

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 299**

51 Int. Cl.:

C07D 401/04 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2014 PCT/EP2014/072818**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2014 E 14789816 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3060558**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

25.10.2013 GB 201318863

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

08.02.2019

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (50.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH y
SYNGENTA LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PHADTE, MANGALA;
SONAWANE, RAVINDRA;
HENNESSY, ALAN JOSEPH;
MORRIS, JAMES ALAN;
BOEHMER, JUTTA ELISABETH;
DESSON, TIMOTHY ROBERT y
GOODWIN-TINDALL, JAKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 699 299 T3

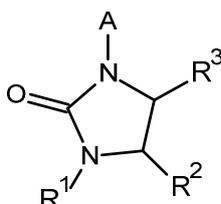
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 dihidrohidantoína sustituidos, a procesos para su preparación, a composiciones herbicidas que los comprenden y a su uso en el control de plantas o la inhibición del crecimiento de plantas.

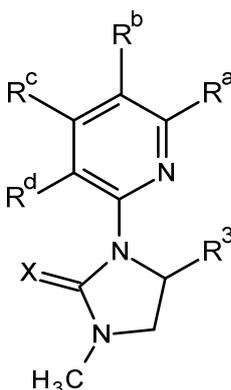
Dihidrohidantoínas herbicidas de fórmula



donde A es un anillo de piridina se muestran en la patente de Estados Unidos n.º 4 600 430. Compuestos similares donde A es un anillo de piridazina se muestran en la patente de Estados Unidos n.º 4 604 127.

10 Sumario de la invención

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



(I)

donde

15 X se selecciona de O y S;

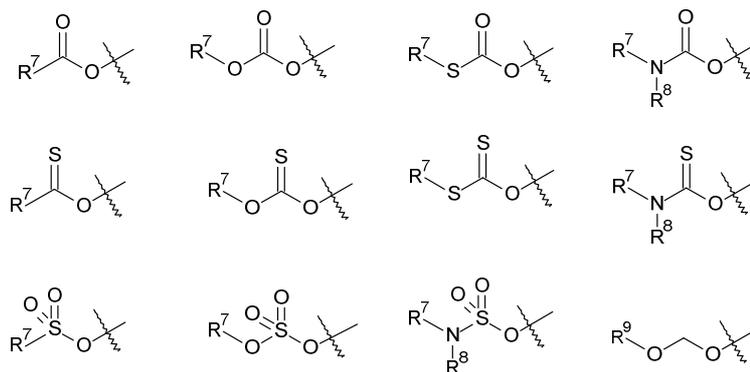
R^a se selecciona de hidrógeno y halógeno;

20 R^b se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenoiloxi C₂-C₄, alquinoiloxi C₂-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, un grupo R⁵R⁶N-, un grupo R⁵C(O)N(R⁶)-, un grupo R⁵S(O₂)N(R⁶)-, un grupo R⁵R⁶NSO₂-, un grupo R⁵R⁶NC(O)-, arilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, R⁵C(O)N(R⁶)-, R⁵R⁶NC(O)-, R⁵R⁶NSO₂-, R⁵S(O₂)N(R⁶)-, R⁵S(O)-, R⁵S(O₂)-, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃ y heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, R⁵C(O)NR⁶-, R⁵OC(O)-, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃ y un grupo heterociclilo.

R^c se selecciona de 1,1-difluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo y trifluorometilo.

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

R³ se selecciona de halógeno, hidroxilo, -NR¹⁴R¹⁵ o cualquiera de los siguientes grupos



5 R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , cianoalquilo C_1-C_6 , o R^5 y R^6 junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de 3-6 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de S, O y N y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno y alquilo C_1-C_6 ;

10 R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, de alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , un grupo heteroarilo monocíclico C_5-C_{10} que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente de N, O y S y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 y alcoxi C_1-C_3 y un grupo arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 y haloalcoxi C_1-C_3 ;

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

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

20 o un N-óxido o forma salina de los mismos.

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.

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

25 En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método de control de malas hierbas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar a dichas malas hierbas o al emplazamiento de dichas malas hierbas, o a dichas plantas de cultivo, un compuesto o una composición de la invención.

En un quinto aspecto, la descripción 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.

30 Descripción detallada

En realizaciones particularmente preferidas de la invención, los grupos preferidos para X, R^a , R^b , R^c , R^d y R^3 , en cualquier combinación de los mismos, son como se exponen a continuación.

Preferiblemente, X es O.

Preferiblemente, R^a es hidrógeno.

35 Preferiblemente, R^d es hidrógeno.

Preferiblemente, R^3 se selecciona de hidroxilo, halógeno, alquilcarbonilo C_1-C_6 , alcoxycarbonilo C_1-C_6 y ariloxycarbonilo, donde el grupo arilo puede estar sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente

de halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃. Incluso más preferiblemente, R³ se selecciona de hidroxilo o halógeno. Más preferiblemente, R³ es hidroxilo.

En una realización, X, R^a, R^d y R³ son como se describen anteriormente en cualquier combinación y R^b y R^c son como se describen a continuación en cualquier combinación.

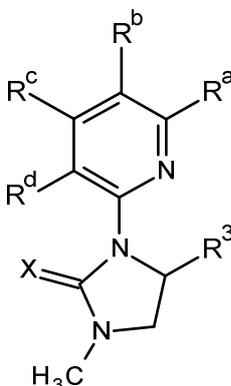
- 5 Preferiblemente, R^b se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi y arilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi. Más preferiblemente, R^b se selecciona de hidrógeno, halógeno, metilo, metoxi, metoximetilo, metoxietoxietilo, heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi. Incluso más preferiblemente, R^b se selecciona de hidrógeno, halógeno, metoxi, heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi o arilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi. Mucho más preferiblemente, R^b es hidrógeno.
- 10
- 15 R^c se selecciona de 1,1-difluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo y trifluorometilo.

Más preferiblemente, R^c es trifluorometilo.

En particular, la piridina sustituida puede ser 4-(1,1-difluoroetil)-pirid-2-ilo, 4-(1-fluoro-1-metiletil)-pirid-2-ilo o 4-(trifluorometil)-pirid-2-ilo.

- 20 En una realización adicional, X, R^a, R^d y R³ son como se describen anteriormente en cualquier combinación y R^b se selecciona de halógeno y alquilo C₁-C₄ y R^c es trifluorometilo.

En otra realización, la invención proporciona compuestos de fórmula (I)



(I)

donde

- 25 X es O o S;

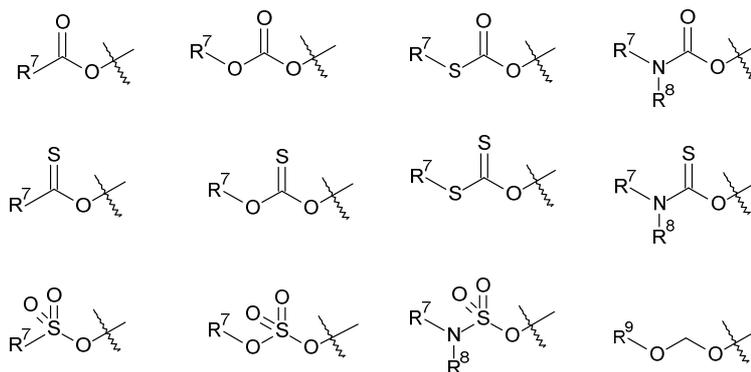
R^a se selecciona de hidrógeno y halógeno;

- 30 R^b se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, un grupo R⁵R⁶N-, un grupo R⁵C(O)N(R⁶)-, un grupo R⁵S(O₂)N(R⁶)-, un grupo R⁵R⁶NSO₂-, un grupo R⁵R⁶NC(O)-, arilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, R⁵C(O)N(R⁶)-, R⁵R⁶NC(O)-, R⁵R⁶NSO₂-, R⁵S(O₂)N(R⁶)-, R⁵S(O)-, R⁵S(O₂)-, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃ y heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃.

R^c se selecciona de 1,1-difluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo y trifluorometilo.

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

- 35 R³ se selecciona de halógeno, hidroxilo o cualquiera de los siguientes grupos



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

10 R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, de alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , un grupo heteroarilo monocíclico C_5-C_{10} que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente de N, O y S y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 y alcoxi C_1-C_3 y un grupo arilo C_6-C_{10} opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 y haloalcoxi C_1-C_3 ;

15 R^9 se selecciona de alquilo C_1-C_6 y bencilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de 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 un N-óxido o forma salina de los mismos.

En esta realización particular, los grupos preferidos para X, R^a , R^b , R^c , R^d y R^3 , en cualquier combinación de los mismos, son como se exponen a continuación.

Preferiblemente, X es O.

Preferiblemente, R^a es hidrógeno.

20 Preferiblemente, R^d es hidrógeno.

Preferiblemente, R^3 se selecciona de hidroxilo, halógeno, alquilcarbonilo C_1-C_6 , alcocarbonilo C_1-C_6 y ariloxicarbonilo, donde el grupo arilo puede estar sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 y haloalcoxi C_1-C_3 . Incluso más preferiblemente, R^3 se selecciona de hidroxilo o halógeno. Más preferiblemente, R^3 es hidroxilo.

25 En una realización de esta realización, X, R^a , R^d y R^3 son como se describen anteriormente en cualquier combinación y R^b y R^c son como se describen a continuación en cualquier combinación.

Preferiblemente, R^b se selecciona de hidrógeno, halógeno, metoxi, heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi o arilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi. Más preferiblemente, R^b es hidrógeno.

30 R^c se selecciona de 1,1-difluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo y trifluorometilo.

Más preferiblemente, R^c es trifluorometilo.

En particular, la piridina sustituida puede ser 4-(1,1-difluoroetil)-pirid-2-ilo, 4-(1-fluoro-1-metiletil)-pirid-2-ilo o 4-(trifluorometil)-pirid-2-ilo.

35 En otra realización adicional de esta realización, X, R^a , R^d y R^3 son como se describen anteriormente en cualquier combinación y R^b se selecciona de halógeno y alquilo C_1-C_4 y R^c es trifluorometilo.

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

5 Los compuestos de esta invención pueden contener uno o más centros asimétricos y, por tanto, pueden dar lugar a isómeros ópticos y diastereómeros. Aunque se muestran independientemente de la estereoquímica, la presente invención incluye todos estos isómeros ópticos y diastereómeros, así como los estereoisómeros R y S enantioméricamente puros, racémicos y resueltos, y otras mezclas de los estereoisómeros R y S y sales de los mismos aceptables desde el punto de vista agroquímico. Se reconoce que determinados isómeros ópticos, o
10 diastereómeros, pueden tener propiedades favorables sobre los otros. Por tanto, cuando se divulga y reivindica la invención, cuando se divulga una mezcla racémica, se contempla claramente que ambos isómeros ópticos, incluyendo diastereómeros sustancialmente libres de los otros, se divulgan y reivindican también.

Alquilo, como se usa en este documento, se refiere a una cadena de hidrocarburo alifático e incluye cadenas lineales y ramificadas, por ejemplo, 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.

15 Alqueno, como se usa en este documento, se refiere a una cadena de hidrocarburo alifático que tiene al menos un doble enlace, y preferiblemente un doble enlace, e incluye cadenas lineales y ramificadas, por ejemplo, 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.

20 Alquinilo, como se usa en este documento, se refiere a una cadena de hidrocarburo alifático que tiene al menos un triple enlace, y preferiblemente un triple enlace, e incluye cadenas lineales y ramificadas, por ejemplo, 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.

Cicloalquilo, como se usa en este documento, se refiere a un grupo de hidrocarburo cíclico, saturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo. Ejemplos de grupos cicloalquilo son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

25 Cianoalquilo, como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquilo sustituido con uno o más grupos ciano.

Hidroxialquilo, como se usa en este documento, se refiere al grupo -ROH, donde R es alquilo como se define en este documento.

30 Alcoxi, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OR, donde R es alquilo como se define 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.

Alqueniloxi, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OR, donde R es alqueno como se define anteriormente. Ejemplos de grupos alqueniloxi son eteniloxi, propeniloxi, isopropeniloxi, but-1-eniloxi, but-2-eniloxi, but-3-eniloxi, 2-metilpropeniloxi, etc.

35 Alquiniloxi, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OR, donde R es alquinilo como se define anteriormente. Ejemplos de grupos alquiniloxi son etiniloxi, propiniloxi, but-1-iniloxi, but-2-iniloxi y but-3-iniloxi.

Alqueniloxialquilo se refiere al grupo -ROR', donde R es alquilo como se define anteriormente y R' es alqueno como se define anteriormente.

Alcoxialquilo, como se usa en este documento, se refiere a un grupo R, sustituido en cualquier posición con uno o más grupos -OR, donde cada R es, independientemente, alquilo como se define en este documento.

40 Alcoxialcoxi, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OROR, donde cada R es, independientemente, un grupo alquilo como se define anteriormente.

Alcoxialcoxialquilo, como se usa en este documento, se refiere al grupo -ROROR, donde cada R es, independientemente, alquilo como se define en este documento.

Halógeno, haluro y halo se refieren a yodo, bromo, cloro y flúor.

45 Haloalquilo, como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquilo como se define anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno se ha remplazado con un átomo de halógeno como se define anteriormente. Los ejemplos de grupos haloalquilo incluyen clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo y trifluorometilo. Los grupos haloalquilo preferidos son grupos fluoroalquilo (es decir, grupos haloalquilo que contienen flúor como único halógeno). Grupos haloalquilo más preferidos son grupos perfluoroalquilo, es decir, grupos alquilo
50 donde todos los átomos de hidrógeno están remplazados con átomos de flúor.

- Haloalcoxi, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquilo como se define anteriormente.
- 5 Alcoxihaloalquilo, como se usa en este documento, se refiere al grupo R, sustituido en cualquier posición con uno o más grupos -OR', donde R es haloalquilo como se define en este documento y R' es alquilo como se define en este documento.
- Alquiltio, como se usa en este documento, se refiere al grupo -SR, donde R es un grupo alquilo como se define anteriormente. Los grupos alquiltio incluyen, aunque sin limitación, metiltio, etiltio, propiltio, *terc*-butiltio y similares.
- Alquilsulfinilo, como se usa en este documento, se refiere al grupos -S(O)R, donde R es un grupo alquilo como se define anteriormente.
- 10 Alquilsulfonilo, como se usa en este documento, se refiere al grupo -S(O)₂R, donde R es un grupo alquilo como se define anteriormente.
- Alquilcarboniloxi, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OC(O)R, donde R es un grupo alquilo como se define en este documento.
- 15 Alcoxicarboniloxi, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OC(O)OR, donde R es un grupo alquilo como se define anteriormente. Ejemplos de grupos alcoxicarboniloxi son metoxicarboniloxi, etoxicarboniloxi, propoxicarboniloxi, but-1-oxicarboniloxi, but-2-oxicarboniloxi y but-3-oxicarboniloxi.
- Hidroxi o hidroxilo, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OH.
- Nitro, como se usa en este documento, se refiere al grupo -NO₂.
- Ciano, como se usa en este documento, se refiere al grupo -CN.
- 20 Arilo, como se usa en este documento, se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado de 6 a 10 átomos de carbono que tiene un único anillo (por ejemplo, fenilo) o múltiples anillos condensados (fusionados), al menos uno de los cuales es aromático (por ejemplo, indanilo, naftilo). Los grupos arilo preferidos incluyen fenilo, naftilo y similares. Más preferiblemente, un grupo arilo es un grupo fenilo.
- 25 Ariloxicarboniloxi, como se usa en este documento, se refiere al grupo -OC(O)O-arilo, donde arilo es como se define anteriormente.
- Bencilo, como se usa en este documento, se refiere al grupo -CH₂C₆H₅.
- 30 Heteroarilo, como se usa en este documento, se refiere a un sistema cíclico que contiene de 5 a 10 átomos en el anillo, de 1 a 4 heteroátomos en el anillo y que consiste en un único anillo aromático o en dos o más anillos condensados, al menos uno de los cuales es aromático. Preferiblemente, los anillos individuales contendrán hasta tres y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que preferiblemente se elegirán independientemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de dichos grupos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Ejemplos de grupos bicíclicos son benzotiofenilo, bencimidazolilo, benzotiadiazolilo, quinolinilo, cinolinilo, quinoxalinilo y pirazolo[1,5-a]pirimidinilo.
- 35 Heterociclilo, como se usa en este documento, se refiere a un sistema cíclico no aromático que contiene de 3 a 10 átomos en el anillo, al menos un heteroátomo en el anillo y que consiste en un único anillo o en dos o más anillos condensados. Preferiblemente, los anillos individuales contendrán hasta tres y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que preferiblemente se elegirán de nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de dichos grupos incluyen pirrolidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, piperidilo, piperazinilo, quinuclidinilo, morfolinilo, junto con análogos insaturados o parcialmente insaturados tales como 4,5,6,7-tetrahidro-benzotiofenilo, cromen-4-onilo, 9H-fluorenilo, 3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-dioxepinilo, 2,3-dihidro-benzofuranilo, piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidro-isoxazolilo, tetrahidrofuranóilo y morfolinilo.
- 40 "Anillo saturado", como se usa en este documento, se refiere a un sistema cíclico en que los átomos en el anillo están unidos por enlaces sencillos.
- 45 "Anillo parcialmente insaturado", como se usa en este documento, se refiere a un sistema cíclico en que al menos dos átomos en el anillo están unidos por un doble enlace. Los sistemas cíclicos parcialmente insaturados no incluyen anillos aromáticos.
- "Opcionalmente sustituido", como se usa en este documento, significa que el grupo al que se hace referencia puede estar sustituido en una o más posiciones con uno cualquiera o cualquier combinación de los radicales enumerados

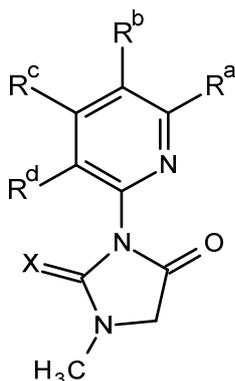
después de ello. Para la mayoría de grupos, uno o más átomos de hidrógeno están remplazados con los radicales enumerados después de ello. Para los grupos halogenados, por ejemplo, los grupos haloalquilo, uno o más átomos de halógeno están remplazados por los radicales enumerados después de ello.

5 Las sales adecuadas incluyen aquellas derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos y aquellas derivadas de amoniaco y aminas. Los cationes preferidos incluyen sodio, potasio, magnesio, y cationes 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 de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 e hidroxialquilo C_1-C_6 . Las sales de los compuestos de fórmula I pueden prepararse por tratamiento de compuestos de fórmula I con un hidróxido de metal, tal como hidróxido de sodio, o una amina, tal como amoniaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalilamina, 2-butoxiethylamina, morfolina, ciclododecilamina o bencilamina. Las sales de amina a menudo son formas preferidas de los compuestos de fórmula I porque son hidrosolubles y se prestan a la preparación de composiciones herbicidas de base acuosa deseables.

15 Las sales aceptables pueden formarse 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, alcanforsulfónico y ácidos aceptables igualmente conocidos cuando un compuesto de esta invención contiene un resto básico.

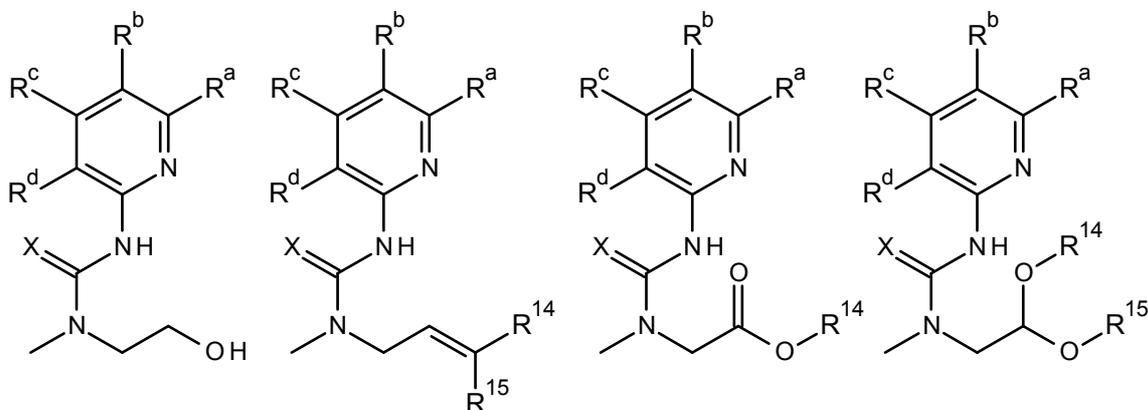
En otro aspecto, la presente invención proporciona intermediarios útiles en la preparación de compuestos de la invención.

20 En una realización, se proporcionan intermediarios de fórmula (III), donde X, R^a , R^b , R^c y R^d son como se definen anteriormente.



(III)

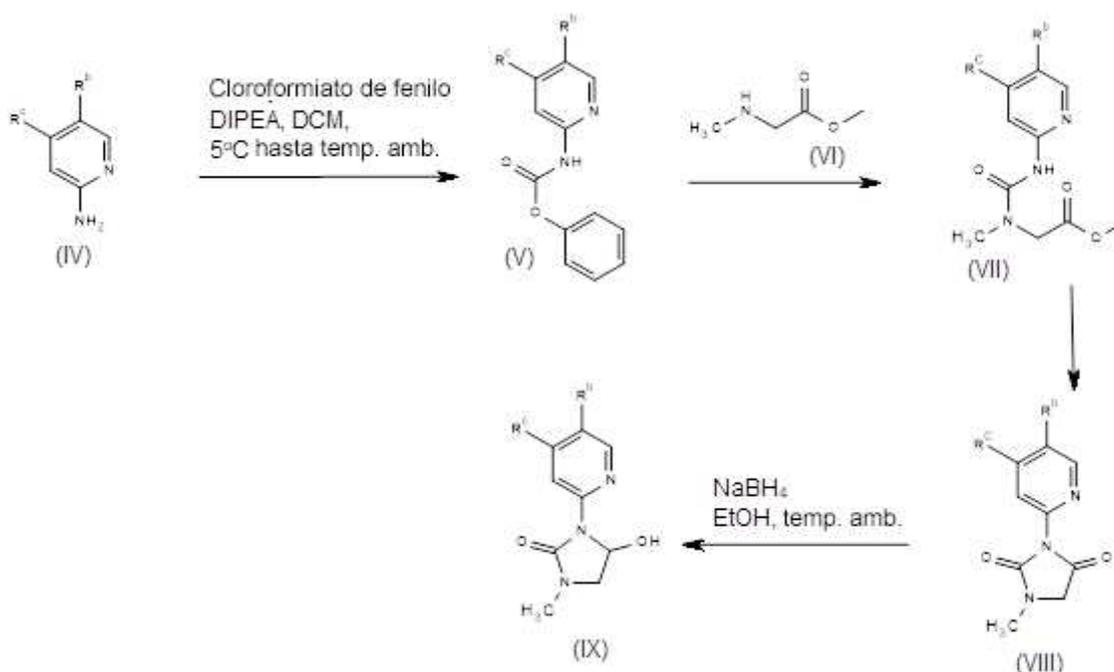
25 En otra realización, se proporcionan intermediarios mostrados a continuación, donde R^{14} , R^{15} , R^a , R^b , R^c y R^d son como se definen anteriormente.



30 Los compuestos de la invención pueden prepararse por técnicas conocidas para los expertos en la materia de química orgánica. A continuación se describen métodos generales para la producción de compuestos de fórmula (I). Salvo que se indique otra cosa en el texto, los sustituyentes X, R^3 , R^a , R^b , R^c y R^d son como se definen anteriormente en este documento. Los materiales de partida usados para la preparación de los compuestos de la

invención pueden adquirirse de proveedores comerciales habituales o pueden prepararse por métodos conocidos. Los materiales de partida, así como los intermedios, pueden purificarse antes de su uso en la siguiente etapa mediante metodologías de vanguardia tales como cromatografía, cristalización, destilación y filtración.

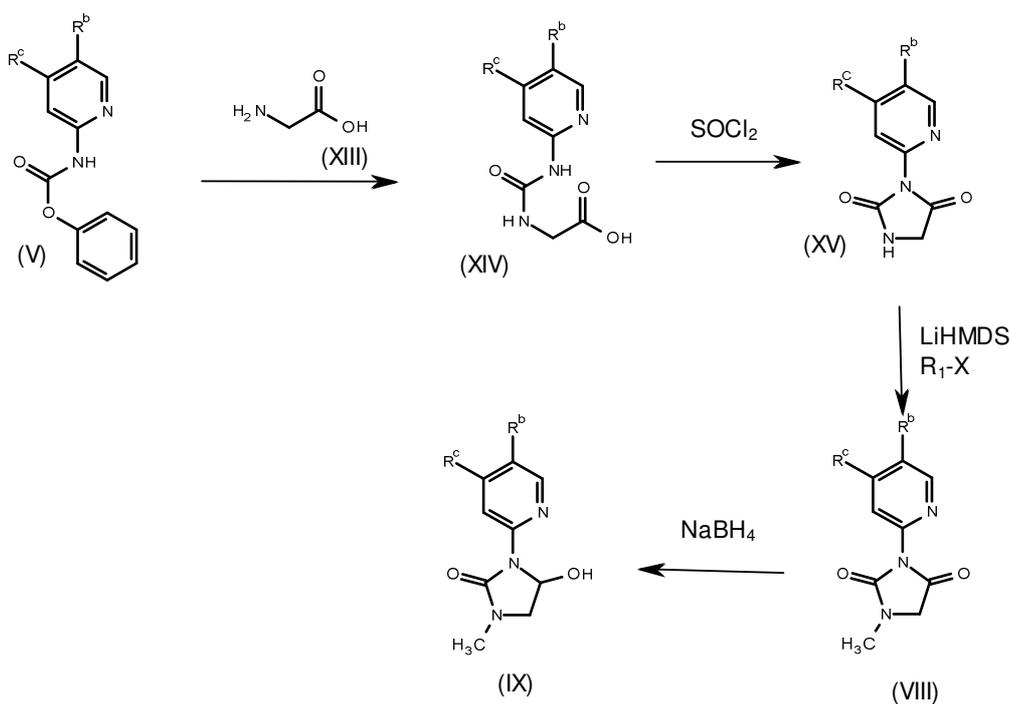
- 5 Por ejemplo, los compuestos de fórmula (IX) pueden prepararse por reacción de aminopiridina (IV) con fenilcloroformiato para dar el producto de carbamato (V). La posterior reacción con un aminoéster apropiadamente sustituido (VI) da compuestos de tipo (VII) y la ciclación posterior da compuestos de tipo (VIII) y la reducción con, por ejemplo, borohidruro de sodio da compuestos de tipo (IX). El aminoéster de metilo (VI) también puede remplazarse por otros aminoésteres o aminoácidos. El cloroformiato de fenilo puede remplazarse por otros grupos activadores tales como fosgeno o cloroformiato de para-nitrofenilo. La ciclación en (VIII) puede producirse *in situ* o puede requerir calentamiento para los ácidos carboxílicos o los ésteres o el tratamiento con un reactivo tal como cloruro de tionilo para los ácidos carboxílicos. Los compuestos de tipo (VII) pueden convertirse en compuestos de tipo (IX) directamente por tratamiento con un reactivo reductor tal como DIBAL-H o NaBH₄. Los ésteres de tipo (VII) también pueden reducirse en sus correspondientes alcoholes primarios y después dichos alcoholes pueden reoxidarse en compuestos de tipo (IX) con oxidantes tales como peryodinano de Dess-Martin.
- 10



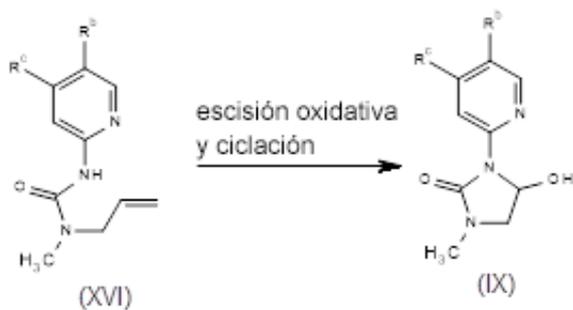
Como alternativa, los compuestos de fórmula (IX) pueden prepararse por reacción catalizada con paladio de cloropiridina (X) con urea (XI) para dar (XII) (para una referencia a la reacción remitida véase el documento WO 2006048249, ejemplo 3.1) y después la ciclación posterior da compuestos de tipo (IX).



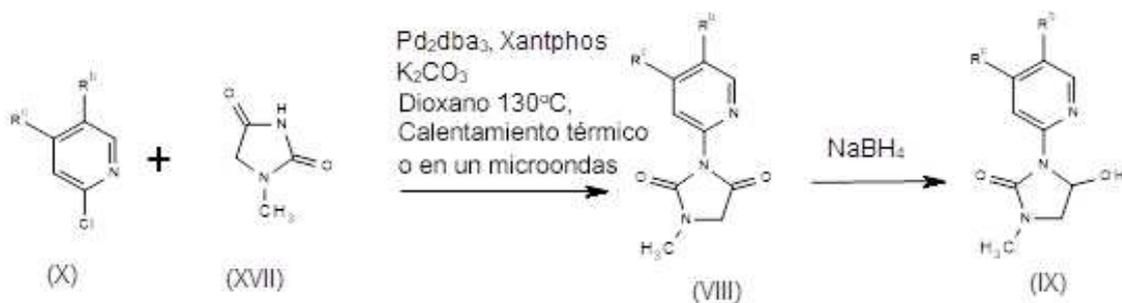
- Como alternativa, los compuestos de fórmula (V) pueden hacerse reaccionar con compuestos de fórmula (XIII) para dar productos de tipo (XIV). La ciclación con un reactivo adecuado tal como cloruro de tionilo da compuestos de fórmula (XV), que pueden alquilarse con una base adecuada tal como LiHMDS y un agente de alquilación adecuado tal como yoduro de metilo para dar el compuesto (VIII). La reducción como anteriormente da compuestos de tipo (IX).



Como alternativa, la escisión oxidativa (usando ozonólisis u $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ o condiciones similares) de un compuesto de vinilo apropiado tal como (XVI) o derivados del mismo y la ciclación da los productos deseados de tipo (IX).



- 5 Como alternativa, los compuestos de tipo (XVII) pueden acoplarse con compuestos de tipo (X) en condiciones catalizadas con paladio para dar compuestos de tipo (VIII) y después la reducción convencional con NaBH_4 , por ejemplo, da productos de tipo (IX).



- 10 Las amino- y cloropiridinas, cuando no están disponibles en el mercado, pueden prepararse mediante rutas de la bibliografía tales como a continuación y como se detalla en *J. March, Advanced Organic Chemistry, 4.ª ed. Wiley, Nueva York, 1992*.

ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, diatomita, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita de calcio, cáscaras de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras de nuez molidas, lignina y sustancias similares, como se describe, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) y (d).

5 Puede usarse de forma ventajosa un gran número de sustancias tensioactivas tanto en las formulaciones sólidas como en las líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un vehículo antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas y pueden usarse como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión o con otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquilsulfatos tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarylsulfonatos tales como dodecylbencenosulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilenol/alquilfenol tales como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de óxido de alquilenol-alcohol tales como etoxilato de alcohol tridecílico; jabones tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato tales como di(2-
10 etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias tales como cloruro de lauriltrimetilamonio, ésteres de polietilenglicol y ácidos grasos tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y dialquilsulfato; y también otras sustancias descritas, por ejemplo, en "McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1981.

20 Aduvantes adicionales que pueden usarse habitualmente en formulaciones plaguicidas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, tintes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes ligeros, auxiliares de mezcla, desespumantes, agentes de formación de complejos, sustancias neutralizantes o modificadoras del pH y tampones, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, potenciadores de la captación, micronutrientes, plastificantes, emolientes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas y también fertilizantes líquidos y sólidos.

25 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir adicionalmente un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y derivados oleosos. La cantidad de aditivo oleoso en la composición de acuerdo con la invención es generalmente de un 0,01 a un 10 %, basada en la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir a un tanque de pulverización con la concentración deseada después de haber preparado una mezcla de pulverización.
30 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, los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de vacuno. 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.
35 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. Esos 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 preferido de éster metílico de ácido graso es Emery® 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Esos y otros derivados oleosos también se encuentran en el Compendium of Herbicide Adjuvants, 5.ª edición, Universidad del Sur de Illinois, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos oleosos puede mejorarse adicionalmente mediante combinación con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos. Se enumeran ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados en las páginas 7 y 8 del documento WO 97/34485. Las sustancias tensioactivas preferidas son tensioactivos aniónicos del tipo dodecylbencilsulfonato, especialmente sus sales de calcio, y también tensioactivos no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Se prefieren especialmente los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados con un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensioactivos disponibles en el mercado son los tipos Genapol (Clariant AG). También se prefieren tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados con óxido de polialquilo, que están disponibles en el mercado, por ejemplo, como
50 Silwet L-77®, y también tensioactivos perfluorados. La concentración de las sustancias tensioactivas en relación al aditivo total generalmente es de un 1 a un 30 % en peso. Ejemplos de aditivos oleosos que consisten en mezclas de aceite o aceites minerales o derivados de los mismos con tensioactivos son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) o ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).

55 Si se desea, también es posible que las sustancias tensioactivas mencionadas se usen en las formulaciones en sí mismas, es decir, sin aditivos oleosos.

Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo oleoso/tensioactivo puede contribuir a una potenciación adicional de su acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) o Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede ser de un 10 a un 80 % en peso del peso total. Se describen aditivos oleosos que están presentes en mezcla con disolventes, por ejemplo, en el

documento US-A-4 834 908. Un aditivo oleoso disponible en el mercado divulgado en el mismo se conoce por el nombre MERGE® (BASF Corporation). Otro aditivo oleoso que se prefiere de acuerdo con la invención es SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

- 5 Además de los aditivos oleosos enumerados anteriormente, con el fin de potenciar la acción de las composiciones de acuerdo con la invención también es posible añadir formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo, Agrimax®) a la mezcla de pulverización. También pueden usarse redes sintéticas, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, Bond®, Courier® o Emerald®). También es posible añadir soluciones que contienen ácido propiónico, por ejemplo, Eurogkem Pen-e-trate®, a la mezcla de pulverización como agente potenciador de la acción.
- 10 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 incluye preferiblemente de un 0 a un 25 % en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales se formularán preferiblemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.
- 15 Las tasas 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 (antes o después de la germinación; riego superficial de las semillas; aplicación al surco de las semillas; aplicación a tierra no labrada, etc.), la planta de cultivo, la mala hierba o grama a controlar, las condiciones climáticas predominantes, y otros factores regidos por el método de aplicación, el momento de la aplicación y el cultivo diana. Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se aplican generalmente a una tasa de 10 a 2000 g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.
- 20 Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones (% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo:	de un 1 a un 95 %, preferiblemente de un 60 a un 90 %
agente tensioactivo:	de un 1 a un 30 %, preferiblemente de un 5 a un 20 %
vehículo líquido:	de un 1 a un 80 %, preferiblemente de un 1 a un 35 %

Polvos:

ingrediente activo:	de un 0,1 a un 10 %, preferiblemente de un 0,1 a un 5 %
vehículo sólido:	de un 99,9 a un 90 %, preferiblemente de un 99,9 a un 99 %

Concentrados en suspensión:

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

Polvos humectables:

ingrediente activo:	de un 0,5 a un 90 %, preferiblemente de un 1 a un 80 %
agente tensioactivo:	de un 0,5 a un 20 %, preferiblemente de un 1 a un 15 %
vehículo sólido:	de un 5 a un 95 %, preferiblemente de un 15 a un 90 %

25 Gránulos:

ingrediente activo:	de un 0,1 a un 30 %, preferiblemente de un 0,1 a un 15 %
vehículo sólido:	de un 99,5 a un 70 %, preferiblemente de un 97 a un 85 %

Los siguientes ejemplos ilustran la invención adicionalmente pero sin limitarla.

Ejemplos de formulación para herbicidas de fórmula (I) (% = % en peso)

<u>F1 Concentrados emulsionables</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5 %	10 %	25 %	50 %
dodecilsulfonato de calcio	6 %	8 %	6 %	8 %
éter de aceite de ricino poliglicólico (36 moles de óxido de etileno)	4 %	-	4 %	4 %
éter de octilfenol poliglicólico (7-8 moles de óxido de etileno)	-	4 %	-	2 %
NMP	-	-	10 %	20 %
mezcla de hidrocarburos arom. C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %

Pueden obtenerse emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de dichos concentrados por dilución con agua.

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

5

Las soluciones son adecuadas para su uso en forma de microgotas.

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

El ingrediente activo se mezcla minuciosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele minuciosamente en un molino adecuado, produciendo polvos humectables que pueden diluirse con agua para dar suspensiones de cualquier concentración deseada.

<u>F4 Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1 %	5 %	15 %
ácido silícico muy disperso	0,9 %	2 %	2 %
vehículo inorgánico (diámetro 0,1 - 1 mm), por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂	99,0 %	93 %	83 %

10

El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno y se aplica al vehículo por pulverización, y el disolvente entonces se retira por evaporación al vacío.

<u>F5 Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1 %	5 %	15 %
polietilenglicol PM 200	1,0 %	2 %	3 %
ácido silícico muy disperso	0,9 %	1 %	2 %
vehículo inorgánico (diámetro 0,1 - 1 mm), por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂	98,0 %	92 %	80 %

15 El ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, al vehículo humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos que no generan polvo.

<u>F6 Gránulos extrudidos</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente 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 ingrediente activo se mezcla y se muele con los adyuvantes y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extruye y después se seca en una corriente de aire.

<u>F7 Polvos espolvoreables:</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1 %	1 %	5 %
talco	39,9 %	49 %	35 %
caolín	60,0 %	50 %	60 %

Los polvos finos listos para su uso se obtienen mezclando el ingrediente activo con los vehículos y moliendo la mezcla en un molino adecuado.

<u>F8 Concentrados en suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	3 %	10 %	25 %	50 %
etilenglicol	5 %	5 %	5 %	5 %
éter de 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 %

- 5 El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes, dando un concentrado de suspensión a partir del cual pueden obtenerse suspensiones de cualquier concentración deseada por dilución con agua.

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

- 10 La invención también proporciona un método de inhibición del crecimiento de las plantas que comprende aplicar a las plantas o al emplazamiento de las mismas una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I).

La invención también proporciona un método de control de malas hierbas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar a dichas malas hierbas o al emplazamiento de dichas malas hierbas, 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 de control selectivo de gramas y/o malas hierbas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar a las plantas útiles o al emplazamiento de las mismas o al área de cultivo una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de fórmula (I).

- 20 El término "herbicida", como se usa en este documento, significa un compuesto que controla o modifica el crecimiento de las plantas. La expresión "cantidad eficaz como herbicida" significa la cantidad de dicho compuesto o combinación de dichos compuestos que puede 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: muerte, retardo, quemadura foliar, albinismo, enanismo y similares. El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluyendo semillas, plántulas, pimpollos, raíces, tubérculos, tallos, pedúnculos, follaje y frutos.
- 25 El término "emplazamiento" pretende incluir suelo, semillas y plántulas, así como vegetación establecida e incluye no solamente áreas donde ya están creciendo las malas hierbas, sino también áreas donde aún tienen que germinar las malas hierbas, y también a áreas en cultivo con respecto a cultivos de plantas útiles. "Las áreas en cultivo" incluyen terrenos en que ya están creciendo las plantas de cultivo y terrenos destinados para el cultivo de dichas plantas de cultivo. La expresión "malas hierbas", como se usa en este documento, significa cualquier planta indeseada y, por tanto, incluye no solamente malas hierbas importantes desde el punto de vista agronómico como se describe a
- 30 continuación, sino también plantas de cultivo voluntarias.

Los compuestos de la invención pueden aplicarse antes o después de la siembra de los cultivos, antes de la germinación de las malas hierbas (aplicación previa a la germinación) o después de la germinación de las malas hierbas (aplicación posterior a la germinación), y son particularmente eficaces cuando se aplican a las malas hierbas después de la germinación.

- 5 Los cultivos de plantas útiles en los que puede usarse la composición de acuerdo con la invención incluyen, aunque sin limitación, cultivos perennes, tales como frutales cítricos, vides, frutos secos, palma aceitera, olivas, frutales de pomos, frutales de drupas y caucho, y cultivos de labrado anual, tales como cereales, por ejemplo, cebada y trigo, algodón, colza oleaginosa, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar, girasoles, ornamentales, pasto varilla, césped y hortalizas, especialmente cereales, maíz y soja.
- 10 Las gramas y malas hierbas a controlar pueden ser 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*, y también especies dicotiledóneas, por ejemplo, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Euphorbia*, *Galium*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Nasturtium*, *Polygonum*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* y *Xanthium*.
- 15 En todos los aspectos de la invención, en una realización particular, las malas hierbas, por ejemplo, las que se tienen que controlar y/o inhibir su crecimiento pueden ser malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas, que son tolerantes o resistentes a uno o más herbicidas, por ejemplo, herbicidas inhibidores de HPPD tales como mesotriona, herbicidas inhibidores de PSII tales como atrazina o inhibidores de EPSPS tales como glifosato. Dichas malas hierbas incluyen, aunque sin limitación, biotipos de *Amaranthus* resistentes.
- 20 Debe entenderse que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, 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 se ha modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano (canola) Clearfield®. Los ejemplos de cultivos que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, disponibles en el mercado con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®, respectivamente.
- 25 También debe entenderse que los cultivos son aquellos que se han modificado para que sean resistentes a insectos nocivos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, el maíz Bt (resistente al barrenador de maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína producida de manera natural por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas que pueden sintetizar dichas toxinas, se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican resistencia a un insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas y el material seminal de los mismos pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación por insectos (eventos transgénicos "acumulados"). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerantes a glifosato.
- 30 También debe entenderse que los cultivos son aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética y que contienen los denominados rasgos productivos (por ejemplo, mejor estabilidad en almacenamiento, mayor valor nutritivo y mejor sabor).
- 35 Puede usarse cualquier método de aplicación a las malas hierbas/cultivo de plantas útiles, o emplazamiento de las mismas, que se usa de forma rutinaria en agricultura, por ejemplo, aplicación por pulverización o método de difusión típicamente después de dilución adecuada de un compuesto de fórmula (I) (esté formulado dicho compuesto y/o en combinación con uno o más ingredientes activos adicionales y/o protectores, como se describe en este documento).
- 40 Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también pueden usarse en combinación con otros ingredientes activos, por ejemplo, otros herbicidas, y/o insecticidas, y/o acaricidas, y/o nematocidas, y/o molusquicidas, y/o fungicidas, y/o reguladores del crecimiento vegetal. Dichas mezclas, y el uso de dichas mezclas para controlar las malas hierbas y/o el crecimiento vegetal indeseado, forman más aspectos adicionales de la invención. Para evitar dudas, las mezclas de la invención también incluyen mezclas de dos o más compuestos de fórmula (I) diferentes. 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).
- 45 Cuando un compuesto de fórmula (I) se combina con al menos un herbicida adicional, se prefieren las siguientes mezclas del compuesto de fórmula (I). El compuesto de fórmula (I) + acetoclor, compuesto de fórmula (I) + acifluorfen, compuesto de fórmula (I) + acifluorfen-sodio, compuesto de fórmula (I) + acilofen, 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) + aminopiraldida, 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) + beflubutamida, 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
 5 fórmula (I) + bentazona, compuesto de fórmula (I) + benzfendizona, 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) + bórax, compuesto de fórmula (I) + bromacil, compuesto de fórmula (I) +
 bromobutida, fórmula (I) + bromofenoxim, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil, compuesto de fórmula (I) +
 10 butaclor, compuesto de fórmula (I) + butafenacil, compuesto de fórmula (I) + butamifós, compuesto de fórmula (I) +
 butralina, 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,
 15 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) +
 20 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) + clopiralida, 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
 25 (I) + cumilurón, compuesto de fórmula (I) + cianamida, compuesto de fórmula (I) + cianazina, compuesto de fórmula
 (I) + cicloato, compuesto de fórmula (I) + ciclosulfamurón, 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
 30 (I) + 2,4-DEB, compuesto de fórmula (I) + desmedifam, fórmula (I) + desmetrina, compuesto de fórmula (I) +
 dicamba, compuesto de fórmula (I) + diclobenil, 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) + metilsulfato de difenzoquat,
 35 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) + dimetenamida, compuesto de fórmula (I) + dimetenamida-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) +
 40 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) + etalfuralina,
 compuesto de fórmula (I) + etametsulfurón, compuesto de fórmula (I) + etametsulfurón-metilo, fórmula (I) + etefón,
 compuesto de fórmula (I) + etofumesato, compuesto de fórmula (I) + etoxifén, compuesto de fórmula (I) +
 45 etoxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + etobenzanida, 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
 50 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) + flucloralín,
 compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flufenpir, compuesto de fórmula (I) + flufenpir-etilo,
 fórmula (I) + flumetralín, compuesto de fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac, compuesto
 de fórmula (I) + flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, fórmula (I) + flumipropín, compuesto de
 55 fórmula (I) + fluometurón, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofén, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofén-etilo,
 fórmula (I) + fluoxaprop, fórmula (I) + flupoxam, fórmula (I) + flupropacil, 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
 60 fórmula (I) + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula (I) + fomesafén, 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) + halauxifén, compuesto de fórmula (I) +
 halauxifén-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,
 65 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) + imazaquín, 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) + ioxinil, compuesto de fórmula (I) e ipfencarbazona, compuesto de fórmula (I) + isoprotrurón, compuesto de fórmula (I) + isourón, compuesto de fórmula (I) + isoxabén, compuesto de fórmula (I) + isoxaclortol, compuesto de fórmula (I) + isoxaflutol, fórmula (I) + isoxapirifop, compuesto de fórmula (I) + karbutilato, compuesto de fórmula (I) + lactofén, compuesto de fórmula (I) + lenacil, 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) + metabenztiázurón, 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) + nipiraclófén, 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) + oxadiargil, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + oxasulfurón, compuesto de fórmula (I) + oxaziclomefona, compuesto de fórmula (I) + oxifluorfén, 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) + petoxamida, 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) + picolinafén, compuesto de fórmula (I) + pinoxadén, 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) + prometrín, compuesto de fórmula (I) + propaclor, compuesto de fórmula (I) + propanil, 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) + piraclonil, compuesto de fórmula (I) + piraflufén, compuesto de fórmula (I) + piraflufén-etilo, fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifén, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piributicarb, compuesto de fórmula (I) + piridafol, compuesto de fórmula (I) + piridato, compuesto de fórmula (I) + piriftalida, 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) + saflufenacil, compuesto de fórmula (I) + setoxidim, compuesto de fórmula (I) + sidurón, compuesto de fórmula (I) + simazina, compuesto de fórmula (I) + simetrín, 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) + terbacil, compuesto de fórmula (I) + terbutetón, compuesto de fórmula (I) + terbutilazina, compuesto de fórmula (I) + terbutrín, 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) + tiocarbazil, compuesto de fórmula (I) + topramezona, compuesto de fórmula (I)

(I) + tralkoxidim, un compuesto de fórmula (I) y triafamona compuesto de fórmula (I) + trialato, 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.º de reg. CAS RN 353292-31-6), compuesto de fórmula (I) + 2-[[8-cloro-3,4-dihidro-4-(4-metoxifenil)-3-oxo-2-quinoxalinil]carbonil-1,3-ciclohexanodiona y el compuesto de fórmula (I) + VX-573.

En particular, las siguientes mezclas son importantes:

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una acetanilida (por ejemplo, compuesto de fórmula (I) + acetoclor, compuesto de fórmula (I) + dimetenamida, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor, o compuesto de fórmula (I) + pretilaclor) o con otros inhibidores de VLCFAE (por ejemplo, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona).

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de HPPD (por ejemplo, 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 una triazina (por ejemplo, compuesto de fórmula (I) + atrazina, o compuesto de fórmula (I) + terbutilazina);

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

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

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PPO (por ejemplo, compuesto de fórmula (I) + aci fluorfén-sodio, compuesto de fórmula (I) + butafenacil, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + cinidón-etilo, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, compuesto de fórmula (I) + fomesafén, compuesto de fórmula (I) + lactofén, 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 RN 353292-31-6)).

Aunque anteriormente se divulgan de forma explícita mezclas de dos componentes de un compuesto de fórmula (I) y otro herbicida, los expertos en la materia apreciarán que la invención incluye combinaciones de tres componentes y combinaciones múltiples adicionales que comprenden las mezclas de dos componentes anteriores. En particular, la invención incluye:

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;

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y un inhibidor de HPPD (por ejemplo, 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;

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y un inhibidor de HPPD (por ejemplo, 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;

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de VLCFAE y un inhibidor de HPPD (por ejemplo, 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 + topamezona, 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 + topamezona, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + mesotriona + biciclopirona;

mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y un inhibidor de VLCFAE (por ejemplo, compuesto de fórmula (I) + glifosato + S-metolaclor, compuesto de fórmula (I) + glifosato + acetoclor, compuesto de fórmula (I) + glifosato + piroxasulfona).

Son particularmente preferidas las mezclas del compuesto de fórmula (I) con mesotriona, biciclopirona, isoxaflutol, tembotriona, topamezona, sulcotriona, pirasulfotol, metolaclor, S-metolaclor, acetoclor, piroxasulfona, P-dimetenamida, dimetenamida, flufenacet, petoxamida, atrazina, terbutilazina, bromoxinil, metribuzín, amicarbazona, bentazona, ametrín, hexazinona, diurón, tebutiurón, glifosato, paraquat, diquat, glufosinato, acifluorfen-sodio, butafenacil, carfentrazona-etilo, cinidón-etilo, flumioxazín, fomesafén, lactofén, 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.

Los compañeros de mezcla del compuesto de fórmula (I) también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en The Pesticide Manual, 14.^a edición (BCPC), 2006. La referencia a acifluorfen-sodio también se aplica a acifluorfen, la referencia a dimetenamida también se aplica a dimetenamida-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.

La proporción de mezcla del compuesto de fórmula (I) al compañero de mezcla es preferiblemente de 1: 100 a 1000:1.

Las mezclas pueden usarse ventajosamente en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso el "ingrediente activo" se refiere a la mezcla respectiva de compuesto de fórmula (I) con el compañero de mezcla).

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también pueden usarse combinados con uno o más protectores. Asimismo, también pueden usarse mezclas de un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la invención con uno o más ingredientes activos adicionales, en particular con uno o más herbicidas adicionales, en combinación con uno o más protectores. El término "protector", como se usa en este documento significa un agente químico que cuando se usa combinado con un herbicida reduce los efectos indeseables del herbicida sobre organismos que no son el objetivo, por ejemplo, un protector protege los cultivos de lesiones por herbicidas, pero no evita que el herbicida elimine las malas hierbas. Cuando un compuesto de fórmula (I) se combina con un protector, se prefieren particularmente las siguientes combinaciones del compuesto de fórmula (I) y el protector. El compuesto de fórmula (I) + AD 67 (MON 4660), compuesto de fórmula (I) + benoxacor, compuesto de fórmula (I) + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula (I) + ciometrinil y un compuesto de fórmula (I) + el correspondiente isómero (Z) de ciometrinil, compuesto de fórmula (I) + cipsosulfamida (n.º de reg. CAS RN 221667-31-8), compuesto de fórmula (I) + diclormid, compuesto de fórmula (I) y diclonón, 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 correspondiente isómero R o furilazoma, compuesto de fórmula (I) + isoxadifén-etilo, compuesto de fórmula (I) + mefenpir-dietilo, compuesto de fórmula (I) y mfenato, compuesto de fórmula (I) + oxabetrinil, 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-metoxibenzoilsulfamoil)-benzamida (n.º de reg. CAS RN 221668-34-4) y un compuesto de fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Se prefieren particularmente mezclas de un compuesto de fórmula (I) con benoxacor, un compuesto de fórmula (I) con cloquintocet-mexilo, un compuesto de fórmula (I) + cipsosulfamida y un compuesto de fórmula (I) con N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

Los protectores del compuesto de fórmula (I) también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en The Pesticide Manual, 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 fosfonio del mismo, como se divulga en el documento WO 02/34048, y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica a fenclorazol, etc.

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

Las mezclas pueden usarse ventajosamente en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso el "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 se apliquen simultáneamente el protector y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si los hay. Por ejemplo, el protector, un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si los hay, podrían aplicarse al emplazamiento antes de la germinación o podrían aplicarse al cultivo después de la germinación. También es posible que se apliquen secuencialmente el protector y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si los hay. Por ejemplo, el protector podría aplicarse antes de la siembra de las semillas como un tratamiento seminal y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si los hay, podrían aplicarse al emplazamiento antes de la germinación o podrían aplicarse al cultivo después de la germinación.

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

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

20 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.

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

25 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.

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 topamezona y un protector.

30 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.

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 topamezona y un protector.

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.
- 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.
- 5 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y tembotriona y un protector.
- 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.
- 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.
- 10 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona y mesotriona y un protector.
- 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.
- 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.
- 15 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y un protector.
- 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.
- 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.
- 20 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y topramezona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con acetoclor y biciclopirona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y mesotriona y biciclopirona y un protector.
- 25 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y una triazina y mesotriona y biciclopirona y un protector.

Diversos aspectos y realizaciones de la presente invención se ilustrarán ahora en mayor detalle a modo de ejemplo. Se apreciará que se pueden realizar modificaciones de los detalles sin alejarse del alcance de la invención.

Para evitar dudas, cuando se cita una referencia bibliográfica, solicitud de patente o patente, dentro del texto de esta solicitud, el texto completo de dicha cita se incorpora en este documento por referencia.

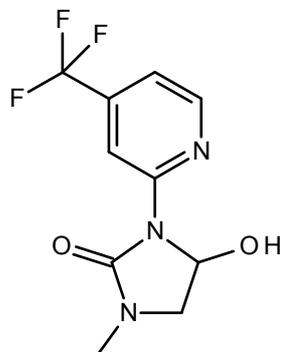
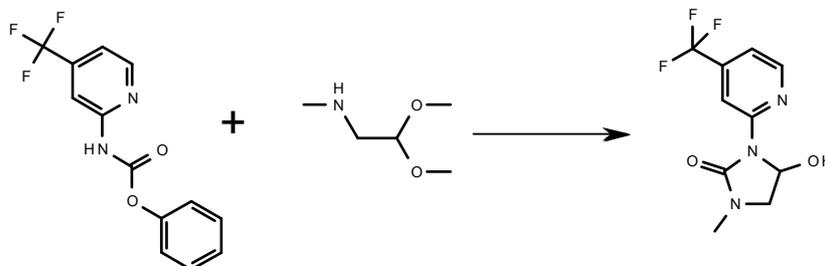
30

Ejemplos

Ejemplos de preparación

35 Se usaron las siguientes abreviaturas en esta sección: s = singulete; sa = singulete ancho; d = doblete; dd = doble doblete; dt = doble triplete; t = triplete, tt = triple triplete, c = cuadruplete, sept = septuplete; m = multiplete; TR = tiempo de retención, MH⁺ = masa molecular del catión molecular.

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

Ejemplo 1 - Preparación de 4-hidroxi-1-metil-3-[4-(trifluorometil)-2-piridil]imidazolidin-2-ona (A1)**Procedimiento para la síntesis de 4-hidroxi-1-metil-3-[4-(trifluorometil)-2-piridil]imidazolidin-2-ona (A1)**

5

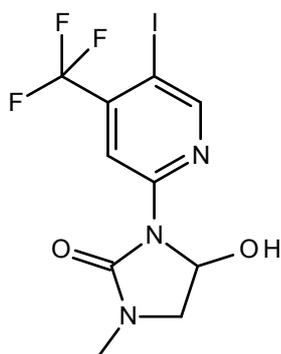
Se suspendió N-[4-(trifluorometil)-2-piridil]carbamato de fenilo (para la síntesis véase el documento WO 2007004749) (2,00 g, 7,087 mmol) en 1,4-dioxano (6 ml) en una atmósfera de nitrógeno y después se añadió 2,2-dimetoxi-N-metil-etanamina (845 mg, 1 equiv.) y la reacción se calentó a 90 °C durante 40 minutos. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y después se añadió HCl acuoso 2 N (4 ml) a la mezcla de reacción y esta se calentó hasta 35 °C durante 15 minutos y después a 50 °C durante 1 h. La mezcla de reacción se extrajo con EtOAc (75 ml) y la fase acuosa se extrajo con EtOAc adicional (2 x 20 ml). Las capas de EtOAc combinadas se lavaron con NaHCO₃ acuoso sat. (2 ml), se secaron (Na₂SO₄), se filtraron, se evaporaron y después se sometieron a cromatografía sobre sílice eluyendo con un 0-50 % de EtOAc en isohexano.

Las fracciones que contenían producto se evaporaron, después se trituraron con isohexano (2 x 5 ml) para dar este producto como un sólido blanco (690 mg, 37 %).

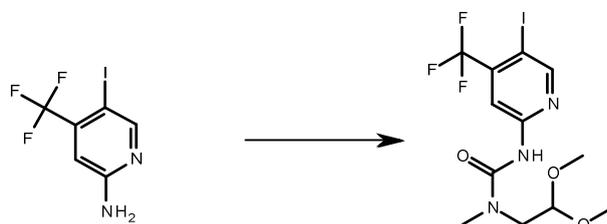
LC-MS: (ES positivo MH⁺ 262).

¹H RMN (CDCl₃): 8,53 (s, 1H), 8,38 (d, 1H), 7,17 (dd, 1H), 6,06 (td, 1H), 4,97 (m, 1H), 3,71 (ddd, 1H), 3,40 (dd, 1H), 2,96 (s, 3H).

20 Ejemplo 2 - Preparación de 4-hidroxi-3-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-1-metil-imidazolidin-2-ona (A5)

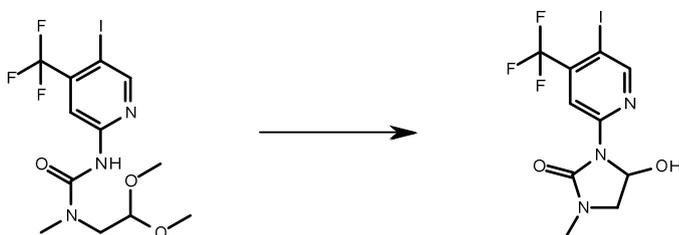


Procedimiento para la síntesis de 1-(2,2-dimetoxietil)-3-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-1-metil-urea (etapa 1)

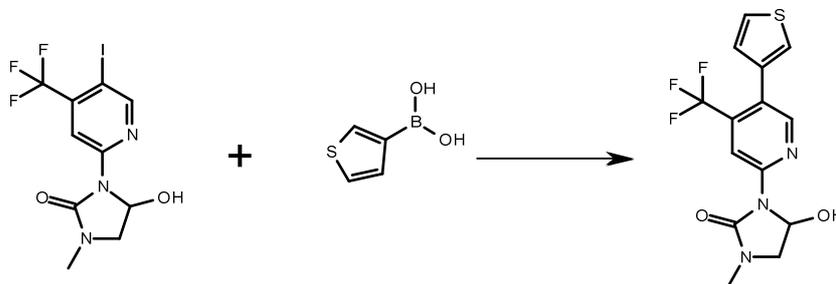


- 5 Se disolvió 5-yodo-4-(trifluorometil)piridin-2-amina (para la síntesis véase *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 1994, 4(6), 835-8) (1,00 g, 3,472 mmol) en DCM (10 ml) y después se añadió carbonildiimidazol (2,111 g, 80 % de pureza). La mezcla de reacción se calentó a 100 °C en un vial de microondas durante 5 minutos. Se añadió carbonildiimidazol adicional (1,41 g) y la mezcla de reacción se calentó a 100 °C en un vial de microondas durante 10 minutos y después se enfrió hasta 15 °C. Se añadió 1,1-dimetoxi-N-metil-propan-2-amina (4,60 ml, 10 equiv.)
- 10 durante 5 minutos y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. La reacción se diluyó con DCM (50 ml) y se añadió agua (20 ml). Esta mezcla se filtró y la capa acuosa se extrajo con DCM adicional (2 x 20 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (Na₂SO₄), se filtraron y se evaporaron, y después se sometieron a cromatografía sobre sílice eluyendo con un 20-42 % de EtOAc en isohexano. Las fracciones que contenían producto se evaporaron para dar el producto deseado como una goma amarilina (551 mg, 37 %).
- 15 LC-MS: (ES positivo MH+ 434).

Procedimiento para la síntesis de 4-hidroxi-3-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-1-metil-imidazolidin-2-ona (etapa 2)



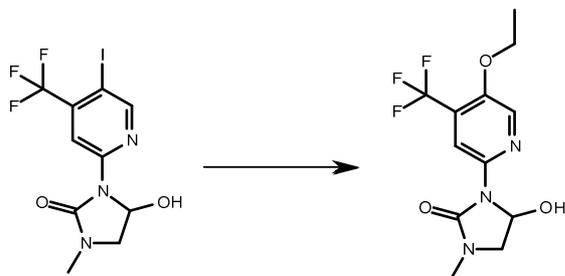
- 20 Se disolvió 1-(2,2-dimetoxietil)-3-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-1-metil-urea (500 mg, 1,154 mmol) en ácido acético (0,5 ml) y agua (0,5 ml). La mezcla de reacción se calentó a 80 °C en un vial de microondas durante 30 minutos. Se añadió ácido acético adicional (0,6 ml) y la reacción se calentó adicionalmente en un vial de microondas a 80 °C durante 50 minutos. La mezcla de reacción entonces se evaporó y se secó (1 mBar a temperatura ambiente) para retirar los restos de ácido acético para dar el producto como un sólido amarillo (133 mg, 59 %).
- 25 LC-MS: (ES positivo MH+ 388).
- 1H RMN (CDCl₃): 8,70 (s, 1H), 8,64 (s, 1H), 6,03 (dd, 1H), 4,70 (s a, 1H), 3,71 (dd, 1H), 3,39 (dd, 1H), 2,95 (s, 3H).

Ejemplo 3 - Preparación de 4-hidroxi-1-metil-3-[5-(3-tienil)-4-(trifluorometil)-2-piridil]imidazolidin-2-ona (A4)

5 Se suspendieron 5-hidroxi-1-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona (50 mg, 1 equiv., 0,129 mmol), ácido 3-tienilborónico (23 mg, 1,4 equiv.), K_3PO_4 (41 mg, 1,5 equiv.), 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo (S-Phos) (8 mg, 0,15 equiv.) y $Pd(OAc)_2$ (3 mg, 0,1 equiv.) en tolueno (0,8 ml). La reacción se calentó durante 25 minutos a 65 °C, después se trató con más 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo (S-Phos) (8 mg, 0,15 equiv.), $Pd(OAc)_2$ (3 mg, 0,1 equiv.) y ácido 3-tienilborónico (8 mg, 0,5 equiv.), y la reacción entonces se calentó durante 20 minutos adicionales a 65 °C. La mezcla de reacción se diluyó con EtOAc (5 ml), después se filtró a través de celite, se evaporó, después se sometió a cromatografía sobre sílice eluyendo con un 20-90 % de EtOAc en isohexano. Las fracciones que contenían producto se evaporaron para dar el producto deseado como una goma amarina (43 mg, 92 %).

LC-MS: (ES positivo MH+ 344).

15 1H RMN ($CDCl_3$): 8,63 (s, 1H), 8,30 (s, 1H), 7,41 (m, 1H), 7,32 (m, 1H), 7,15 (d, 1H), 6,09 (m, 1H), 4,96 (s, 1H), 3,73 (dd, 1H), 3,42 (dd, 1H), 2,97 (s, 3H).

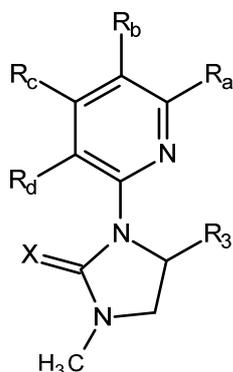
Ejemplo 4 - Preparación de 3-[5-etoxi-4-(trifluorometil)-2-piridil]-4-hidroxi-1-metil-imidazolidin-2-ona (A6)

20 Una mezcla de di-*tert*-butil-[6-metoxi-3-metil-2-(2,4,6-triisopropilfenil)fenil]fosfano (RockPhos) (5,4 mg, 9 mol%), dímero de cloruro de alilpaladio (II) (1,4 mg, 3 % mol) y Cs_2CO_3 (64 mg, 1,5 equiv.) en tolueno (0,2 ml) se desgasificó por burbujeo de N_2 a través de la mezcla de reacción durante 5 minutos. Esta mezcla después se calentó hasta 90 °C durante 3 minutos, después se añadió etanol (23 μ l, 3 equiv.), seguido de 5-hidroxi-1-[5-yodo-4-(trifluorometil)-2-piridil]-3,4-dimetil-imidazolidin-2-ona (50 mg, 0,129 mmol, 1 equiv.). La reacción entonces se calentó a 90 °C durante 20 minutos, después se añadió etanol adicional (2 equiv.) y la reacción se calentó en un vial cerrado herméticamente a 80 °C durante 90 minutos. Se añadió más di-*tert*-butil-[6-metoxi-3-metil-2-(2,4,6-triisopropilfenil)fenil]fosfano (RockPhos) (5,4 mg, 9 % mol), dímero de cloruro de alilpaladio (II) (1,4 mg, 3 % mol) y etanol (2 equiv.). La reacción entonces se calentó en un tubo cerrado herméticamente a 80 °C durante 90 minutos adicionales. La mezcla de reacción se diluyó con EtOAc (4 ml), se filtró a través de celite, se evaporó, después se sometió a cromatografía sobre sílice eluyendo con un 0-100 % de EtOAc en isohexano. Las fracciones que contenían producto se evaporaron para dar el producto deseado como una goma amarina (5,5 mg, 13 %).

LC-MS: (ES positivo MH+ 306).

15 1H RMN ($CDCl_3$): 8,43 (s, 1H), 8,03 (s, 1H), 5,98 (m, 1H), 4,94 (s a, 1H), 4,17 (q, 2H), 3,67 (m, 1H), 3,37 (m, 1H), 2,94 (s, 3H), 1,46 (t, 3H).

Las tablas 1 y 2 enumeran ejemplos de compuestos de fórmula general (I)

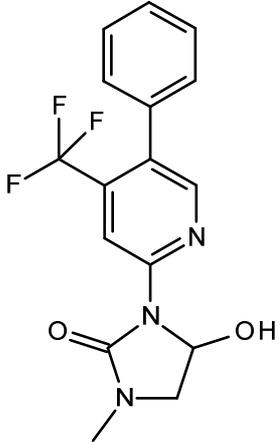
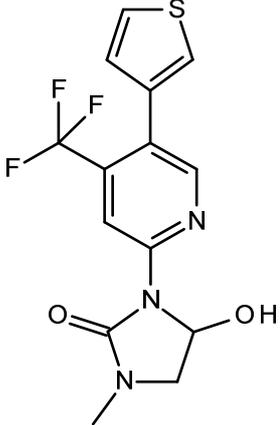
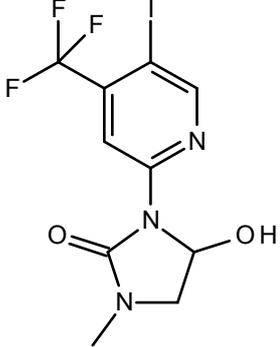


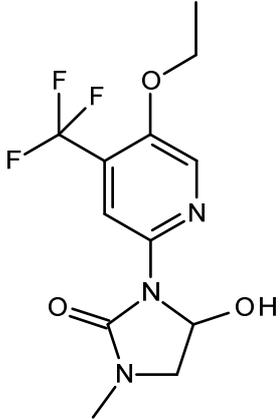
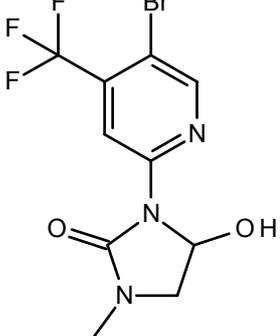
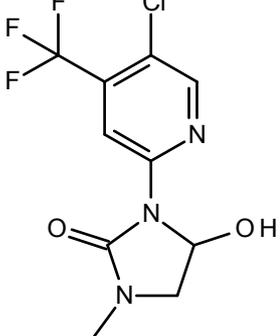
(I)

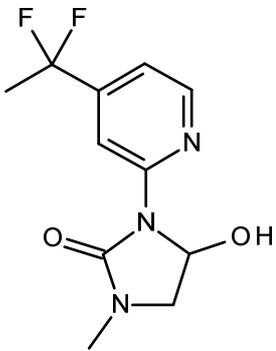
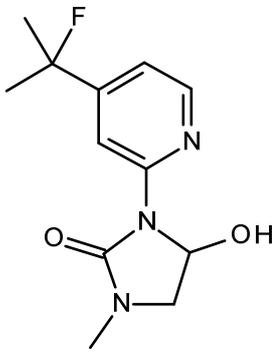
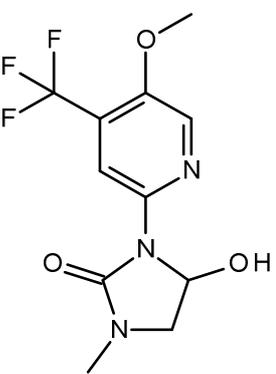
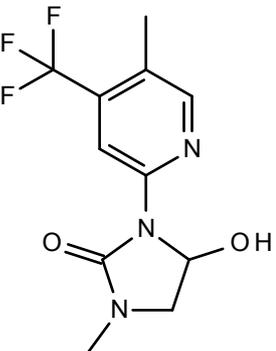
5 donde R^a, R^b, R^c, R^d, R³ y X son como se definen anteriormente. Estos compuestos se prepararon mediante los métodos generales descritos.

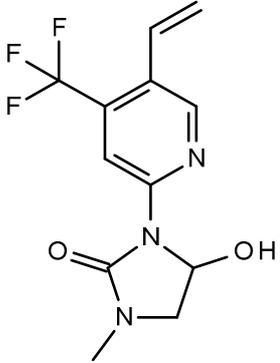
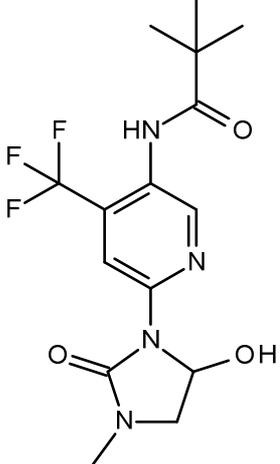
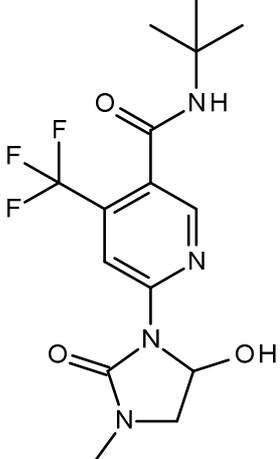
Tabla 1

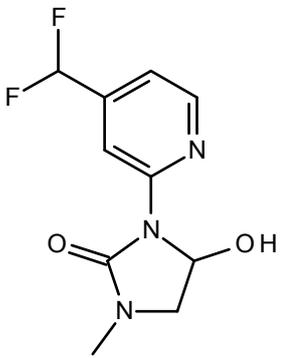
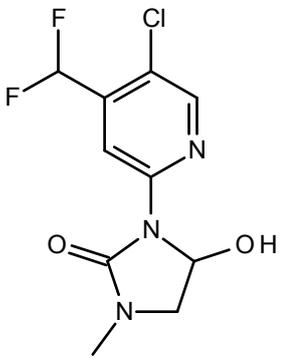
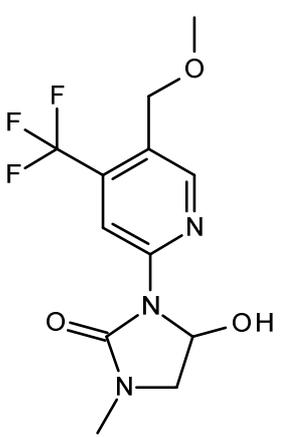
Número de compuesto	ESTRUCTURA	RMN de 1H (medida en CDCl ₃ salvo que se indique otra cosa) δ	CL-EM
A1		8,53 (s, 1H), 8,38 (d, 1H), 7,17 (dd, 1H), 6,06 (td, 1H), 4,97 (m, 1H), 3,71 (ddd, 1H), 3,40 (dd, 1H), 2,96 (s, 3H).	ES positivo MH+ 262
A2		8,64 (s, 1H), 8,21 (s, 1H), 7,29 (m, 2H), 7,13 (m, 2H), 6,10 (m, 1H), 4,94 (m, 1H), 3,75 (m, 1H), 3,42 (dd, 1H), 2,98 (s, 3H).	ES positivo MH+ 356

Número de compuesto	ESTRUCTURA	RMN de 1H (medida en CDCl ₃ salvo que se indique otra cosa) δ	CL-EM
A3		8,63 (s, 1H), 8,24 (s, 1H), 7,45 (m, 3H), 7,33 (m, 2H), 6,10 (m, 1H), 4,98 (s, 1H), 3,73 (dd, 1H), 3,42 (dd, 1H), 2,98 (s, 3H).	ES positivo MH+ 338
A4		8,63 (s, 1H), 8,30 (s, 1H), 7,41 (m, 1H), 7,32 (m, 1H), 7,15 (d, 1H), 6,09 (m, 1H), 4,96 (s, 1H), 3,73 (dd, 1H), 3,42 (dd, 1H), 2,97 (s, 3H).	ES positivo MH+ 344
A5		8,70 (s, 1H), 8,64 (s, 1H), 6,03 (dd, 1H), 4,70 (s a, 1H), 3,71 (dd, 1H), 3,39 (dd, 1H), 2,95 (s, 3H).	ES positivo MH+ 388

Número de compuesto	ESTRUCTURA	RMN de 1H (medida en CDCl ₃ salvo que se indique otra cosa) δ	CL-EM
A6		8,43 (s, 1H), 8,03 (s, 1H), 5,98 (m, 1H), 4,94 (s a, 1H), 4,17 (q, 2H), 3,67 (m, 1H), 3,37 (m, 1H), 2,94 (s, 3H), 1,46 (t, 3H).	ES positivo MH+ 306
A19		8,54 (1H s), 8,47 (1H s), 6,02 (1H dd), 4,67 (1H ancho s), 3,71 (1H dd), 3,39 (1H dd), 2,96 (3H s).	ES positivo MH+ 338/340
A36		8,64 (s, 1H), 8,35 (s, 1H), 6,03 (m, 1H), 4,67 (d, 1H), 3,71 (m, 1H), 3,40 (m, 1H), 2,96 (s, 3H).	ES positivo MH+ 296

Número de compuesto	ESTRUCTURA	RMN de ¹ H (medida en CDCl ₃ salvo que se indique otra cosa) δ	CL-EM
A37		8,35 (s, 1H), 8,30 (d, 1H), 7,10 (d, 1H), 6,04 (dd, 1H), 5,16 (s a, 1H), 3,69 (dd, 1H), 3,40 (dd, 1H), 2,96 (s, 3H), 1,92 (t, 3H).	ES positivo MH+ 258
A38		8,11 (d, 1H), 8,06 (d, 1H), 6,98 (dd, 1H), 5,96 (dd, 1H), 4,96 (s a, 1H), 3,60 (m, 1H), 3,31 (dd, 1H), 2,87 (s, 3H), 1,62 (d, 3H), 1,57 (d, 3H).	ES positivo MH+ 254
A39		8,45 (s, 1H), 8,04 (s, 1H), 5,98 (m, 1H), 4,94 (m, 1H), 3,96 (s, 3H), 3,67 (m, 1H), 3,37 (m, 1H), 2,93 (s, 3H).	ES positivo MH+ 292
A40		8,47 (s, 1H), 8,17 (s, 1H), 6,03 (m, 1H), 5,00 (m, 1H), 3,69 (m, 1H), 3,38 (m, 1H), 2,95 (s, 3H), 2,40 (s, 3H).	ES positivo MH+ 276

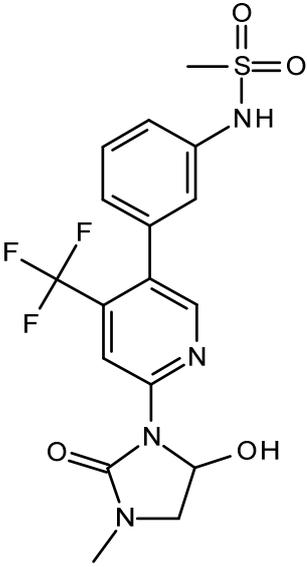
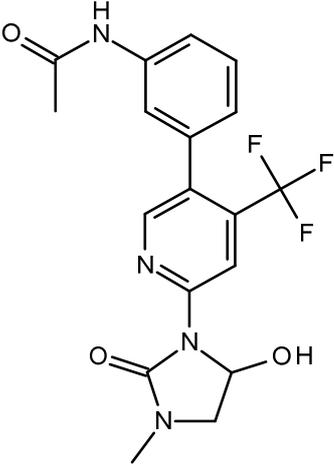
Número de compuesto	ESTRUCTURA	RMN de ¹ H (medida en CDCl ₃ salvo que se indique otra cosa) δ	CL-EM
A41		8,51 (s, 2H), 8,1 (s, 1H), 6,93 (m, 1H), 6,06 (dd, 1H), 5,71 (d, 1H), 5,42 (d, 1H), 4,95 (s a, 1H), 3,71 (m, 1H), 3,39 (m, 1H), 5,0 (m, 1H), 2,96 (s, 3H).	ES positivo MH+ 288
A42		8,95 (s, 1H), 8,54 (s, 1H), 7,50 (s a, 1H), 6,06 (m, 1H), 4,85 (muy s a, 1H), 3,70 (m, 1H), 3,38 (m, 1H), 2,95 (s, 3H), 1,33 (s, 9H).	ES positivo MH+ 361
A43		8,58 (s, 1H), 8,46 (s, 1H), 6,07 (dt, 1H), 5,63 (s a, 1H), 4,79 (d, 1H), 3,73 (ddd, 1H), 3,41 (dd, 1H), 2,97 (s, 3H), 1,46 (s, 10H).	ES positivo MH+ 361

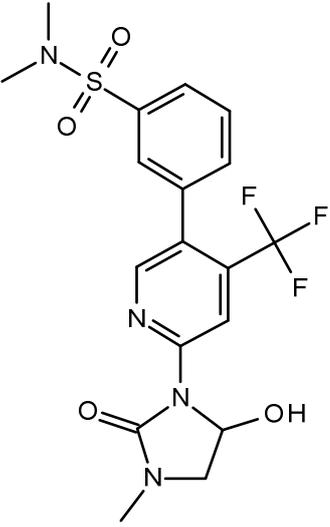
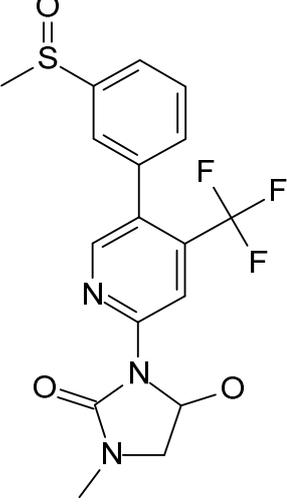
Número de compuesto	ESTRUCTURA	RMN de ¹ H (medida en CDCl ₃ salvo que se indique otra cosa) δ	CL-EM
A44		8,35 (d, 1H), 8,33 (s, 1H), 7,12 (d, 1H), 6,60 (t, 1H), 6,05 (td, 1H), 5,09 (s, 1H), 3,69 (dd, 1H), 3,39 (dd, 1H), 2,96 (s, 3H).	ES positivo MH+ 244
A47		8,31 (s, 1H), 7,13 (s, 4H), 6,57 (t, 1H), 6,04 (m, 1H), 4,61 (d, 1H), 3,71 (ddd, 1H), 3,40 (dd, 1H), 2,96 (s, 3H).	ES positivo MH+ 278
A51		8,53 (s, 1H), 8,47 (s, 1H), 6,05 (td, 1H), 4,98 (m, 1H), 4,58 (s, 2H), 3,70 (dd, 1H), 3,45 (s, 3H), 3,39 (dd, 1H), 2,96 (s, 3H).	ES positivo MH+ 306

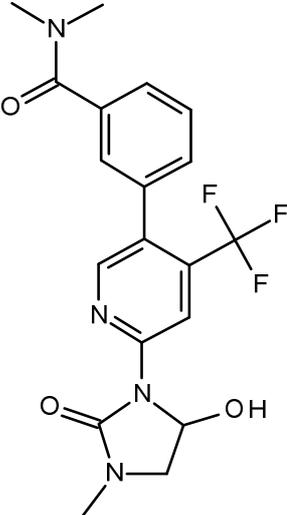
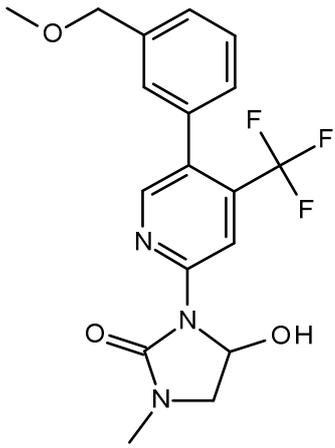
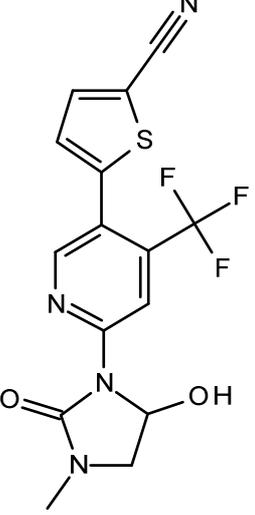
Número de compuesto	ESTRUCTURA	RMN de 1H (medida en CDCl ₃ salvo que se indique otra cosa) δ	CL-EM
A52		8,52 (s, 2H), 6,05 (td, 1H), 4,97 (m, 1H), 4,69 (s, 2H), 3,73-3,67 (m, 3H), 3,62-3,59 (m, 2H), 3,41 (s, 3H), 3,39 (dd, 1H), 2,96 (s, 1H).	ES positivo MH+ 350

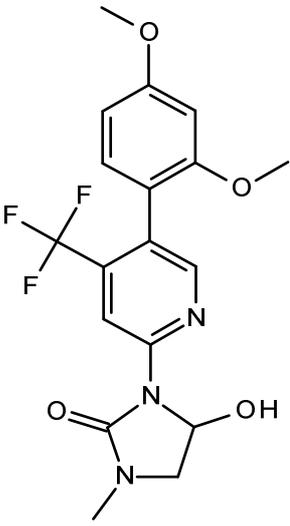
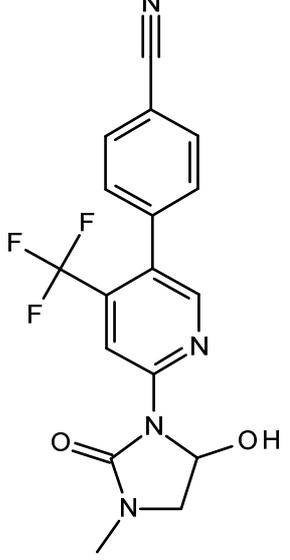
Tabla 2

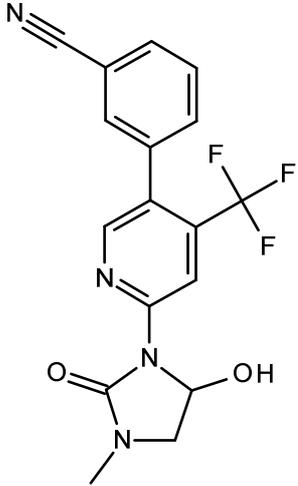
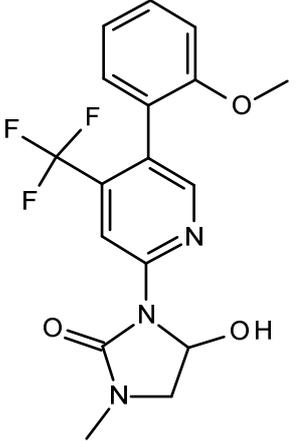
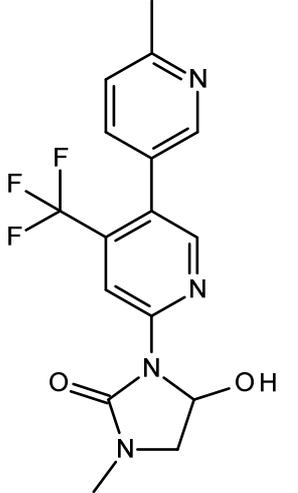
Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A7		ES positivo MH+ 352

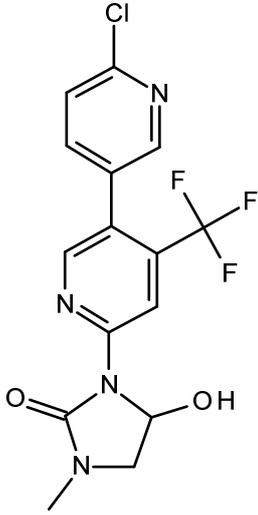
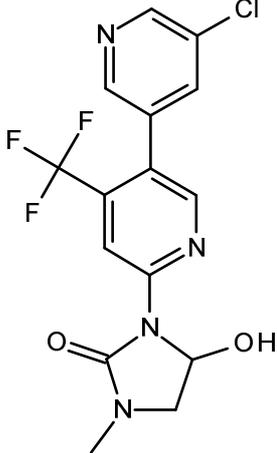
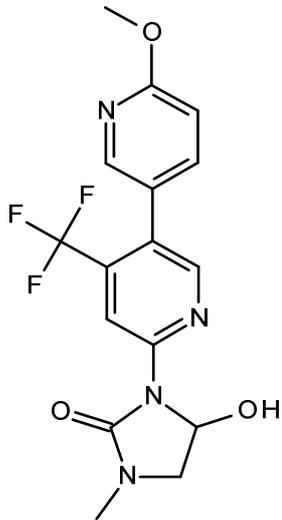
Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A8	 <p>The chemical structure of compound A8 consists of a central pyridine ring. At the 2-position of the pyridine ring, there is a trifluoromethyl group (-CF₃). At the 4-position, there is a benzamide group (-NH-C(=O)-C₆H₄-). At the 5-position, there is a 2-hydroxy-1-methylimidazolidin-3(2H)-one ring system attached to the nitrogen atom.</p>	ES positivo MH+ 431
A9	 <p>The chemical structure of compound A9 consists of a central pyridine ring. At the 2-position of the pyridine ring, there is a trifluoromethyl group (-CF₃). At the 4-position, there is a benzamide group (-NH-C(=O)-C₆H₄-). At the 5-position, there is a 2-hydroxy-1-methylimidazolidin-3(2H)-one ring system attached to the nitrogen atom.</p>	ES positivo MH+ 395

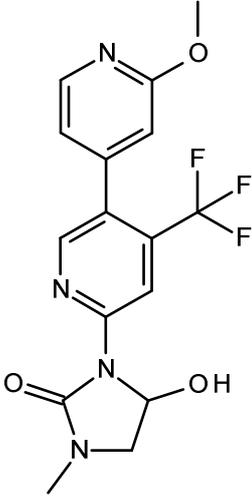
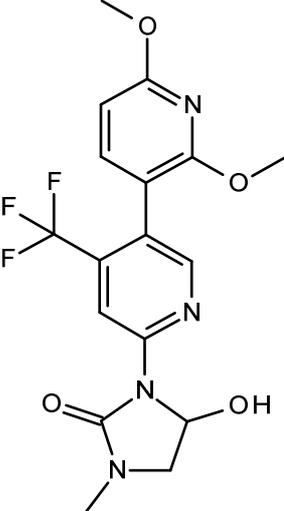
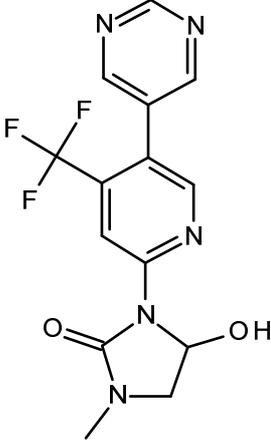
Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A10	 <p>The structure of compound A10 consists of a central pyridine ring. At the 2-position of the pyridine ring, there is a 4-(dimethylsulfamoyl)phenyl group. At the 3-position, there is a trifluoromethyl group (-CF₃). At the 4-position, there is a 2-methyl-5-hydroxyimidazolidin-1-yl group.</p>	ES positivo MH+ 445
A11	 <p>The structure of compound A11 is similar to A10, but the hydroxyl group (-OH) on the imidazolidine ring is replaced by a carbonyl group (=O).</p>	ES positivo MH+ 400

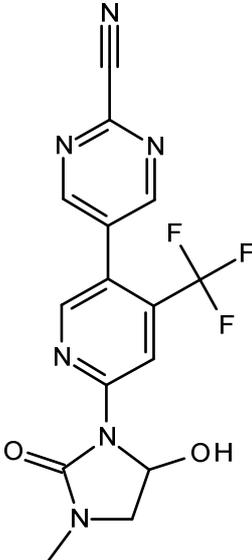
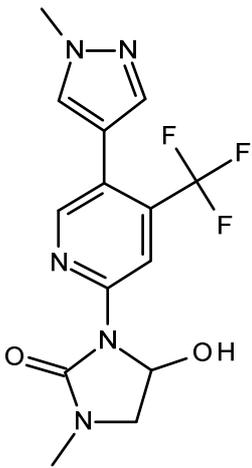
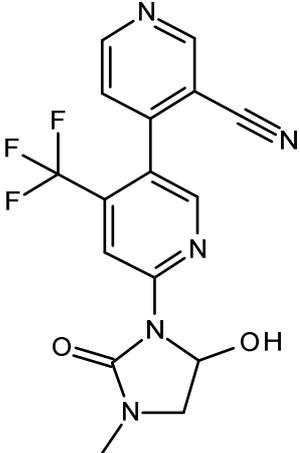
Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A12		ES positivo MH+ 409
A13		ES positivo MH+ 382
A14		ES positivo MH+ 369

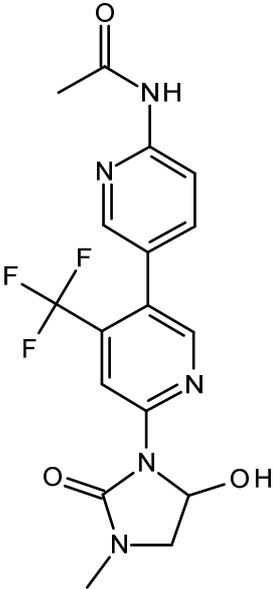
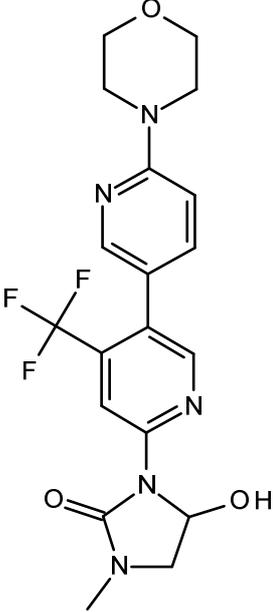
Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A15	 <chem>CN1CC(O)C(=O)N1c2cc(C(F)(F)F)nc2-c3cc(OC)c(OC)c3OC</chem>	ES positivo MH+ 398
A16	 <chem>CN1CC(O)C(=O)N1c2cc(C(F)(F)F)nc2-c3ccc(C#N)cc3</chem>	ES positivo MH+ 363

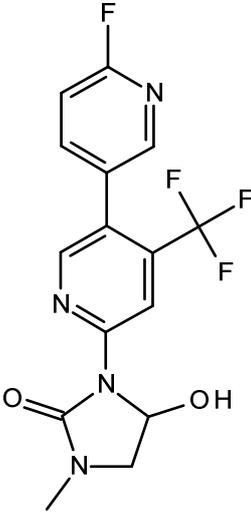
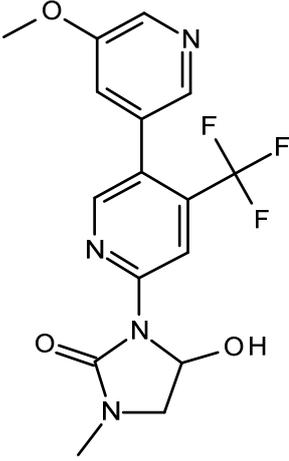
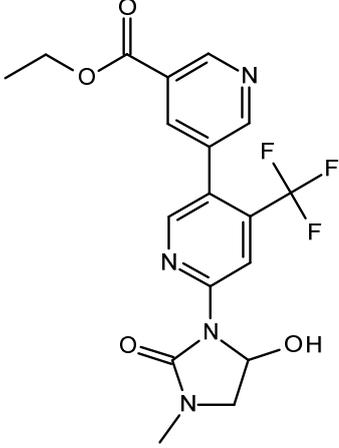
Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A17		ES positivo MH+ 363
A18		ES positivo MH+ 368
A20		ES positivo MH+ 353

Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A21		ES positivo MH+ 373
A22		ES positivo MH+ 373
A23		ES positivo MH+ 369

Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A24		ES positivo MH+ 369
A25		ES positivo MH+ 399
A26		ES positivo MH+ 340

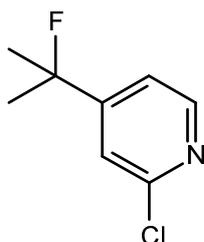
Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A27		ES positivo MH+ 365
A28		ES positivo MH+ 342
A29		ES positivo MH+ 364

Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A30	 <p>The chemical structure of compound A30 consists of a central pyridine ring substituted at the 2-position with a trifluoromethyl group (-CF₃) and at the 4-position with a pyridin-2-yl group. The pyridin-2-yl group is further substituted at its 2-position with an acetamido group (-NHCOCH₃). The pyridine ring is also substituted at its 2-position with a 2-methyl-5-hydroxy-1,3,4-oxadiazolidin-5(1H)-one ring.</p>	ES positivo MH+ 396
A31	 <p>The chemical structure of compound A31 is similar to A30, but instead of an acetamido group, it features a morpholine ring attached to the 2-position of the pyridin-2-yl group. The rest of the structure, including the trifluoromethyl group and the 2-methyl-5-hydroxy-1,3,4-oxadiazolidin-5(1H)-one ring, remains the same.</p>	ES positivo MH+ 424

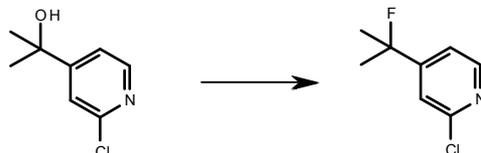
Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A32		ES positivo MH+ 357
A33		ES positivo MH+ 369
A34		ES positivo MH+ 411

Número de compuesto	ESTRUCTURA	CL-EM
A35		ES positivo MH+ 395

Ejemplo 5: Preparación de 2-cloro-4-(1-fluoro-1-metil-etil)piridina usada para la síntesis de los ejemplos del tipo A38



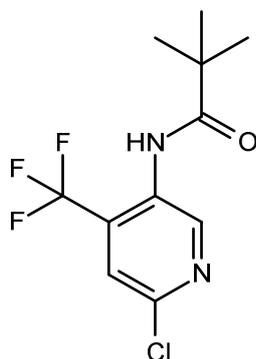
5 Procedimiento para la síntesis de 2-cloro-4-(1-fluoro-1-metil-etil)piridina (etapa 1)



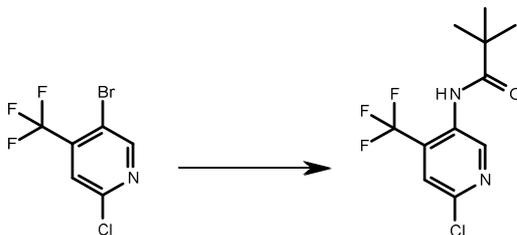
Se disolvió 2-(2-cloro-4-piridil)propan-2-ol (disponible en el mercado) (180 mg, 1,0 mmol) en DCM y la mezcla resultante se enfrió hasta 0 °C. Se añadió gota a gota trifluoruro de dietilaminoazufre (2,5 equiv., 5,2 mmol) de modo que la temperatura no excediera de 5 °C. Después de la adición, la reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y después se añadió en porciones con agitación a una mezcla de hielo (100 ml) y NaHCO₃ en un vaso de precipitados (algo de efervescencia), asegurándose de que el pH de la solución fuera >7 todo el tiempo. Después de ~30 minutos, la mezcla se diluyó con DCM (30 ml) y agua (20 ml) y se transfirió a un embudo de separación. La fase orgánica se separó. La fase acuosa se extrajo adicionalmente con DCM (2 x 20 ml), los extractos orgánicos después se combinaron, se lavaron con agua (15 ml), se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y el filtrado se evaporó dando un líquido pardo amarillento. Esto se sometió a cromatografía sobre sílice. Las fracciones que contenían producto se evaporaron para dar el producto deseado, que se usó sin purificación adicional.

LC-MS: (ES positivo MH+ 174).

Ejemplo 9: Preparación de N-[6-cloro-4-(trifluorometil)-3-piridil]-2,2-dimetil-propanamida usada para la síntesis de los ejemplos del tipo A42.

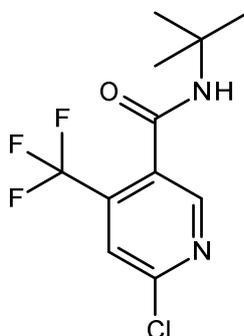


Procedimiento para la síntesis de N-[6-cloro-4-(trifluorometil)-3-piridil]-2,2-dimetil-propanamida (etapa 1)

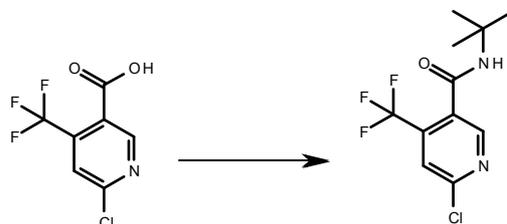


- 5 Una mezcla de 5-bromo-2-cloro-4-(trifluorometil)piridina (disponible en el mercado) (75 mg, 0,288 mmol), 2,2-dimetilpropanamida (32 mg, 0,317 mmol), precatalizador XantPhos Pd G3 (13 mg, 0,014 mmol), K_2CO_3 (79 mg, 0,57 mmol) en 1,4-dioxano (0,5 ml) se calentó a 90 °C durante 0,5 h y después a 110 °C durante 2 h. La purificación por HPLC de fase inversa proporcionó el producto (14 mg, 15 %).
LC-MS: (ES positivo MH^+ 281).

- 10 **Ejemplo 10: Preparación de N-*tert*-butil-6-cloro-4-(trifluorometil)piridina-3-carboxamida usada para la síntesis de los ejemplos del tipo A45.**

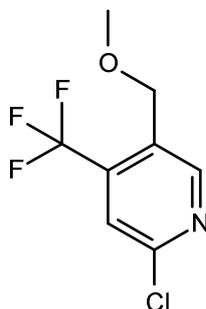


Procedimiento para la síntesis de N-*tert*-butil-6-cloro-4-(trifluorometil)piridin-3-carboxamida (etapa 1)

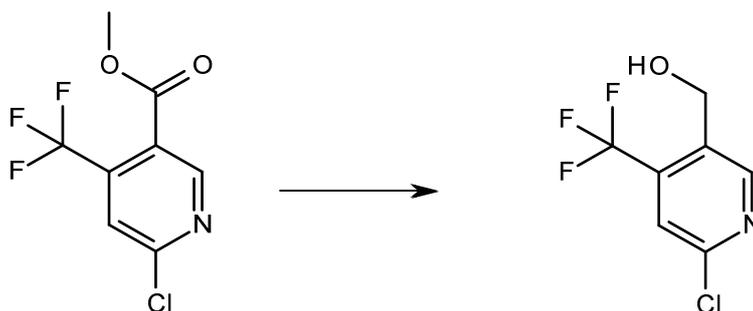


- 15 A una solución agitada de ácido 6-cloro-4-(trifluorometil)piridin-3-carboxílico (para la síntesis véase *Tetrahedron*, 2004, 60(51), páginas 11869-11874) (3,87 g, 17,2 mmol) en DCM (8 ml) se añadió *tert*-butilamina (3,61 ml, 34,3 mmol) seguido de DIPEA (3,59 ml, 20,6 mmol). La mezcla de reacción se enfrió hasta 0 °C antes de la adición de HATU (4,84 g, 20,6 mmol). La reacción se agitó durante 10 minutos a 0 °C, seguido de agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. La reacción entonces se interrumpió con agua. La capa acuosa se extrajo con DCM, y las fases orgánicas combinadas se secaron ($MgSO_4$) y se evaporaron. El producto en bruto se sometió a cromatografía eluyendo con 3:1 de *iso*-hexano/EtOAc, seguido de recristalización (Et_2O/i -hexano) que proporcionó el producto (3,44 g, 12,3 mmol, 71 % de rendimiento).
20 LC-MS: (ES positivo MH^+ 281).

Ejemplo 12: Preparación de 2-cloro-5-(metoximetil)-4-(trifluorometil)piridina usada para la síntesis de los ejemplos del tipo A51.



Procedimiento para la síntesis de [6-cloro-4-(trifluorometil)-3-piridil]metanol (etapa 1)



5

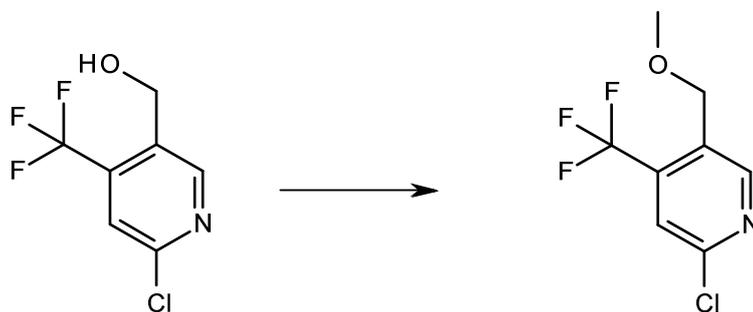
Se disolvió 6-cloro-4-(trifluorometil)piridin-3-carboxilato de metilo (disponible en el mercado) (1,00 g) en THF seco (12 ml) en una atmósfera de N₂ y la reacción se enfrió hasta -60 °C, después se añadió LiAlH₄ (163 mg) durante 10 minutos. La reacción se agitó a -60 °C durante 25 minutos y después se trató con NH₄Cl (ac.) saturado (5 ml) y después con EtOAc (60 ml). La filtración a través de celite y después la evaporación dieron un aceite en bruto que se disolvió en MeOH (5 ml), se enfrió hasta 0 °C, después se añadió en porciones NaBH₄ (53 mg) y la reacción se agitó a 0 °C. Después, la reacción se concentró, se trató con EtOAc (10 ml) y se lavó con ácido cítrico al 10 % y después salmuera saturada y finalmente la capa orgánica se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó para dar el producto deseado.

10

¹H RMN: (400Mhz, Cloroformo) δ 8,78 (s, 1H), 7,56 (s, 1H), 4,93 (s, 2H), 1,91 (muy s a, 1H).

15

Procedimiento para la síntesis de 2-cloro-5-(metoximetil)-4-(trifluorometil)piridina (etapa 2)



20

Se disolvió [6-cloro-4-(trifluorometil)-3-piridil]metanol (655 mg) en THF seco (2 ml), se enfrió hasta 5 °C en N₂, después se añadió KOtBu (1,65 M en THF) (2,07 ml) durante 1 min. Después se añadió MeI (236 μl). La reacción se agitó durante 3 minutos, después se añadió EtOAc (10 ml) y salmuera saturada (acuosa), y la capa acuosa se extrajo con EtOAc adicional (2 x 20 ml). Las capas orgánicas combinadas se secaron (Na₂SO₄), se filtraron y se evaporaron para dar un aceite ambarino, que se sometió a cromatografía, eluyendo con un 0-30 % de EtOAc en isohexano. Las fracciones que contenían producto se evaporaron para dar el producto como un aceite ambarino (332 mg, 48 %).

25

¹H RMN: (400Mhz, Cloroformo) δ 8,70 (s, 1H), 7,56 (s, 1H), 4,63 (s, 2H), 3,48 (s, 3H).
LC-MS: (ES positivo MH+ 226).

Ejemplo 12 - Acción herbicida

Ejemplo 12a: Actividad herbicida antes de la germinación

5 Se sembraron semillas de varias especies de prueba en suelo estándar en macetas. Después de cultivo durante un día (antes de la germinación) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona/agua (50:50) que contenía Tween 20 (monolaurato de polioxietilensorbitán, n.º de reg. CAS RN 9005-64-5) al 0,5 %. Las plantas de prueba entonces se cultivaron en un invernadero 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, se evaluó la prueba (5 = daños totales en la planta; 0 = ningún daño en la planta). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Aplicación antes de la germinación

Número de ejemplo	Tasa (g/ha)	AMARE	ECHCG	ABUTH	SETFA	ALOMY	ZEAMX
A1	1000	5	5	5	4	4	3
A2	1000	5	5	4	5	4	5
A3	1000	5	5	5	5	4	4
A4	1000	5	4	2	3	3	2
A5	1000	5	5	5	5	4	4
A7	1000	3	1	2	1	1	1
A8	1000	2	1	2	3	1	2
A10	1000	5	5	5	4	4	3
A11	1000	2	1	2	1	1	0
A12	1000	1	1	3	1	0	0
A13	1000	3	2	2	2	2	1
A14	1000	5	3	3	2	2	2
A15	1000	2	1	3	2	1	0
A16	1000	5	3	3	4	2	3
A17	1000	5	5	5	4	4	2
A18	1000	2	3	2	1	2	1
A19	1000	5	5	5	5	5	5
A20	1000	5	5	5	5		3
A21	1000	5	5	5	5		3
A22	1000	5	5	5	5		3
A24	1000	5	5	5	5		2
A25	1000	5	5	5	3		2
A27	1000	5	3	5	2		1
A28	1000	5	5	5	4		3
A29	1000	5	5	5	5		3
A31	1000	2	0	2	2		0
A32	1000	5	5	5	5		3
A33	1000	5	4	5	3		2
A34	1000	5	4	5	3		1

ES 2 699 299 T3

A35	1000	5	2	2	2		1
A36	1000	5	5	5	4	4	2
A37	1000	5	3	5	1	4	2
A38	1000	5	4	5	4	4	0
A39	1000	5	4	5	4	4	2
A40	1000	5	5	5	4	4	4
A41	1000	5	4	4	4		2
A42	1000	5	5	5	5		3
A43	1000	5	5	5	5		2
A44	1000	5	4	5	5		2
A47	1000	4	4	4	4		0
A51	1000	5	5	5	5		3
A52	1000	5	5	5	5		4

Ejemplo 12b: Actividad herbicida después de la germinación

5 Se sembraron semillas de varias especies de prueba en suelo estándar en macetas. Después de 8 días de cultivo (después de la germinación) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona/agua (50:50) que contenía Tween 20 (monolaurato de polioxietilensorbitán, n.º de reg. CAS RN 9005-64-5) al 0,5 %. Las plantas de prueba entonces se cultivaron en un invernadero 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, se evaluó la prueba (5 = daños totales en la planta; 0 = ningún daño en la planta). Los resultados se muestran en la tabla 4.

10

Tabla 4: Aplicación después de la germinación

Número de ejemplo	Tasa (g/ha)	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX	ALOMY
A1	1000	5	5	5	5	5	5
A2	1000	5	5	5	5	4	5
A3	1000	5	5	5	5	2	5
A4	1000	5	5	5	5	0	4
A5	1000	5	5	5	5	5	5
A7	1000	5	5	5	5	3	4
A8	1000	5	4	1	1	1	1
A10	1000	5	5	5	5	4	5
A11	1000	5	5	3	3	2	2
A12	1000	5	5	5	2	2	2
A13	1000	5	5	4	4	2	3
A14	1000	5	5	5	5	3	4
A15	1000	5	5	3	4	1	3
A16	1000	5	5	5	5	5	5
A17	1000	5	5	5	5		5
A18	1000	5	5	2	4	5	2
A19	1000	5	5	5	5	4	5

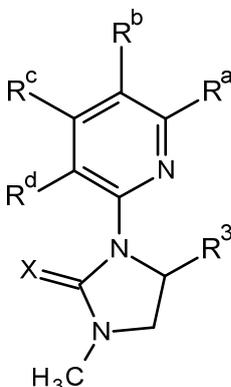
ES 2 699 299 T3

A20	1000	5	5	5	5	4	
A21	1000	5	5	5	5	5	
A22	1000	5	5	5	5	5	
A24	1000	5	5	5	5	5	
A25	1000	5	5	5	5	2	
A27	1000	5	5	3	5	3	
A28	1000	5	5	5	5	5	
A29	1000	5	5	5	5	4	
A31	1000	5	5	5	4	2	
A32	1000	5	5	5	5	5	
A33	1000	5	5	5	5	4	
A34	1000	5	5	5	5	3	
A35	1000	5	5	4	4	1	
A36	1000	5	5	5	5	5	5
A37	1000	5	5	5	4	4	5
A38	1000	5	5	5	5	4	5
A39	1000	5	5	5	5	4	5
A40	1000	5	5	5	5	4	5
A41	1000	5	5	5	5	2	
A42	1000	5	5	5	5	5	
A43	1000	5	5	5	5	5	
A44	1000	5	5	5	5	4	
A47	1000				4		
A51	1000	5	5	5	5	3	
A52	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*.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto herbicida de fórmula (I)



5

(I)

donde

X se selecciona de O y S;

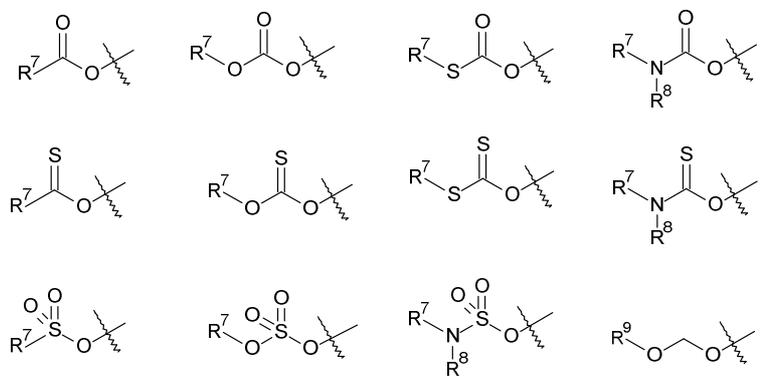
R^a se selecciona de hidrógeno y halógeno;

10 R^b se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenoiloxi C₂-C₄, alquinoiloxi C₂-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, un grupo R⁵R⁶N-, un grupo R⁵C(O)N(R⁶)-, un grupo R⁵S(O₂)N(R⁶)-, un grupo R⁵R⁶NSO₂-, un grupo R⁵R⁶NC(O)-, arilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, R⁵C(O)N(R⁶)-, R⁵R⁶NC(O)-, R⁵R⁶NSO₂-,
 15 R⁵S(O₂)N(R⁶)-, R⁵S(O)-, R⁵S(O₂)-, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃ y heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, R⁵C(O)NR⁶-, R⁵OC(O)-, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃ y un grupo heterociclilo;

R^c se selecciona de 1,1-difluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo y trifluorometilo;

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

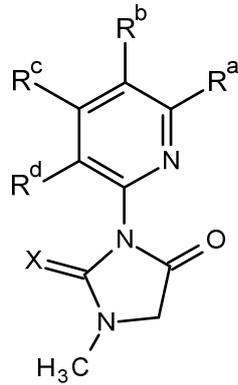
R³ se selecciona de halógeno, hidroxilo, -NR¹⁴R¹⁵ o cualquiera de los siguientes grupos



25 R⁵ y R⁶ se seleccionan, independientemente, de hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₁-C₆, o R⁵ y R⁶ junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de 3-6 miembros saturado o parcialmente insaturado que

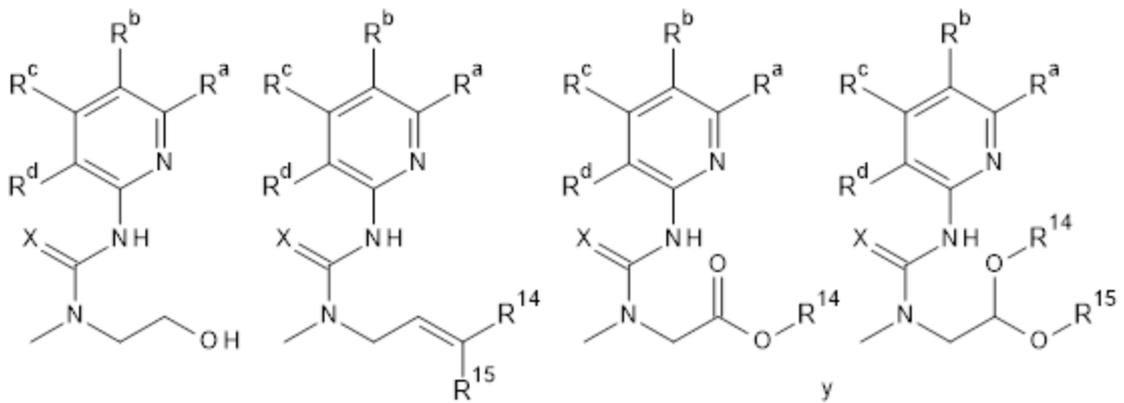
comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de S, O y N y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno y alquilo C₁-C₆;

- 5 R⁷ y R⁸ se seleccionan, independientemente, de alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, un grupo heteroarilo monocíclico C₅-C₁₀ que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente de N, O y S y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃ y un grupo arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃;
- 10 R⁹ se selecciona de alquilo C₁-C₆ y bencilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃;
- 15 R¹⁴ y R¹⁵ se seleccionan, independientemente, de 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 unidos forman un anillo de 3-6 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de S, O y N y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno y alquilo C₁-C₆;
- o un N-óxido o forma salina de los mismos.
2. El compuesto de la reivindicación 1, donde X es O.
3. El compuesto de la reivindicación 1 o reivindicación 2, donde R^a es hidrógeno.
- 20 4. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R^d es hidrógeno.
5. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde R³ se selecciona de hidroxilo, halógeno, alquilcarbonilo C₁-C₆, alcoxycarbonilo C₁-C₆ y ariloxycarbonilo, donde el grupo arilo puede estar sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃.
- 25 6. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R^b se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₃, heteroarilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi y arilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, ciano y metoxi.
- 30 7. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde X es O, R^a, R^b y R^d son hidrógeno, R^c es trifluorometilo y R³ es hidroxilo.
8. Una composición herbicida que comprende un compuesto de fórmula I como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 junto con al menos un adyuvante o diluyente aceptable en agricultura.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende un herbicida adicional además del compuesto de fórmula I.
- 35 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 que comprende un protector.
11. Uso de un compuesto de fórmula I como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 como herbicida.
- 40 12. Un método de control de malas hierbas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar a dichas malas hierbas o al emplazamiento de dichas malas hierbas, o a dichas plantas útiles o al emplazamiento de dichas plantas útiles, un compuesto de fórmula I como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.
13. Un intermedio de fórmula (III), donde X, R^a, R^b, R^c y R^d son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7:



(III)

14. Un intermedio seleccionado del grupo que comprende:



5

donde R^{14} , R^{15} , R^a , R^b , R^c y R^d son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.