una solución agitada de ácido 4-metilsulfanilfenilacético (1.5 g, 8.2 mmol) en diclorometano (20 mL) que contenía una gota de dimetilformamida. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y posteriormente se evaporó bajo presión reducida para proporcionar cloruro de 4-metilsulfanilfenilacetilo bruto, que se utilizó sin purificación adicional. Se enfrió una solución agitada de compuesto **E-1** (4 mmol) en tetrahydrofurano (10 mL) en un baño de hielo y se trató por goteo con una solución de hexametil disilazida de litio (LHMDS; 1 mol/L en tetrahydrofurano/etilbenceno; 12 mmol) bajo una atmósfera de nitrógeno y la mezcla de reacción posteriormente se agitó con enfriamiento durante 30 minutos más. Posteriormente, se agregó por goteo una solución del cloruro de 4-metilsulfanilfenilacetilo bruto (preparado como se describe anteriormente) en tetrahydrofurano (10 mL) a 0 °C y la mezcla se agitó a esta temperatura durante 30 minutos más. Posteriormente, se dejó que la mezcla se calentase hasta temperatura ambiente y se continuó agitando durante la noche. La mezcla de reacción se vertió posteriormente en agua, se acidificó con ácido clorhídrico 2 M y se extrajo con diclorometano. El extracto de diclorometano se evaporó bajo presión reducida hasta proporcionar un aceite anaranjado viscoso, que se separó mediante cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con 0-50% de acetato de etilo/isohexano) para proporcionar compuesto **E-11** como un sólido amarillo (390 mg).

¹H nmr (CDCl₃): 1.48 (3H, t); 2.51 (3H, s); 3.92 (3H, s); 4.54 (2H, q); 7.31 (2H, d); 7.59 (2H, d); 10.87 (1H, s)

Etapa 2: Se trató por goteo una mezcla agitada de compuesto **E-11** (50 mg, 0.1561 mmol) y tungstato de sodio dihidratado en ácido acético (5 mL) con una solución de peróxido de hidrógeno (35% en agua; 0.02 mL) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. La reacción se inactivó con solución de metabisulfito sódico acuoso y se extrajo con acetato de etilo. Los extractos de acetato de etilo se evaporaron hasta sequedad bajo presión reducida (utilizando tolueno para eliminar el agua y el ácido acético) hasta proporcionar una goma amarilla. Esta se separó mediante cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con 0-60% de acetato de etilo/isohexano) para proporcionar compuesto **E-12** como una goma amarilla (31 mg).

¹Hnmr (CD₃OD): 1.44 (3H, t); 3.15 (3H, s); 3.87 (3H, s); 4.51 (2H, q); 7.82 (2H, d); 8.00 (2H, d)

Etapa 3: El compuesto **E-12** se convirtió en el compuesto **E-13** utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo preparativo 2, Etapa 2.

¹H nmr (CDCl₃/CD₃OD): 1.43 (3H, t); 3.12 (3H, s); 3.88 (3H, s); 4.45 (2H, q); 7.63 (2H, d); 8.06 (2H, d)

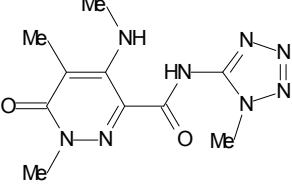
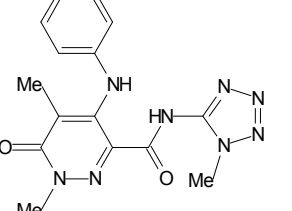
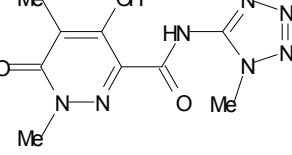
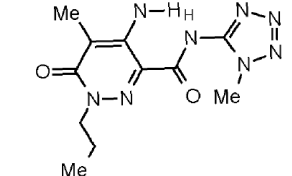
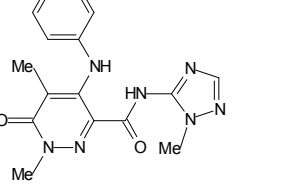
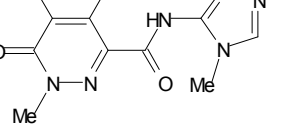
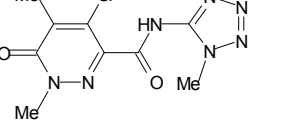
5 **Etapa 4:** Se trató una solución agitada de compuesto **E-13** (120 mg, 0.3236 mmol) en ácido acético (5 mL) con ácido clorhídrico c. (1.0 mL). La mezcla de reacción se calentó hasta 70 °C durante 6 horas, posteriormente se enfrió y se dejó reposar durante la noche. La mezcla se calentó de nuevo hasta 70 °C durante 7 horas, posteriormente se enfrió y se dejó reposar durante 3 días. La mezcla se evaporó hasta sequedad bajo presión reducida hasta proporcionar compuesto bruto **E-14** como un sólido. Este se utilizó en la etapa siguiente sin purificación adicional.

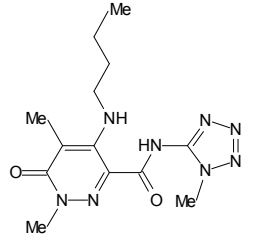
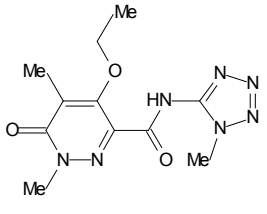
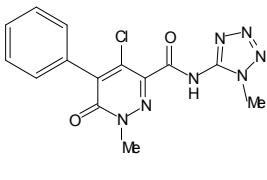
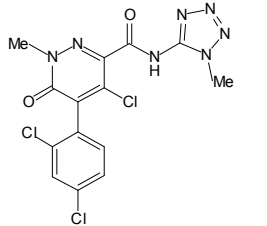
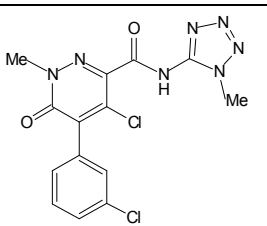
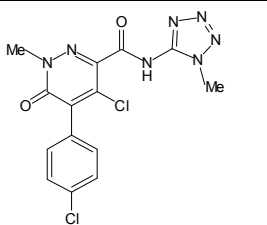
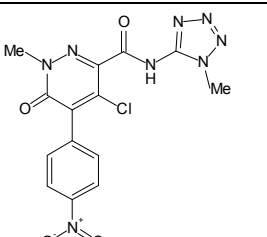
¹H nmr (CD₃OD): 3.18 (3H, s); 3.79 (3H, s); 7.68 (2H, d); 8.05 (2H, d)

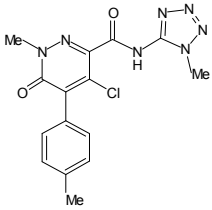
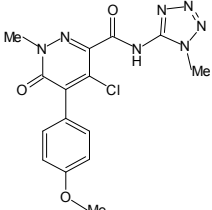
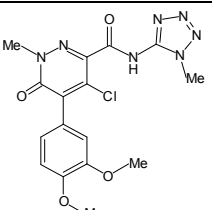
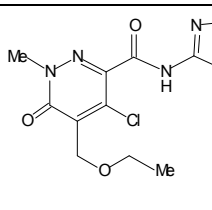
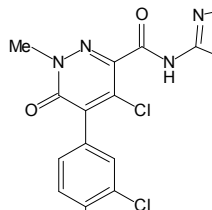
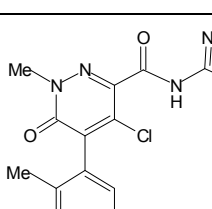
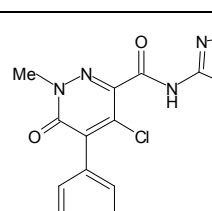
Etapa 5: El compuesto **E-14** se convirtió en el compuesto 1.022 utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo preparativo 2, Etapa 4.

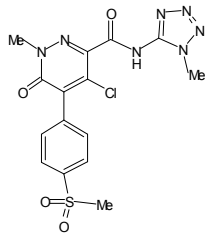
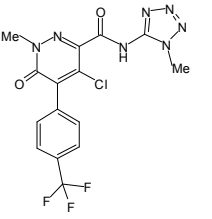
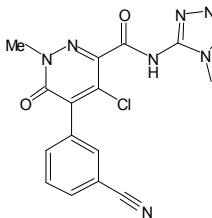
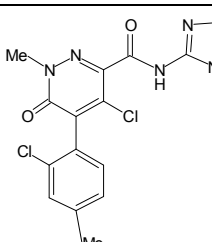
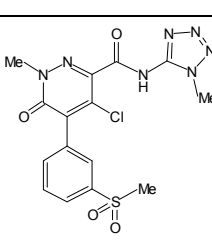
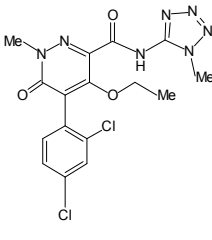
¹H nmr (CDCl₃): 3.11 (3H, s); 4.00 (3H, s); 4.12 (3H, s); 7.61 (2H, d); 8.08 (2H, s); 11.73 1H, br s)

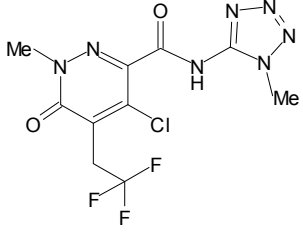
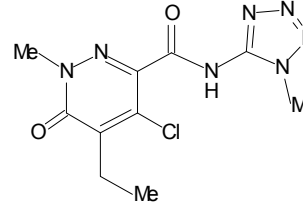
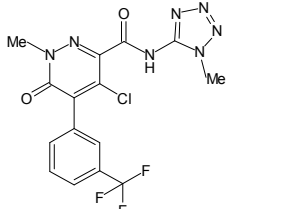
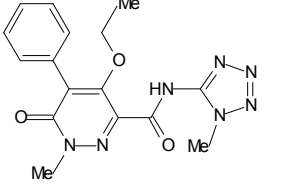
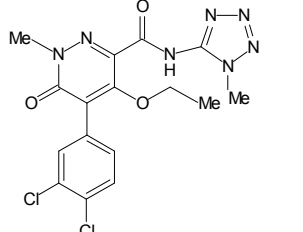
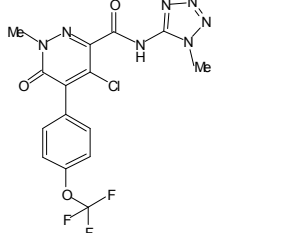
TABLA 1 – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

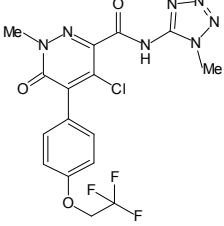
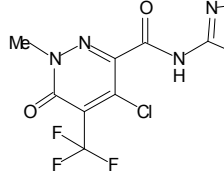
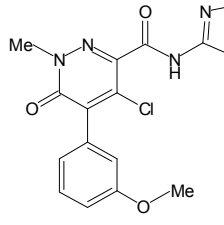
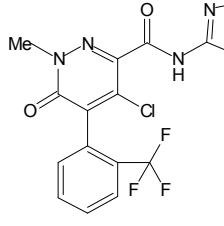
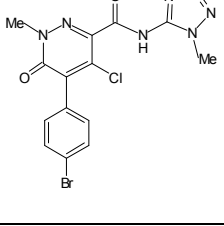
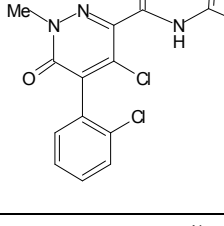
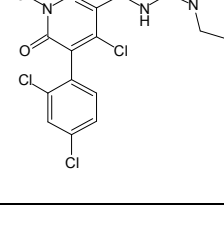
Número de compuesto	Estructura	1H-NMR
1.001		
1.002		
1.003		
1.004		
1.005		
1.006		
1.007		(CDCl ₃): 1.28-1.35 (6H, m); 3.38-3.40 (3H, d), 4.24-4.30 (4H, m); 11.31 (1H, br s)

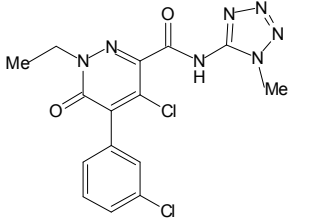
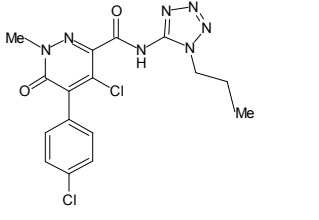
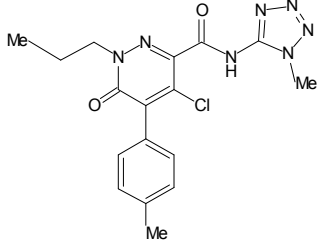
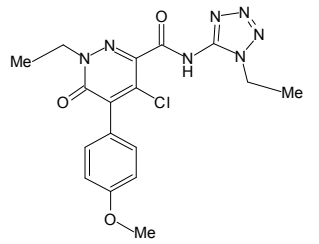
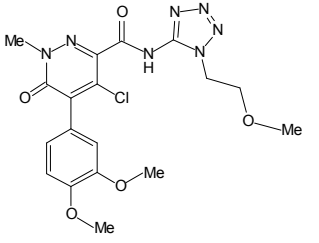
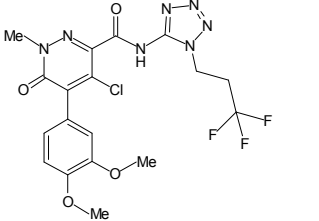
1.008		(CDCl ₃): 0.95 (3H, t); 1.35-1.346 (2H, m), 1.54-1.63 (2H + H ₂ O, m), 2.27 (3H, s), 3.46 (2H, q), 3.83 (3H, s), 4.07 (3H, s), 7.60 (1H, br t), 9.87 (1H, br s)
1.009		(CDCl ₃): 1.47 (3H, t) 2.20 (3H, s), 3.90 (3H, s), 4.12-4.05 (5H, m)
1.010		(d ₆ -DMSO): 3.79 (3H, s); 3.96 (3H, s); 7.54-7.38 (5H, m); 11.88 (1H, br s)
1.011		(d ₃ -MeCN): 3.88 (3H, s); 3.98 (3H, s); 7.31 (1H, d); 7.53 (1H, dd); 7.70 (1H, d); 9.70 (1H, br s)
1.012		(d ₃ -MeCN): 3.85 (3H, s); 3.98 (3H, s); 7.35 (1H, m); 7.41 (1H, s); 7.48-7.53 (2H, m)
1.013		(d ₃ -MeCN): 3.86 (3H, s); 3.99 (3H, s); 7.40 (2H, d), 7.56 (2H, d); 9.76 (1H, br s)
1.014		(d ₃ -MeCN): 3.88 (3H, s); 3.99 (3H, s); 7.65 (2H, d); 8.35 (2H, d); 9.80 (1H, br s)

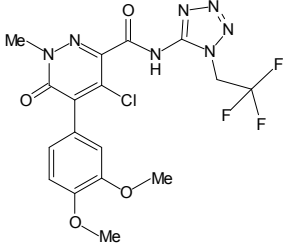
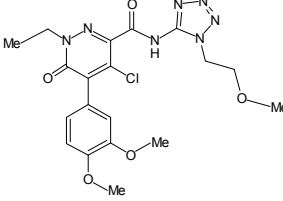
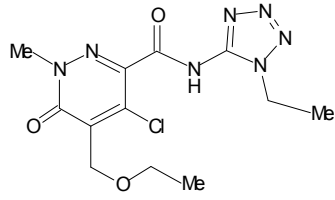
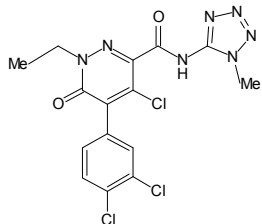
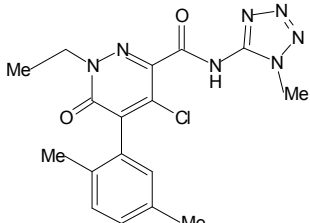
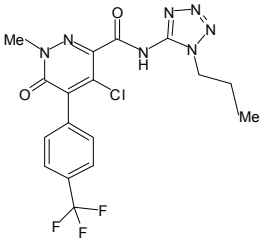
1.015		(d3-MeCN): 2.43 (3H, s); 3.85 (3H, s); 3.98 (3H, s); 7.27 - 7.32 (2H, m); 7.32 - 7.37 (2H, m); 9.77 (1H, br s)
1.016		(d3-MeCN): 3.84 (3H, s); 3.88 (3H, s); 3.98 (3H, s); 7.06 (2H, d); 7.39 (2H, d); 9.75 (1H, br s)
1.017		(CD3OD): 3.84 (3H, s); 3.88 (3H, s); 3.89 (3H, s); 4.04 (3H, s) 7.01-7.09 (3H, m)
1.018		
1.019		(d3-MeCN): 3.86 (3H, s); 3.98 (3H, s); 7.36 (1H, dd); 7.59 (1H, d); 7.69 (1H, d); 9.77 (1H, br s)
1.020		(CD3OD): 2.10 (3H, s); 2.33 (3H, s); 3.90 (3H, s); 4.04 (3H, s); 6.94 (1H, s); 7.17 (1H, br dd); 7.22 (1H, d)
1.021		

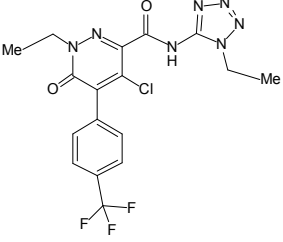
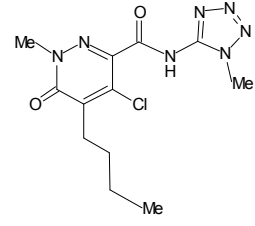
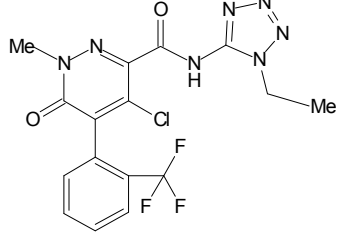
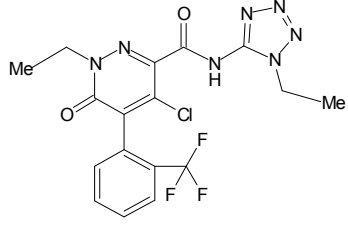
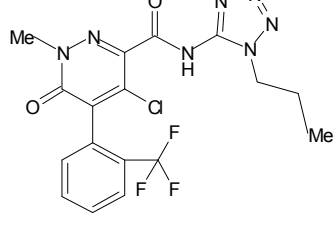
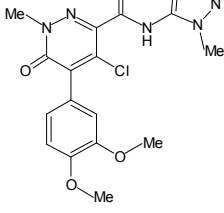
1.022		1H nmr (CDC13): 3.11 (3H, s); 4.00 (3H, s); 4.12 (3H, s); 7.61 (2H, d); 8.08 (2H, s); 11.73 (1H, br s)
1.023		(CDC13): 4.01 (3H, s), 4.13 (3H, s), 7.54 (2H, d), 7.77 (2H, d), 11.87 (1H, br s)
1.024		(d6-DMSO): 3.81(3H, s); 3.96 (3H, s); 7.74 (2H, dd); 7.92 (1H, s); 7.97 (1H, d); 11.91 (1H, br s)
1.025		(d6-DMSO): 2.37 (3H, s); 3.81 (3H, s); 3.96 (3H, s); 7.24-7.31 (2H, m); 7.46 (1H, s); 11.92 (1H, br s)
1.026		(d6-DMSO): 3.37 (3H, s); 3.80 (3H, s); 3.96 (3H, s); 7.80-7.82 (2H, m); 7.99 (1H, s); 8.04 (1H, d); 11.89 (1H, br s)
1.027		(d6-DMSO): 3.80 (3H, s); 3.94 (3H, s); 7.42 (1H, d); 7.59 (1H, dd); 7.82 (1H, d); 11.89 (1H, br s)

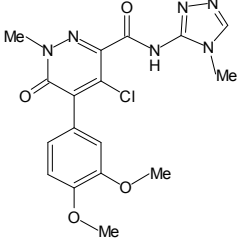
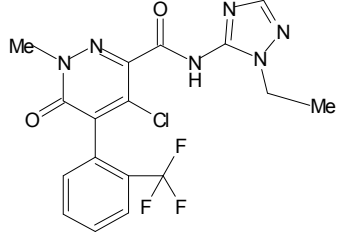
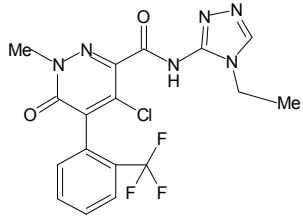
1.028		
1.029		(d6-DMSO): 1.09 (3H, t); 2.71 (2H, q); 3.75 (3H, s); 3.95 (3H, s); 11.81 (1H, br s)
1.030		(d3-MeCN): 3.89 (3H, s); 4.00 (3H, s); 7.65-7.77 (3H, m); 7.79-7.84 (1H, m); 9.70 (1H, br s)
1.031		(CDCl3): 1.14 (3H, t); 3.72 (2H, q); 3.95 (3H, s); 4.12 (3H, s); 7.39-7.49 (3H, m); 7.55 (2H, d); 10.9 (1H, br s)
1.032		(d3-MeCN): 1.10 (3H, t); 3.82 (2H, q); 3.85 (3H, s); 3.98 (3H, s); 7.48 (1H, dd); 7.64 (1H, d); 7.71 (1H, d); 9.68 (1H, br s)
1.033		(d6-DMSO): 3.80 (3H, s); 3.96 (3H, s); 7.51-7.58 (4H, m); 11.90 (1H, br s)

1.034		(d6-DMSO): 3.78 (3H, s); 3.96 (3H, s); 4.84 (2H, q); 7.17 (2H, d); 7.42 (2H, d); 11.88 (1H, br s)
1.035		
1.036		(d3-MeCN): 3.83 (3H, s); 3.85 (3H, s); 3.98 (3H, s); 6.73 - 6.98 (2H, m); 7.02 - 7.24 (1H, m) 7.44 (1H, t); 10.48 (1H, br s)
1.037		(CD3OD): 3.90 (3H, s); 4.04 (3H, s); 7.37 (1H, d); 7.70 (1H, t); 7.78 (1H, t), 7.87 (1H, d)
1.038		(d6-DMSO): 3.78 (3H, s); 3.96 (3H, s); 7.38 (2H, br m); 7.71 (2H, br m); 11.88 (1H, br s)
1.039		(d6-DMSO): inter alia 3.86 (3H, s); 3.99 (3H, s); 7.33 (1H, m); 7.40 (1H, m); 7.51 (1H, m); 7.64 (1H, d); 11.94 (1H, br s)
1.040		

1.041		
1.042		
1.043		
1.044		
1.045		
1.046		

1.047		
1.048		
1.049		
1.050		
1.051		
1.052		

1.053		
1.054		
1.055		
1.056		
1.057		
1.058		

1.059		
1.060		
1.061		

Ejemplos biológicos

Las semillas de una variedad de especies de prueba se sembraron en suelo estándar en macetas (*Lolium perenne* (LOLPE), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Ipomoea hederacea* (IPOHE)). Después del cultivo durante un día (antes del surgimiento) o después de 8 días de cultivo (después del surgimiento) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se rociaron con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en una solución de acetona/ agua (50:50) que contenía Tween 20 al 0.5% (monolaurato de sorbitán polioxietileno, Número de Registro CAS 9005-64-5). Los compuestos se aplican a 1000 g/h. Las plantas de prueba 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 por día. Después de 13 días de la pre- y post-surgimiento, la prueba se evaluó para determinar el porcentaje de daño causado a la planta. Las actividades biológicas se muestran en la siguiente tabla en una escala de cinco puntos (5 = 80-100%; 4 = 60-79%; 3=40-59%; 2=20-39%; 1=0-19%).

TABLA B1

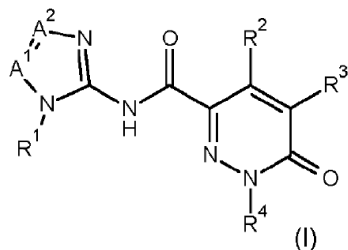
Compuesto	Después de la aplicación						Antes de la aplicación					
	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
1.007	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.008	1	5	5	1	1	2	1	2	4	1	1	2
1.009	4	5	5	5	5	5	3	5	5	3	4	5
1.010	4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	1
1.011	5	5	3	5	5	4	5	5	5	5	5	3
1.012	5	5	5	4	5	3	5	5	5	5	5	4
1.013	5	5	3	3	5	2	5	5	5	5	5	2

ES 2 670 695 T3

Compuesto	Después de la aplicación						Antes de la aplicación					
	LOL PE	SOL NI	AM ARE	SETF A	ECH CG	IPO HE	LOL PE	SOL NI	AM AR E	SET FA	ECH CG	IPO HE
1.014	4	5	5	4	4	3	5	4	4	5	5	3
1.015	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5	2
1.016	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	1
1.017	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.019	5	5	3	5	5	4	5	5	5	5	5	3
1.020	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.023	5	5	2	5	5	2	5	5	4	5	5	2
1.030	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	2
1.031	4	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5
1.032	4	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5	4
1.036	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	2
1.037	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



o su sal agrícolamente aceptable,

5 donde:

A^1 y A^2 se seleccionan independientemente de CH y N, donde A^1 y A^2 no son ambos CH;

R^1 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_{1-C_6} , haloalquilo C_{1-C_6} y alcoxi C_{1-C_6} alquilo C_{1-C_3} ;

R^2 se selecciona del grupo que consiste en halógeno, $-NHR^5$ y $-OR^6$;

10 R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C_{1-C_6} , haloalquilo C_{1-C_6} , alcoxi C_{1-C_6} alquilo C_{1-C_3} , bencilo y fenilo, donde el bencilo y el fenilo se encuentran opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-C_6} , ciano, nitro, haloalquilo C_{1-C_6} , alquilo C_{1-C_6} -S(O) p -, arilo-S(O) p -, alcoxi C_{1-C_6} y haloalcoxi C_{1-C_6} ;

R^4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_{1-C_6} , cicloalquilo C_{3-C_6} y haloalquilo C_{1-C_6} ;

15 R^5 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_{1-C_6} , haloalquilo C_{1-C_6} , alcoxi C_{1-C_6} alquilo C_{1-C_3} , bencilo y fenilo, donde los grupos bencilo y fenilo se encuentran opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-C_6} , ciano, nitro, haloalquilo C_{1-C_6} , alquilo C_{1-C_6} -S(O) p -, arilo-S(O) p -, alcoxi C_{1-C_6} y haloalcoxi C_{1-C_6} ;

R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-C_6} , haloalquilo C_{1-C_6} y alcoxi C_{1-C_6} alquilo C_{1-C_3} ; y

$p = 0, 1$ o 2 ;

20 2. Un compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde A^1 y A^2 son ambos N.

3. Un compuesto de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y propilo.

4. Un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R^2 se selecciona del grupo que consiste en hidroxilo y $-NHR^5$.

25 5. Un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde R^2 es cloro.

6. Un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R^3 es metilo.

7. Un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R^3 es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-C_6} , ciano, nitro, haloalquilo C_{1-C_6} , alquilo C_{1-C_6} -S(O) p -, arilo-S(O) p -, alcoxi C_{1-C_6} y haloalcoxi C_{1-C_6} ;

30 8. Un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R^4 es metilo.

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

10. Una composición herbicida de conformidad con la reivindicación 9, que comprende además al menos un pesticida adicional.

35 11. Una composición herbicida de conformidad con la reivindicación 10, donde el pesticida adicional es un herbicida o protector herbicida.

12. Un método para controlar malezas en un sitio que comprenden la aplicación al sitio de una cantidad para controlar malezas de una composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.
13. El uso de un compuesto de fórmula (I) como se define en la reivindicación 1, como un herbicida.