

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 759**

51 Int. Cl.:

C07D 487/04 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2016 PCT/EP2016/053869**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16135196**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2016 E 16705968 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3262043**

54 Título: **Derivados de triazolotriazinona con actividad como herbicidas**

30 Prioridad:

27.02.2015 GB 201503365

20.03.2015 GB 201504749

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

06.06.2019

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)

Schwarzwaldallee 215

4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

MITCHELL, GLYNN y

CURLEY, LINDA HAZEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 715 759 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).

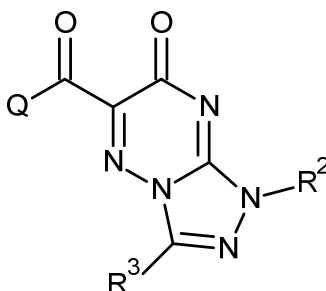
DESCRIPCIÓN

Derivados de triazolotriazinona con actividad como herbicidas

5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos herbicidas, a procedimientos para su preparación, a composiciones herbicidas que comprenden los nuevos compuestos, y a su uso para controlar malas hierbas, en particular en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento de plantas.

6-oxo-1, 6-dihidropirimidin-5-carboxamidas herbicidas se reseñan en el documento EP-A-2562174. 1, 2,4-triazina-3,5-diona-6-carboxamidas herbicidas se describen, por ejemplo, en el documento WO2014/053473. Derivados de oxopirazina herbicidas se describen en el documento WO2009/016841. La presente invención se refiere a nuevos compuestos de triazolotriazinona herbicidas.

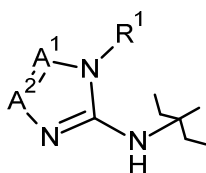
10 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I):



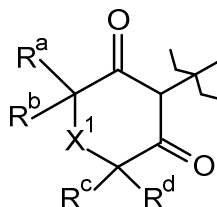
o una sal agronómicamente aceptable del mismo,

donde:-

15 Q es Q1 o Q2



(Q1)



(Q2)

A¹ y A² se seleccionan, independientemente, de CH y N, donde A¹ y A² no son ambos CH;

X¹ se selecciona del grupo que consiste en O, C(O) y (CR^eR^f);

20 R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f se seleccionan, cada uno independientemente, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₄, donde R^a y R^c pueden formar juntos una cadena de alquileo C₁-C₃;

R¹ se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆, haloalquil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃ y fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido con uno o más (p. ej., uno, dos o tres) sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, nitro y ciano;

25 R² se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueniil C₂-C₆, haloalqueniil C₂-C₆, alquiniil C₂-C₆, haloalquiniil C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃, alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₂-C₃-alquil C₁-C₃, -(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆, bencilo, fenilo y un heteroarilo de cinco o seis miembros, conteniendo el heteroarilo de uno a tres heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y donde el bencilo, fenilo o heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que
30 consiste en halógeno, alquil C₁-C₆, alqueniil C₂-C₆, alquiniil C₂-C₆, haloalquil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-S(O)p-, ciano y nitro;

R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y haloalquilo C₁-C₄;

$n = 1, 2$ o 3 ; y

$p = 0, 1$ o 2 .

Grupos alquilo que tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono incluyen, por ejemplo, metilo (Me, CH₃), etilo (Et, C₂H₅), *n*-propilo (*n*-Pr), isopropilo (*i*-Pr), *n*-butilo (*n*-Bu), isobutilo (*i*-Bu), *sec.*-butilo y *terc.*-butilo (*t*-Bu).

- 5 Grupos alqueno que tienen una longitud de cadena de 2 a 6 átomos de carbono incluyen, por ejemplo, -CH=CH₂ (vinilo) y -CH₂-CH=CH₂ (alilo).

Grupos alquino que tienen una longitud de cadena de 2 a 6 átomos de carbono incluyen, por ejemplo, -C≡CH (etinilo) y -CH₂-C≡CH (propargilo).

- 10 Halógeno (o halo) abarca flúor, cloro, bromo o yodo. Lo mismo se aplica correspondientemente a halógeno en el contexto de otras definiciones, tales como haloalquilo, haloalqueno, haloalquino o haloalquino.

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

- 15 Los grupos alcoxi tienen preferentemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec.*-butoxi o *terc.*-butoxi o un isómero de pentiloxi o hexiloxi, preferentemente metoxi y etoxi. También debería apreciarse que dos sustituyentes alcoxi presentes en el mismo átomo de carbono pueden unirse para formar un grupo espiro. Por tanto, los grupos metilo presentes en dos sustituyentes metoxi pueden unirse para formar un sustituyente 1,3-dioxolano espiránico, por ejemplo. Este tipo de posibilidad queda contemplada por el alcance de la presente invención.

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

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

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

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

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

Alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃- es, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, *n*-propoximetilo, *n*-propoxietilo, isopropoximetilo o isopropoxietilo.

Haloalcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃- es, por ejemplo, 2,2,2-trifluoroetoximetil-.

- 35 Alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₂-C₃-alquil C₁-C₃- es, por ejemplo, metoxietoximetil-.

Grupos cicloalquilo tienen preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, por ejemplo, ciclopropil (*c*-propilo (*c*-Pr)), ciclobutil (*c*-butilo (*c*-Bu)), ciclopentilo (*c*-pentilo) y ciclohexil (*c*-hexilo) y pueden estar sustituidos o no sustituidos.

- 40 Heteroarilo es, por ejemplo, furanilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirazinilo, pirimidinilo y triazolilo.

En un aspecto particular de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I), donde Q es Q¹, A¹ es CH y A² es N.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I), donde Q es Q¹, A¹ es N y A² es CH.

- 45 En una realización preferida, Q es Q¹ y R¹ se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y propilo, preferentemente metilo.

Particularmente preferido es un compuesto de Fórmula (I), donde Q es Q¹ y tanto A¹ como A² son N.

En otro aspecto particular de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I), donde Q es Q2, X¹ es CR^eR^f.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I), donde Q es Q2, X¹ es CR^eR^f y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son hidrógeno.

- 5 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I), donde Q es Q2, X¹ es CR^eR^f y R^b, R^d, R^e y R^f son hidrógeno y R^a y R^c juntos forman una cadena de alquileo C₂ (es decir, -CH₂-CH₂-).

En un aspecto particular, R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆ (p. ej., metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *i*-pentilo) y haloalquilo C₁-C₆ (p. ej., 1,1,1 trifluorobutil-).

- 10 En otro aspecto, R² es fenilo o un heteroarilo seleccionado del grupo que consiste en furanilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirazinilo, pirimidinilo y triazolilo, todos los cuales pueden estar opcionalmente sustituidos tal como se describe en esta memoria. En una realización preferida, R² es fenilo, que puede estar opcionalmente sustituido tal como se describe en esta memoria. En una realización particularmente preferida, R² es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más (p. ej., uno, dos o tres) sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno (especialmente flúor y/o cloro), alquil C₁-C₆- (especialmente metilo), haloalquil C₁-C₆- (especialmente trifluorometilo), alcoxi C₁-C₆- (especialmente metoxi-), haloalcoxi C₁-C₆- (especialmente trifluorometoxi-, alquil C₁-C₆-S(O)p- (especialmente -SO₂-metilo), ciano y nitro.
- 15

En una realización preferida R³ es hidrógeno.

- 20 Compuestos de Fórmula (I) (y determinados compuestos intermedios utilizados para sintetizar el compuesto de Fórmula (I)) pueden contener centros asimétricos y pueden estar presentes como un enantiómero único, pares de enantiómeros en cualquier proporción o, en los casos en los que estén presentes más de un centro asimétrico, contener diastereoisómeros en todas las relaciones posibles. Habitualmente, uno de los enantiómeros tiene una actividad biológica potenciada en comparación con las otras posibilidades.

De manera similar, en los casos en los que haya alquenos disustituidos, estos pueden estar presentes en la forma E o Z o como mezclas de ambas en cualquier proporción.

- 25 Además, compuestos de Fórmula (I) pueden estar en equilibrio con formas tautoméricas alternativas. Se apreciará que todas las formas tautoméricas (tautómeros individuales o mezclas de los mismos), mezclas racémicas e isómeros individuales están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

- 30 La presente invención también incluye sales agrónomicamente aceptables que los compuestos de Fórmula (I) pueden formar con aminas (por ejemplo, amoníaco, dimetilamina y trietilamina), bases de metales alcalinos y alcalinotérreos o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos, óxidos, alcóxidos, hidrogenocarbonatos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos empleados como formadores de sales, cabe destacar los hidróxidos, alcóxidos, óxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente los de sodio, magnesio y calcio. También se puede utilizar la correspondiente sal de trimetilsulfonio.

- 35 Los compuestos de Fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden utilizarse como herbicidas por sí mismos, pero generalmente se formulan en composiciones herbicidas utilizando adyuvantes de formulación, tales como soportes, disolventes y agentes tensioactivos (SFA). Por tanto, la presente invención proporciona además una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas y un adyuvante de formulación agrónomicamente aceptable. La composición puede estar en forma de concentrados que se diluyen antes de usarlos, aunque también se pueden preparar composiciones listas para usar. La dilución final se suele hacer con agua, pero se puede hacer, en lugar de con agua, o además de con esta, con, por ejemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.
- 40

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.

- 45 Las composiciones se pueden elegir entre varios tipos de formulaciones, muchas de las cuales se describen en el Manual Sobre el Desarrollo y el Uso de las Especificaciones para Productos para la Protección de Plantas de la FAO, 5.ª Edición, 1999. Estas incluyen polvos espolvoreables (PE), polvos solubles (PS), gránulos solubles en agua (GS), gránulos dispersables en agua (GD), polvos humectables (PH), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (LAc), líquidos de volumen ultrabajo (LU), concentrados emulsionables (CE), concentrados dispersables (CD), emulsiones (tanto de aceite en agua (EAg) como de agua en aceite (EAc)), microemulsiones (ME), concentrados en suspensión (CS), aerosoles, suspensiones de cápsulas (SC) y formulaciones para el tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cualquier caso dependerá del objetivo específico previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (I).
- 50

- 55 Los polvos espolvoreables (PE) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofillita, bentonita, alúmina, montmorillonita, diatomita,

carbonato de calcio, tierras diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y moliendo mecánicamente la mezcla hasta un polvo fino.

5 Los polvos solubles (PS) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como polisacáridos) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersibilidad/solubilidad en agua. A continuación, la mezcla se muele hasta obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (GS).

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

15 Los gránulos (GR) se pueden formar granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o vehículos sólidos en polvo, o a partir de gránulos sin tratar preformados por absorción de un compuesto de fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de batán, diatomita, tierras diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo el compuesto de fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) sobre un material central duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando si fuera necesario. Los agentes que se emplean habitualmente para facilitar la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como alcoholes, éteres, cetonas, ésteres y disolventes del petróleo aromáticos y alifáticos) y agentes aglutinantes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o más aditivos diferentes en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

25 Los concentrados dispersables (CD) se pueden preparar disolviendo un compuesto de fórmula (I) en agua o un disolvente orgánico tal como una cetona, alcohol o éter glicólico. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o evitar la cristalización en un tanque de pulverización).

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

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

45 Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más AT, para producir de forma espontánea una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Hay un compuesto de fórmula (I) presente inicialmente en el agua o en la mezcla de disolventes/AT. Los disolventes adecuados para emplear en las ME incluyen los descritos previamente en la presente para emplear en CE o en EAg. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (se puede determinar qué sistema está presente mediante medidas de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para diluirla en agua, en cuyo caso se puede mantener como una microemulsión o puede formar una emulsión de aceite en agua convencional.

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

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula (I) y un propulsor adecuado (por ejemplo, *n*-butano). Un compuesto de fórmula (I) también pueden disolverse o dispersarse en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para su uso en bombas de pulverización no presurizadas, accionadas manualmente.

- 5 Las suspensiones de cápsulas (SC) se pueden preparar de una manera similar a la preparación de formulaciones de EAg, pero con una fase de polimerización adicional de modo que se obtenga una dispersión acuosa de gotas de aceite, en que cada gota de aceite está encapsulada por una cubierta polimérica y contiene un compuesto de fórmula (I) y, opcionalmente, un vehículo o diluyente para el mismo. La envoltura polimérica se puede producir mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las
10 composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y se pueden utilizar para el tratamiento de semillas. Un compuesto de fórmula (I) también puede formularse en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

- 15 La composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición, por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución en superficies; la resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o la captación o movilidad de un compuesto de fórmula (I). Aditivos de este tipo incluyen agentes tensioactivos (AT), aditivos de rociado a base de aceites, por ejemplo, determinados aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como aceite de soja y colza), y mezclas de estos con otros adyuvantes que bio-
potenciadores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de Fórmula (I)).

- 20 Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser AT de tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

AT de tipo catiónico adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolinas y sales de aminas.

- 25 AT aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, laurilsulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecylbencenosulfonato de sodio, dodecylbencenosulfonato de calcio, butilnaftalensulfonato y mezclas de di-*isopropil*- y tri-*isopropil*-naftalensulfonatos de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de éter alcohólicos (por ejemplo, laureth-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo laureth-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo, la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente, estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, sulfonatos, tauratos y
30 lignosulfonatos de parafina u olefina.

AT de tipo anfótero adecuados incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

- 35 AT de tipo no iónico adecuados incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos); óxidos de aminas (por ejemplo, óxido de laurildimetilamina); y lecitinas.

- 40 Agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrofílicos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas esponjosas (tales como bentonita o atapulgita).

- 45 La composición de la presente puede comprender además al menos un pesticida adicional. Por ejemplo, los compuestos de acuerdo con la invención también se pueden utilizar combinados con otros herbicidas o reguladores del crecimiento de las plantas. En una realización preferida, el pesticida adicional es un herbicida y/o un protector para herbicidas. Ejemplos de mezclas de este tipo son (en las que T representa un compuesto de Fórmula I). I + acetoclor, I + acifluorfen, I + acifluorfen-sodio, I + aclonifen, I + acroleína, I + alaclor, I + aloxidim, I + ametrina, I + amicarbazona, I + amidosulfurón, I + aminopiridil, I + amitrol, I + anilofós, I + asulam, I + atrazina, I + azafenidina, I + azimsulfurón, I + BCPC, I + beflubutamida, I + benazolina, I + bencarbazona, I + benfluralina, I + benfuresato, I + bensulfurón, I + bensulfurón-metilo, I + bensulida, I + bentazona, I + benzfendizona, I + benzobiciclón, I +
50 benzofenap, I + biciclopirona, I + bifenox, I + bilanafós, I + bispiribac, I + bispiribac-sodio, I + bórax, I + bromacilo, I + bromobutida, I + bromoxinilo, I + butaclor, I + butamifós, I + butralina, I + butroxidim, I + butilato, I + ácido cacodílico, I + clorato de calcio, I + cafenstrol, I + carbetamida, I + carfentrazona, I + carfentrazona-etilo, I + clorflurenol, I + clorflurenol-metilo, I + cloridazón, I + clorimurón, I + clorimurón-etilo, I + ácido cloroacético, I + clorotolurón, I + clorprofam, I + clorsulfurón, I + clortal, I + clortal-dimetilo, I + cinidón-etilo, I + cinmetilina, I + cinosulfurón, I +
55 cisanilida, I + cletodim, I + clodinafop, I + clodinafop-propargilo, I + clomazona, I + clomeprop, I + clopiralid, I + cloransulam, I + cloransulam-metilo, I + cianazina, I + cicloato, I + ciclosulfamurón, I + cicloxidim, I + cihalofop, I + cihalofop-butilo, I + 2,4-D, I + daimurón, I + dalapón, I + dazomet, I + 2,4-DB, I + I + desmedifam, I + dicamba, I + diclobenilo, I + diclorprop, I + diclorprop-P, I + diclofop, I + diclofop-metilo, I + diclosulam, I + difenzoquat, I +

metilsulfato de difenzoquat, I + diflufenicán, I + diflufenzopir, I + dimefurón, I + dimepiperato, I + dimetaclor, I + dimetametrina, I + dimetenamida, I + dimetenamida-P, I + dimetipina, I + ácido dimetilarsínico, I + dinitramina, I + dinoterb, I + difenamida, I + dipropetrina, I + diquat, I + dibromuro de diquat, I + ditiopir, I + diurón, I + endotal, I + EPTC, I + esprocarb, I + etalfuralina, I + etametsulfurón, I + etametsulfurón-metilo, I + etefón, I + etofumesato, I + etoxifeno, I + etoxisulfurón, I + etobenzanida, I + fenoxaprop-P, I + fenoxaprop-P-etilo, I + fenquinotriona, I + fentrazamida, I + sulfato ferroso, I + flamprop-M, I + flazasulfurón, I + florasulam, I + fluazifop, I + fluazifop-butilo, I + fluazifop-P, I + fluazifop-P-butilo, I + fluazolato, I + flucarbazona, I + flucarbazona-sodio, I + flucetosulfurón, I + flucloralina, I + flufenacet, I + flufenpir, I + flufenpir-etilo, I + flumetralina, I + flumetsulam, I + flumiclorac, I + flumiclorac-pentilo, I + flumioxazina, I + flumipropina, I + fluometurón, I + fluoroglicofeno, I + fluoroglicofeno-etilo, I + fluoxaprop, I + flupoxam, I + flupropacilo, I + flupropanato, I + flupirsulfurón, I + flupirsulfurón-metil-sodio, I + flurenol, I + fluridona, I + flurocloridona, I + fluroxipir, I + flurtamona, I + flutiacet, I + flutiacet-metilo, I + fomesafeno, I + foramsulfurón, I + fosamina, I + glufosinato, I + glufosinato-amonio, I + glifosato, I + halauxifeno, I + halosulfurón, I + halosulfurón-metilo, I + haloxifop, I + haloxifop-P, I + hexazinona, I + imazametabenz, I + imazametabenz-metilo, I + imazamox, I + imazapic, I + imazapir, I + imazaquina, I + imazetapir, I + imazosulfurón, I + indanofano, I + indaziflam, I + yodometano, I + yodosulfurón, I + yodosulfurón-metil-sodio, I + ioxinilo, I + isoproturón, I + isourón, I + isoxabeno, I + isoxaclortol, I + isoxaflutol, I + isoxapirifop, I + karbutilato, I + lactofeno, I + lenacilo, I + linurón, I + mecoprop, I + mecoprop-P, I + mefenacet, I + mefluidida, I + mesosulfurón, I + mesosulfurón-metilo, I + mesotriona, I + metam, I + metamifop, I + metamitrón, I + metazaclor, I + metabenziazurón, I + metazol, I + ácido metilarsónico, I + metildimrón, I + isotiocianato de metilo, I + metolaclor, I + S-metolaclor, I + metosulam, I + metoxurón, I + metribuzina, I + metsulfurón, I + metsulfurón-metilo, I + molinato, I + monolinurón, I + naproanilida, I + naptopamida, I + naptalam, I + neburón, I + nicosulfurón, I + glifosato de n-metilo, I + ácido nonanoico, I + norflurazón, I + ácido oleico (ácidos grasos), I + orbencarb, I + ortosulfamurón, I + orizalina, I + oxadiargilo, I + oxadiazona, I + oxasulfurón, I + oxaziclomefona, I + oxifluorfenol, I + paraquat, I + dicloruro de paraquat, I + pebulato, I + pendimetalina, I + penoxsulam, I + pentaclorofenol, I + pentanoclor, I + pentoxazona, I + petoxamida, I + fenmedifam, I + picloram, I + picolinafeno, I + pinoxadeno, I + piperofós, I + pretilaclor, I + primisulfurón, I + primisulfurón-metilo, I + prodiamina, I + profoxidim, I + prohexadiona-calcio, I + prometón, I + prometrina, I + propaclor, I + propanilo, I + propaquizafop, I + propazina, I + profam, I + propisoclor, I + propoxicarbazona, I + propoxicarbazona-sodio, I + propizamida, I + prosulfocarb, I + prosulfurón, I + piraclonilo, I + piraflufeno, I + piraflufeno-etilo, I + pirasulfotol, I + pirazolinato, I + pirazosulfurón, I + pirazosulfurón-etilo, I + pirazoxifeno, I + piribenzoxim, I + piributicarb, I + piridafol, I + piridato, I + piriftalida, I + piriminobac, I + piriminobac-metilo, I + pirimisulfano, I + piritiobac, I + piritiobac-sodio, I + piroxasulfona, I + piroxsulam, I + quinclorac, I + quinmerac, I + quinoclamina, I + quizalofop, I + quizalofop-P, I + rimsulfurón, I + saflufenacilo, I + setoxidim, I + sidurón, I + simazina, I + simetrina, I + clorato de sodio, I + sulcotriona, I + sulfentrazona, I + sulfometurón, I + sulfometurón-metilo, I + sulfosato, I + sulfosulfurón, I + ácido sulfúrico, I + tebutiurón, I + tefuriltriona, I + tembotriona, I + tepraloxidim, I + terbacilo, I + terbumetona, I + terbutilazina, I + terbutrina, I + tenilclor, I + tiazopir, I + tifensulfurón, I + tiencarbazona, I + tifensulfurón-metilo, I + tiobencarb, I + topamezona, I + tralkoxidim, I + tri-alato, I + triasulfurón, I + triaziflam, I + tribenurón, I + tribenurón-metilo, I + triclopir, I + trietazina, I + trifloxisulfurón, I + trifloxisulfurón-sodio, I + trifluralina, I + triflusulfurón, I + triflusulfurón-metilo, I + trihidroxitriazina, I + trinexapac-etilo, I + tritosulfurón, I + éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético (n.º de reg. CAS 353292-31-6). Los compuestos de la presente invención también se pueden combinar con compuestos herbicidas divulgados en los documentos WO 06/024820 y/o WO 07/096576.

Los participantes en la mezcla del compuesto de Fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., en El Manual de Plaguicidas, Decimosexta Edición, British Crop Protection Council, 2012.

El compuesto de fórmula I también puede emplearse en mezclas con otros agentes agroquímicos tales como fungicidas, nematocidas o insecticidas, cuyos ejemplos se proporcionan en The Pesticide Manual.

La relación de mezcla del compuesto de fórmula I respecto al componente de la mezcla que lo acompaña es preferentemente de 1: 100 a 1000:1.

Las mezclas pueden usarse ventajosamente en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso el "principio 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 utilizarse en combinación con uno o más protectores. Asimismo, también pueden emplearse mezclas de un compuesto de fórmula I de acuerdo con la invención con uno o más herbicidas adicionales combinados con uno o más protectores. Los protectores pueden ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida (n.º de reg. CAS 221667-31-8), diclormida, fenclozazol-etilo, fenclopirim, fluxofenim, furilazol y el isómero R correspondiente, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, oxabetrinilo, N-isopropil-4-(2-metoxibenzoil)sulfamoil)benzamida (n.º de reg. CAS 221668-34-4). Otras posibilidades incluyen compuestos protectores descritos, por ejemplo, en el documento EP0365484, p. ej., N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Son particularmente preferidas mezclas de un compuesto de Fórmula I con ciprosulfamida, isoxadifen-etilo, cloquintocet-mexilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

Los protectores del compuesto de Fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., en El Manual de Plaguicidas, 16ª Edición (BCPC), 2012. La referencia a cloquintocet-mexilo

también se aplica a una sal de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio del mismo, como se describe en el documento WO 02/34048, y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica a fenclorazol, etc.

5 Preferiblemente, la relación de mezcla de compuesto de Fórmula I a protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

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

10 La presente invención proporciona además un método para controlar las malas hierbas en un lugar, comprendiendo dicho método la aplicación al lugar de una cantidad controladora de malas hierbas de una composición que comprende un compuesto de Fórmula (I). Además de ello, la presente invención proporciona, además, un método para controlar selectivamente las malas hierbas en un lugar, que comprende plantas de cultivo y malas hierbas, en donde el método comprende la aplicación al lugar de una cantidad controladora de las malas hierbas de una composición de acuerdo con la presente invención. "Controlar" significa eliminar, reducir o ralentizar el crecimiento, o prevenir o reducir la germinación. Generalmente, las plantas que se tienen que controlar son plantas no deseadas (malas hierbas). "Emplazamiento" significa el área en la que las plantas están creciendo o crecerán. Algunas plantas de cultivo pueden ser inherentemente tolerantes a los efectos herbicidas de los compuestos de Fórmula (I). Sin embargo, en algunos casos, es posible que sea necesario diseñar la tolerancia en la planta de cultivo, por ejemplo, mediante ingeniería genética. Por lo tanto, es posible que la planta de cultivo sea tolerante a inhibidores de HPPD a través de la ingeniería genética. Se conocen métodos para hacer que plantas de cultivo sean tolerantes a los inhibidores de HPPD, por ejemplo a partir del documento WO0246387. Por lo tanto, en una realización incluso más preferida, la planta de cultivo es transgénica con respecto a un polinucleótido que comprende una secuencia de ADN que codifica una enzima HPPD resistente a inhibidor de HPPD derivada de una bacteria, más particularmente de *Pseudomonas fluorescens* o *Shewanella colwelliana*, o de una planta, más particularmente, derivado de una planta monocotiledónea o, aún más particularmente, de una especie de cebada, maíz, trigo, arroz, *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* o *Avena*. Se conocen varios "eventos" transgénicos de soja tolerantes a HPPD, e incluyen, por ejemplo, SYHT04R (documento WO2012/082542), SYHT0H2 (documento WO2012/082548) y FG72. Plantas de cultivo en las que se puede utilizar la composición de acuerdo con la invención incluyen, por lo tanto, cultivos tales como cereales, por ejemplo cebada y trigo, algodón, colza, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar y césped.

30 Las plantas de cultivo también pueden incluir árboles, tales como árboles frutales, palmeras, cocoteros u otros frutos secos. También se incluyen vides tales como uvas, arbustos frutales, plantas frutales y hortalizas.

35 Las tasas de aplicación de los compuestos de Fórmula I pueden variar dentro de amplios límites y dependen de la naturaleza del suelo, del método de aplicación (antes o después de la emergencia, aderezo de semillas, aplicación al surco de semillas, no aplicación de labranza, etc.), de la planta del cultivo, de la o las malas hierbas que deben controlarse, de las condiciones climáticas reinantes y de otros factores que se rigen por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. 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.

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

45 Debe entenderse que las plantas de cultivo incluyen también aquellas plantas de cultivo que se han hecho tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej., inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) mediante métodos convencionales de reproducción o por ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a las imidazolinonas, p. ej., imazamox, por métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (canola) Clearfield®. 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, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

50 Las plantas de cultivo también deben entenderse como aquellas que se han hecho resistentes a insectos dañinos por métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al barrenador del 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 que se forma de forma natural por las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas capaces de 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 una resistencia a insecticidas 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 o sus materiales de semillas pueden ser tanto resistentes a los herbicidas como, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerantes a glifosato.

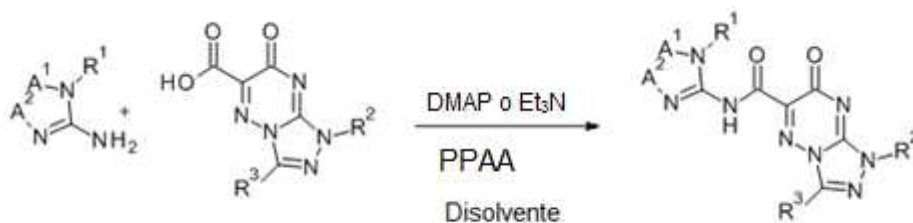
También se debe entender que las plantas de cultivo incluyen aquellas que se obtienen por métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y contienen los denominados rasgos de salida (p. ej., estabilidad al almacenamiento mejorada, mayor valor nutricional y sabor mejorado).

5 Otras plantas útiles incluyen pasto, por ejemplo, en campos de golf, praderas, parques y arcones, o que se cultivan comercialmente para obtener césped, y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

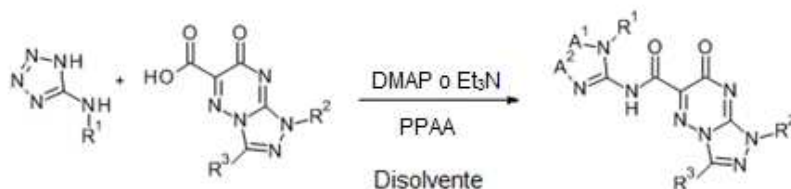
10 Las composiciones se pueden emplear para controlar plantas no deseadas (colectivamente, "malas hierbas"). Las malas hierbas que se tienen que controlar pueden ser especies monocotiledóneas, por ejemplo, Agrostis, Alopecurus, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Cyperus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Lolium, Monochoria, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria y Sorghum, y especies dicotiledóneas, por ejemplo, Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Chenopodium, Chrysanthemum, Conyza, Galium, Ipomoea, Nasturtium, Sida, Sinapis, Solanum, Stellaria, Veronica, Viola y Xanthium. Las malas hierbas también pueden incluir plantas que se pueden considerar plantas de cultivo, pero que crecen fuera de un área de cultivo ("escapes") o que crecen a partir de semillas abandonadas de una plantación previa de un cultivo diferente ("voluntarios"). Dichos voluntarios o escapes pueden ser tolerantes a otros herbicidas determinados.

15 Los compuestos de la presente invención se pueden preparar de acuerdo con los siguientes esquemas.

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

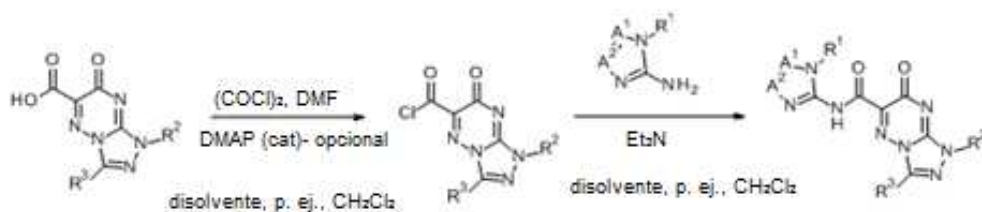


Esquema 2:- Reacción de un ácido carboxílico activado con un 5-(alquilamino)tetrazol:



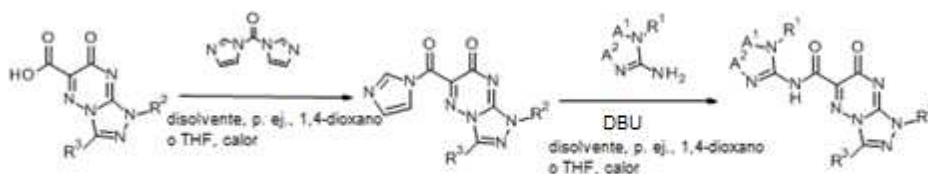
20 En cada caso, DMAP = 4-(dimetilamino)piridina, Et₃N = trietilamina, PPAA = 1-anhídrido cíclico del ácido propanofosfónico, el disolvente es un disolvente orgánico no prótico tal como acetato de etilo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetilformamida o diclorometano, y la reacción se puede someter a calentamiento por irradiación de microondas.

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



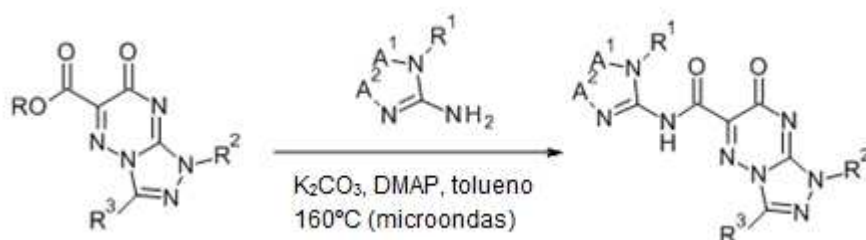
25 donde DMF = dimetilformamida.

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



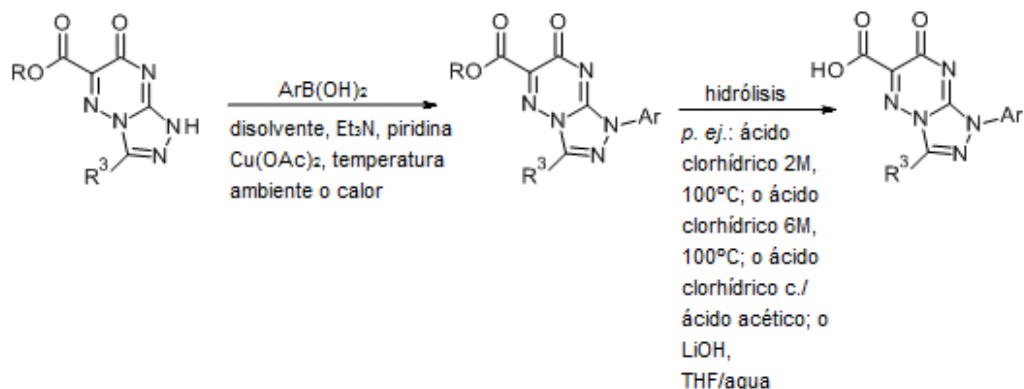
donde THF = tetrahidrofurano y DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno

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



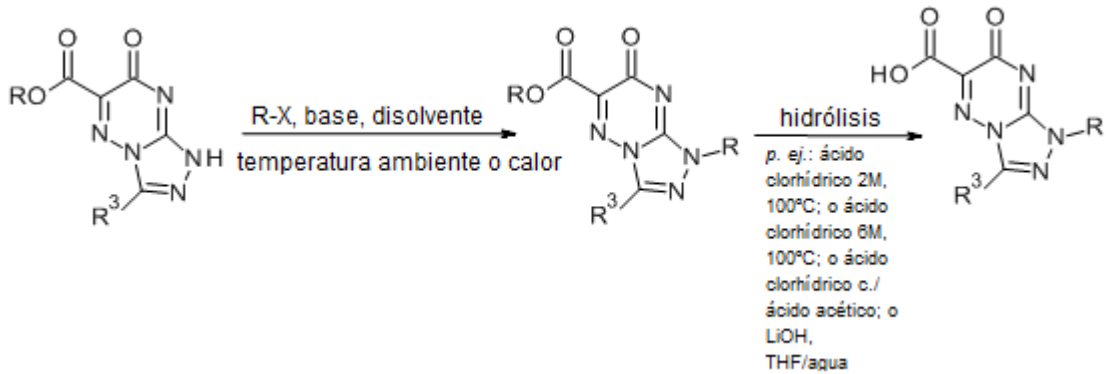
10 Los ácidos carboxílicos y los ésteres utilizados en los Esquemas 1 - 5 se pueden preparar por métodos conocidos, o métodos análogos a los métodos conocidos. En los Esquemas 6 y 7, que figuran a continuación, se dan ejemplos de métodos de este tipo.

Esquema 6: Preparación de ésteres y ácidos carboxílicos de N-arilo y N-heteroarilo triazolotriazinona:



donde Ar es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, y el disolvente es un disolvente orgánico no prótico tal como tetrahidrofurano o diclorometano.

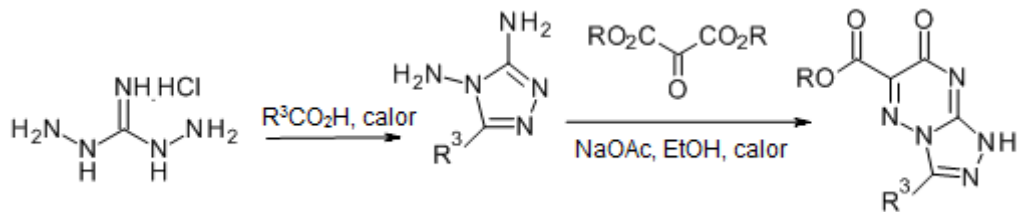
15 **Esquema 7:** Preparación de ésteres y ácidos carboxílicos de N-alquil triazolotriazinona:



5 donde R es un grupo alquilo opcionalmente sustituido, X es un grupo lábil tal como cloro, bromo, yodo, 4-toluenosulfoniloxi o trifluorometanosulfoniloxi, el disolvente es un disolvente orgánico no prótico tal como dimetilformamida (DMF) o acetonitrilo y la base es una base inorgánica tal como carbonato de cesio, carbonato de potasio o carbonato de calcio.

Los ésteres carboxílicos de triazolotriazinona utilizados en los Esquemas 6 y 7 se pueden preparar por métodos conocidos, o métodos análogos a los métodos conocidos. Un ejemplo de un método de este tipo se da en el Esquema 8, que figura a continuación.

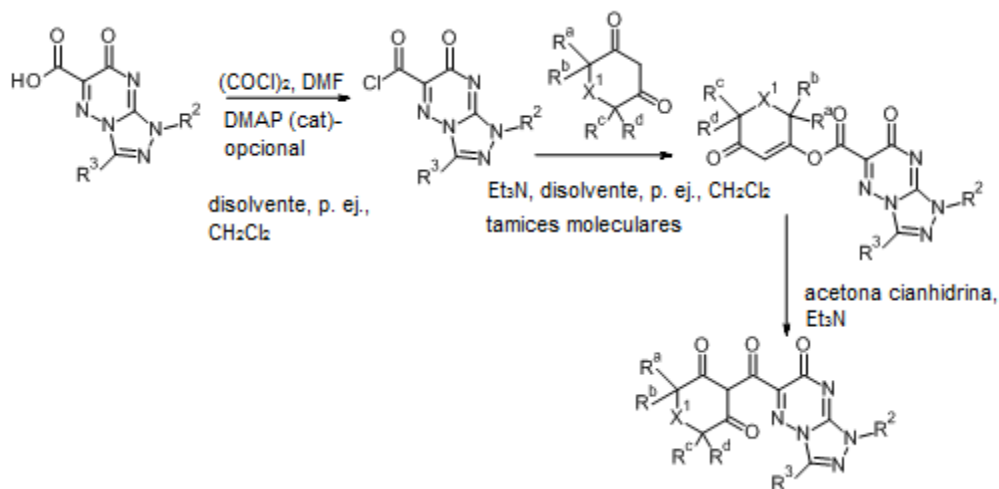
Esquema 8: Preparación de ésteres carboxílicos de triazolotriazinona:



10

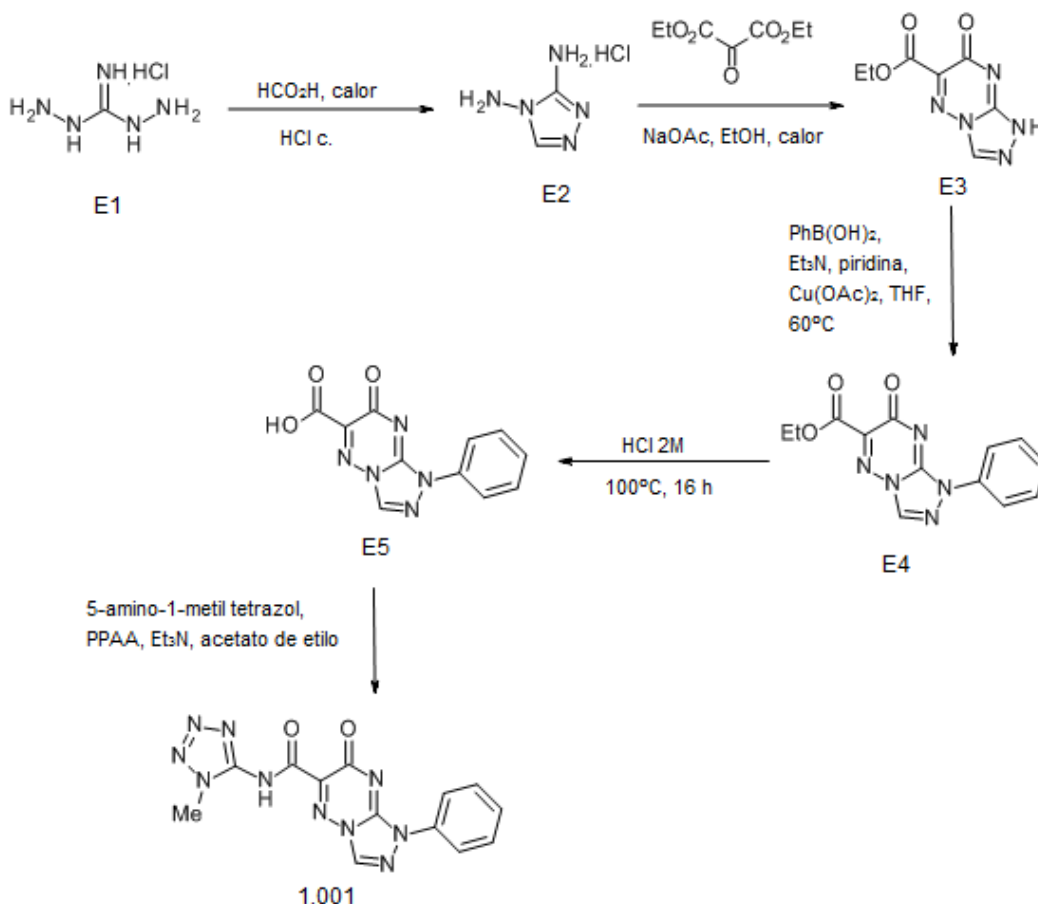
donde NaOAc = acetato de sodio y EtOH = etanol.

Esquema 9: Acilación de una 1,3-diona cíclica:



15 Los siguientes ejemplos no limitantes proporcionan métodos de síntesis específicos para compuestos representativos de la presente invención, tal como se menciona en las Tablas 1 a 7 que figuran a continuación.

Ejemplo de Preparación 1: Preparación del compuesto 1.001



Paso 1: Una solución de compuesto E1 (20,0 g, 0,162 mol) en ácido fórmico (100 mL) se calentó a 120°C y se agitó durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió luego a temperatura ambiente y se añadió HCl conc. (100 mL). La mezcla se calentó luego a 120°C y se agitó durante 6 horas más. La mezcla enfriada se concentró luego a presión reducida, y el residuo se trituroó con metanol seguido de dietiléter para proporcionar el compuesto E2 (20,0 g).

¹H RMN (d6-DMSO): 6,18 (2H, s a); 8,29 (2H, s a); 8,43 (1H, s); 13,99 (1H, s a)

Paso 2: Una solución agitada del compuesto E2 (20,0 g, 0,148 mol) en etanol (200 ml) se trató con acetato de sodio (20,0 g, 0,222 mol) seguido de cetomalonato de dietilo (45 mL, 0,296 mol). La mezcla de reacción se calentó luego a 90°C y se agitó durante 16 horas. La solución enfriada se concentró luego a presión reducida para dejar un sólido gomoso amarillo, que se agitó con agua (200 mL) durante 30 min. El sólido se separó por filtración, se lavó con dietiléter y se secó en alto vacío para proporcionar el compuesto E3 (12,0 g).

¹H RMN (d6-DMSO): 1,30 (3H, t); 4,36 (2H, c); 9,13 (1H, s); 14,23 (1H, s a)

Paso 3: Una solución agitada de compuesto E3 (5,0 g, 23,9 mmol) y ácido fenilborónico (5,8 g, 47,8 mmol) en tetrahidrofurano (THF; 200 mL) se trató con trietilamina (10,0 mL, 71,7 mmol), piridina (6 mL, 71,7 mmol) y acetato de cobre (II) (8,6 g, 47,8 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 60°C y se agitó durante 4 horas. La mezcla enfriada se filtró luego, el material sólido se lavó dos veces con diclorometano y los filtrados reunidos se evaporaron a presión reducida. El residuo se disolvió en acetato de etilo y la capa orgánica se lavó con HCl 2M acuoso, seguido de salmuera. La capa orgánica se separó luego, se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida para obtener el producto bruto. Esto se purificó por cromatografía en gel de sílice, eluyendo con mezclas de acetato de etilo-hexano al 10-50% para proporcionar compuesto E4 (1,2 g).

¹H RMN (d6-DMSO): 1,32 (3H, t); 4,40 (2H, c); 7,45 (1H, t); 7,61 (2H, t); 7,98 (2H, d); 9,48 (1H, s)

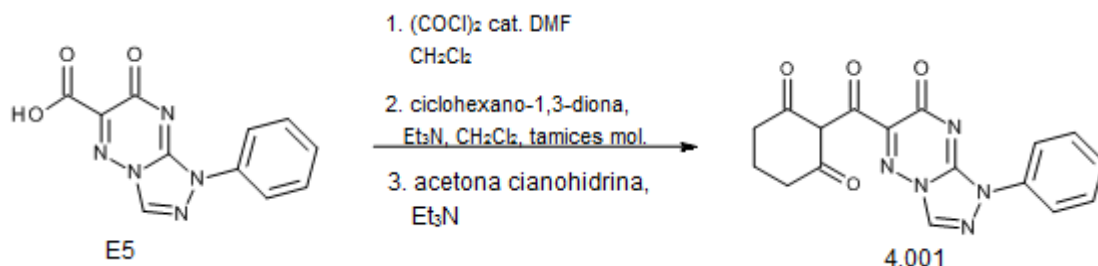
Paso 4: Una mezcla de compuesto E4 (0,50 g, 1,75 mmol) y ácido clorhídrico 2M (10 mL) se agitó a 100°C durante 16 horas. Después de completarse la reacción, la mezcla de reacción enfriada se concentró a presión reducida, y el residuo se trituroó con metanol y dietiléter para proporcionar el compuesto E5 (0,41 g).

Paso 5: Una solución agitada de compuesto E5 (0,30 g, 1,16 mmol) en THF (30 mL) se trató con 5-amino-1-metiltetrazol (0,12 g, 1,16 mmol), trietilamina (0,7 mL, 4,66 mmol), anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico (PPAA) [50% en acetato de etilo (4 mL, 7 mmol)], y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La

mezcla de reacción se diluyó luego con acetato de etilo y la capa orgánica se lavó con agua, seguido de salmuera. La capa orgánica se separó luego, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida. El residuo bruto se purificó por cromatografía en gel de sílice, eluyendo con metanol al 0-10% en diclorometano para obtener compuesto 1.001 (0,08 g).

5 1H RMN (d6-DMSO): 3,98 (3H, s); 7,48 (1H, t); 7,64 (2H, t); 8,01 (2H, d); 9,67 (1H,s); 12,34 (1H, s a)

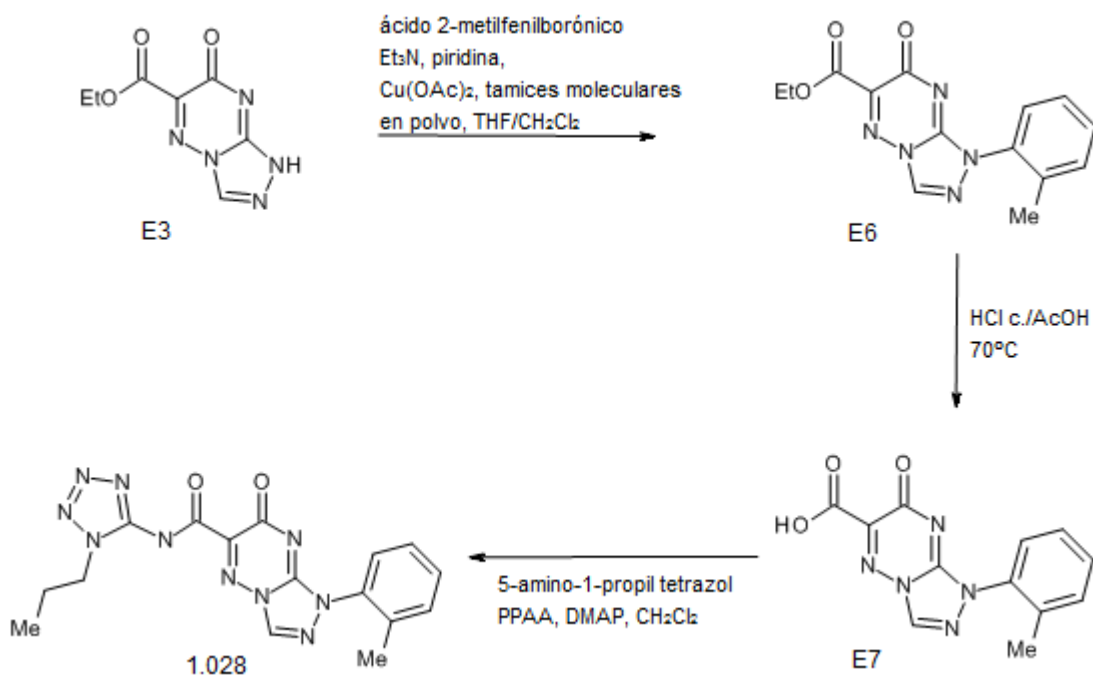
Ejemplo de Preparación 2: Preparación del compuesto 4.001



Paso 1: Una solución agitada de compuesto **E5**, preparada tal como se describe en el Ejemplo de Preparación 1, Paso 4 (0,30 g, 1,16 mmol) en diclorometano (15 mL) se enfrió a 0°C y se trató con dimetilformamida (0,1 mL) seguido de cloruro de oxalilo (0,3 mL, 2,41 mmol). La mezcla se dejó calentar después a temperatura ambiente y se agitó durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró luego a presión reducida y el cloruro de ácido bruto residual se disolvió en diclorometano (15 mL) seguido de la adición de tamices moleculares. La mezcla de reacción se enfrió luego a 0°C con agitación, y se añadieron trietilamina (0,5 mL, 3,62 mmol) y ciclohexano-1, 3-diona (0,16 g, 1,44 mmol). La mezcla resultante se dejó calentar después a temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas más. Luego se añadieron trietilamina (0,5 mL, 3,62 mmol) y cianhidrina de acetona (0,1 g, 1,2 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se diluyó luego con diclorometano y se filtró a través de celite para separar los tamices moleculares. El filtrado se lavó con HCl 1 N y salmuera, y la capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida para proporcionar el producto bruto, que se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (eluyendo con una mezcla de agua/etanol/trietilamina/1, 4-dioxano/tolueno 1:4:4:8:20) para proporcionar el compuesto 4.001 (0,1 g).

1H RMN (d6-DMSO): 1,93-1,96 (2H, m); 2,33-2,60 (4H, m); 7,45 (1H, t); 7,61 (2H, t), 7,80 (2H, d); 9,42 (1H, s)

Ejemplo de Preparación 3: Preparación del compuesto 1.028



Paso 1: Por un método análogo al descrito en el Ejemplo Preparativo 1, Paso 3, pero utilizando el compuesto E3 (1,324 g, 6,330 mmol), ácido 2-metilfenilborónico (1,723 g, 12,67 mmol), tamices moleculares en polvo (4A), piridina (2,10 mL), acetato de cobre (II) (2,336 g, 12,72 mmol), una mezcla de acetato de etilo (100 mL) y diclorometano (100

mL) como disolvente, y llevando a cabo la reacción a temperatura ambiente durante 68 horas, se obtuvo el compuesto E6 (0,165 g) en forma de un sólido blanco.

¹HMRN(CDCl₃): 8,43(s, 1H), 7,46-7,42(m, 1H), 7,40-7,33(m, 3H), 4,51(c, 2H), 2,27(s, 3H), 1,44(t, 3H)

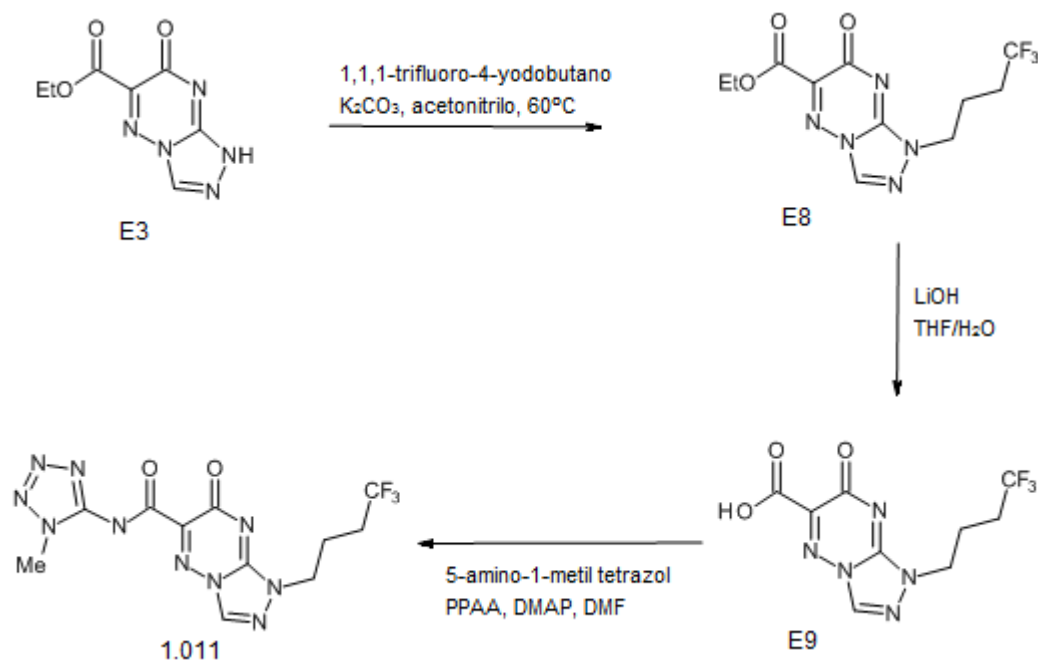
5 **Paso 2:** Una solución agitada de compuesto E6 (165 mg, 0,5513 mmol) en ácido acético (4 mL) se trató con ácido clorhídrico conc. (1 mL) y la mezcla se calentó a 70°C durante 2 horas y luego se enfrió a temperatura ambiente y se deja reposar durante la noche. La mezcla se evaporó a sequedad a presión reducida, utilizando tolueno para separar con azeótropo el agua restante, para proporcionar el compuesto E7 en forma de un sólido blanquecino (133 mg).

¹HMRN(d6-DMSO): 9,49(s, 1H), 7,52-7,38(m, 4H), 2,23(s, 3H)

10 **Paso 3:** Por un método análogo al descrito en el Ejemplo de Preparación 1, Paso 5, pero utilizando compuesto E7 (133 mg, 0,4904 mmol), 5-amino-1-n-propiltetrazol (62 mg, 0,4876 mmol), anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico (PPAA) [(50% en acetato de etilo (0,62 mL, 1,0 mmol), 4-(N,N-dimetilamino) piridina (DMAP: 120 mg, 0,9528 mmol) y diclorometano (10,0 mL) como disolvente, se obtuvo el compuesto 1.028 (154 mg).

15 ¹HMRN(d6-DMSO): 12,27(ancho s, 1H), 9,65(s, 1H), 7,55-7,40(m, 4H), 4,29(t, 2H), 2,24(s, 3H), 1,92-1,80(m, 2H), 0,87(t, 3H)

Ejemplo de Preparación 4: Preparación del compuesto 1.011



20 **Paso 1:** Una solución agitada de compuesto E3 (2,0 g, 9,57 mmol) en acetonitrilo (40 mL) se trató con carbonato de potasio (2,6 g, 19,14 mmol) seguido de 1,1,1-trifluoro-4-yodobutano (7,3 mL, 57,35 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 16 h, luego se enfrió y se concentró a sequedad a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo/hexanos (50-100%) para obtener el compuesto E8 (0,30 g).

¹HMRN(d6-DMSO): 9,24 (s, 1H), 4,37 (c, 2H), 4,14 (t, 2H), 2,34 (m, 2H), 1,99 (m, 2H), 1,30 (t, sH)

25 **Paso 2:** Una solución agitada de compuesto E8 (300 mg, 0,39 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) se trató con una solución de hidróxido de litio monohidrato (0,078 g, 1,878 mmol) en agua (5 mL) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. A continuación, la solución se concentró un poco a presión reducida, el pH de la mezcla se ajustó luego a 2 con ácido clorhídrico 1 M, y esta mezcla se evaporó luego a sequedad a presión reducida para proporcionar el compuesto bruto E9 (200 mg), que se utilizó en la siguiente etapa sin más purificación.

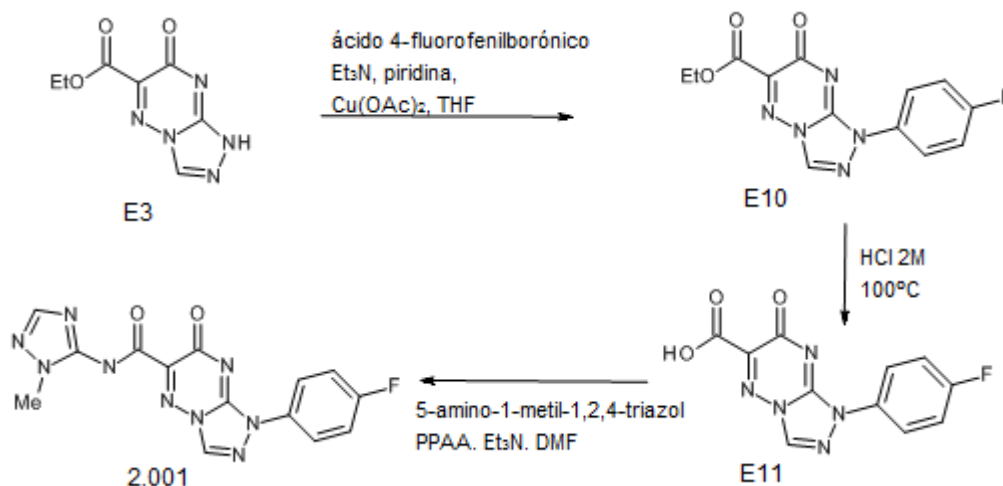
¹HMRN(d6-DMSO): 9,27 (ancho s, 1H), 4,16 (m, 2H), 2,34 (m, 2H), 2,00 (m, 2H)

30 **Paso 3:** Una solución agitada de compuesto E9 (0,200 g, 0,68 mmol) en dimetilformamida (2 mL) se trató a temperatura ambiente con 5-amino-1-metiltetrazol (0,088 g, 0,89 mmol) seguido de 4-(dimetilamino) piridina (DMAP: 0,166 g, 136 mmol) y anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico (PPAA: [50% en acetato de etilo] 2,4 mL, 4,08 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 30 min en un horno microondas y luego se enfrió y se

concentró a sequedad a presión reducida. El residuo se purificó por HPLC preparativa para obtener el compuesto 1.011 (0,016 g).

¹HMRN(d6-DMSO): 12,35 (ancho s, 1H), 9,38 (s, 1H), 4,20 (t, 2H), 3,92 (s, 3H), 2,38 (m, 2H), 2,02 (m, 2H)

Ejemplo de Preparación 5: Preparación del compuesto 2.001



5

Paso 1: Por un método análogo al descrito en el Ejemplo de Preparación 1, Paso 3, pero utilizando el compuesto E3 (5,0 g, 23,9 mmol), ácido 4-fluorofenilborónico (7,2 g, 35,83 mmol), trietilamina (10 mL, 71,76 mol), piridina (5,7 mL, 71,76 mol), acetato de cobre (II) (8,6 g, 47,84 mmol) en THF (250 mL), se obtuvo compuesto E10 (1,40 g).

¹HMRN(d6-DMSO): 9,49 (s, 1H), 8,00 (m, 2H), 7,47 (m, 2H), 4,39 (c, 2H), 1,32 (t, 3H)

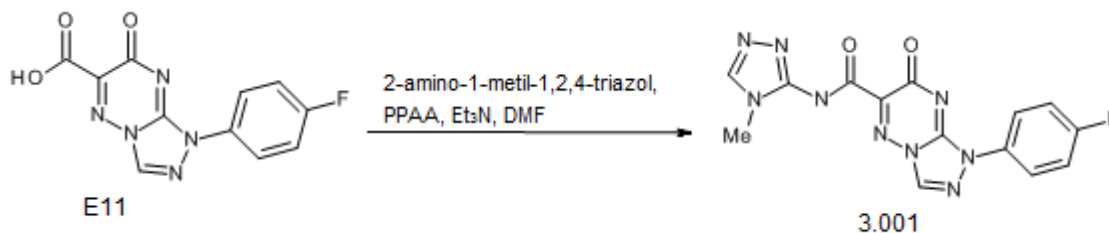
10 **Paso 2:** Por un método análogo al descrito en el Ejemplo de Preparación 1, Paso 4, el compuesto E10 (1,40 g) se convirtió en el compuesto E11 (0,77 g).

¹HMRN(d6-DMSO): 14,60 (ancho s, 1H), 9,50 (s, 1H), 8,00 (m, 2H), 7,47 (t, 2H)

15 **Paso 3:** Por un método análogo al descrito en el Ejemplo de Preparación 1, Paso 5, pero utilizando el compuesto E11 (0,180 g, 0,654 mmol), 5-amino-1-metil-1,2,4-triazol (0,77 g, 0,784 mmol), trietilamina (0,330 g, 0,5 mL, 3,27 mmol) y anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico (PPAA: [50% en acetato de etilo] 1,9 mL, 3,27 mmol) y utilizando dimetilformamida (DMF; 2 mL) como disolvente, se obtuvo el compuesto 2.001 (0,11 g).

¹HMRN(d6-DMSO): 11,75 (ancho s, 1H), 9,62 (ancho s, 1H), 8,10 – 7,90 (m, 3H), 7,58 – 7,38 (m, 2H), 3,75 (s, 3H)

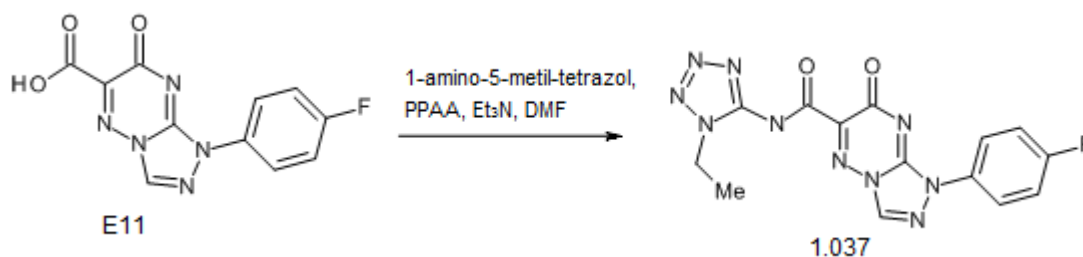
Ejemplo de Preparación 6: Preparación de compuesto 3.001



20 **Paso 1:** Por un método análogo al descrito en el Ejemplo de Preparación 1, Paso 5, pero utilizando el compuesto E11 (0,200 g, 0,726 mmol), 2-amino-1-metil-1,2,4-triazol (0,100 g, 0,872 mmol), trietilamina (0,367 g, 0,5 mL, 3,633 mmol) y anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico (PPAA: [50% en acetato de etilo] 2,0 mL, 3,633 mmol) y utilizando dimetilformamida (DMF; 2 mL) como disolvente, se obtuvo el compuesto 3,001 (0,085 g).

25 ¹HMRN(d6-DMSO): 13,87 (ancho s, 1H), 9,36 (ancho s, 1H), 8,44 (ancho s, 1H), 8,02 (m, 2H), 7,46 (m, 2H), 3,50 (s, 3H)

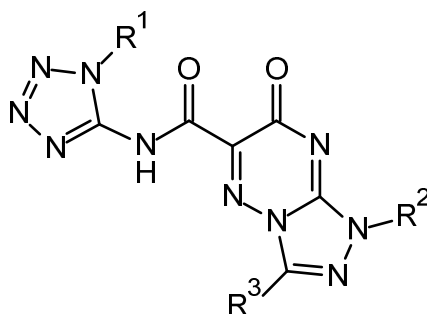
Ejemplo de Preparación 7: Preparación de compuesto 1.037



Paso 1: Por un método análogo al descrito en el Ejemplo de Preparación 1, Paso 5, pero utilizando el compuesto E11 (0,200 g, 0,726 mmol), 1-amino-5-etiltetrazol (0,098 g, 0,872 mmol), trietilamina (0,367 g, 0,5 mL, 3,633 mmol) y anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico (PPAA: [50% en acetato de etilo] 2,0 mL, 3,633 mmol) y utilizando dimetilformamida (DMF; 2 mL) como disolvente, se obtuvo el compuesto 1,037 (0,15 g).

¹H-RMN(d₆-DMSO): 12,25 (s, 1H), 9,65 (ancho s, 1H), 8,02 (m, 2H), 7,52 – 7,48 (m, 2H), 4,34 (c, 2H), 1,46 (t, 3H)

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



Número de Compuesto	R ¹	R ²	R ³	¹ H-RMN
1.001	Metilo	Fenilo	H	(d ₆ -DMSO): 3,98 (3H, s); 7,48 (1H, t); 7,64 (2H, t); 8,01 (2H, d); 9,67 (1H, s); 12,34 (1H, s a)
1.002	Metilo	4-fluorofenil-	H	(d ₆ -DMSO): 12,33 (s, 1H), 9,67 (s, 1H), 8,02 (m, 2H), 7,50 (m, 2H), 3,98 (s, 3H)
1.003	Metilo	4-metoxifenil-	H	(d ₆ -DMSO): 12,38 (anchos, 1H), 9,63 (s, 1H), 7,86 (d, 2H), 7,18 (d, 2H), 3,98 (s, 3H), 3,84 (s, 3H)
1.004	Metilo	4-SO ₂ Me-fenil-	H	
1.005	Metilo	Metilo	H	
1.006	Metilo	Etilo	H	
1.007	Metilo	<i>n</i> -Propilo	H	(d ₆ -DMSO): 12,43 (s, 1H), 9,43 (anchos, 1H), 4,07 (t, 2H), 3,96 (s, 3H), 1,82 (m, 2H), 0,91 (t, 3H)
1.008	Metilo	<i>n</i> -Butilo	H	

ES 2 715 759 T3

Número de Compuesto	R ¹	R ²	R ³	1H-RMN
1.009	Metilo	(CH ₃) ₂ CHC ₂ H ₄ -	H	
1.010	Metilo	CH ₃ OC ₂ H ₄ -	H	(d6-DMSO): 12,35 (anchos, 1H), 9,43 (s, 1H), 4,27 (m, 2H), 3,96 (s, 3H), 3,75 (m, 2H), 3,25 (s, 3H)
1.011	Metilo	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	(d6-DMSO): 12,35 (anchos, 1H), 9,38 (s, 1H), 4,20 (t, 2H), 3,92 (s, 3H), 2,38 (m, 2H), 2,02 (m, 2H)
1.012	Metilo	Fenilo	Metilo	
1.013	Etilo	Fenilo	H	(d6-DMSO): 12,27 (ancho s, 1H), 9,67 (ancho s, 1H), 8,01 (d, 2H), 7,64 (t, 2H), 7,48 (t, 1H), 4,35 (c, 2H), 1,47 (t, 3H)
1.014	<i>n</i> -Propilo	Fenilo	H	(d6-DMSO): 12,28 (s, 1H), 9,67 (s, 1H), 8,01 (d, 2H), 7,64 (t, 2H), 7,48 (t, 1H), 4,30 (t, 2H), 1,88 (c, 2H), 0,89 (t, 3H)
1.015	<i>n</i> -Butilo	Fenilo	H	
1.016	CH ₃ OC ₂ H ₄ -	Fenilo	H	
1.017	-C ₂ H ₄ CF ₃	Fenilo	H	
1.018	Metilo	3-clororofenil-	H	(d6-DMSO): 12,31 (s, 1H), 9,71 (s, 1H), 8,12 (ancho s, 1H), 8,02 (ancho d, 1H), 7,68 (ancho t, 1H), 7,56 (ancho d, 1H), 4,00 (s, 3H)
1.019	Metilo	3-bromofenil-	H	
1.020	Metilo	3-CN-fenil-	H	
1.021	Metilo	3,4-diclororofenil-	H	
1.022	Metilo	4-trifluorometilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,29 (s, 1H), 9,73 (s, 1H), 8,31 (m, 2H), 8,04 (m, 2H), 3,99 (s, 3H)

ES 2 715 759 T3

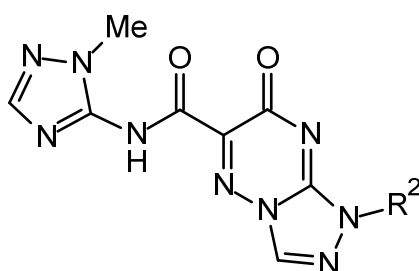
Número de Compuesto	R ¹	R ²	R ³	1H-RMN
1.023	Metilo	4-CF ₃ O-fenil-	H	
1.024	Metilo	2-trifluorometilfenil-	H	
1.025	Metilo	2-clororofenil-	H	
1.026	Metilo	3-metilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,33 (anchos, 1H), 9,64 (s, 1H), 7,84 – 7,77 (m, 2H), 7,51 (t, 1H), 7,29 (d, 1H), 3,97 (s, 3H), 2,43 (s, 3H)
1.027	Fenilo	Fenilo	H	(d6-DMSO): 12,64 (s, 1H), 9,67 (s, 1H), 7,99 (d, 2H), 7,78-7,71 (m, 2H), 7,68-7,60 (m, 5H), 7,47 (t, 1H)
1.028	<i>n</i> -Propilo	2-metilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,27 (ancho s, 1H), 9,65 (s, 1H), 7,55-7,40 (m, 4H), 4,29 (t, 2H), 2,24 (s, 3H), 1,92-1,80 (m, 2H), 0,87 (t, 3H)
1.029	Metilo	2,4-dimetilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,34 (anchos, 1H), 9,60 (s, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,23 (d, 1H), 3,95 (s, 3H), 2,38 (s, 3H), 2,19 (s, 3H)
1.030	Metilo	2-metilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,34 (anchos, 1H), 9,66 (s, 1H), 7,56-7,41 (m, 4H), 3,97 (s, 3H), 2,24 (s, 3H)
1.031	<i>n</i> -Propilo	<i>n</i> -Propilo	H	(d6-DMSO): 12,36 (anchos), 9,41 (s, 1H), 4,28 (t, 2H), 4,07 (t, 2H), 1,89 – 1,79 (m, 4), 0,94 – 0,85 (m, 6H)
1.032	Metilo	2-metil-4-metoxi-fenil-	H	(d6-DMSO): 12,35 (ancho s, 1H), 9,62 (ancho s, 1H), 7,38 (ancho d), 1H), 7,04 (ancho s, 1H), 6,98 (ancho d, 1H), 3,97 (s, 3H), 3,84 (s, 3H), 2,18 (s, 3H)
1.033	Etilo	3-clororofenil-	H	(d6-DMSO): 12,23 (ancho s, 1H), 9,70 (s, 1H), 8,12 (ancho s, 1H), 8,02 (ancho d, 1H), 7,68 (ancho t, 1H), 7,56 (ancho d, 1H), 4,35 (m, 2H), 1,46 (m, 3H)
1.034	Etilo	4-metoxifenil-	H	(d6-DMSO): 12,81 (ancho s, 1H), 9,61 (ancho s, 1H), 7,85 (d, 2H), 7,18 (d, 2H), 4,33 (c, 2H), 3,84 (s, 3H), 1,46 (t, 3H)
1.035	<i>n</i> -Propilo	4-metoxifenil-	H	(d6-DMSO): 12,30 (s, 1H), 9,62 (s, 1H), 7,85 (d, 2H), 7,18 (d, 2H), 4,30 (t, 2H), 3,83 (s, 3H), 1,87 (m, 2H), 0,88 (t, 3H)
1.036	<i>n</i> -Propilo	3-metoxifenil-	H	(d6-DMSO): 12,25 (s, 1H), 9,66 (s, 1H), 7,64 – 7,52 (m, 3H), 7,06 (d, 1H), 4,30 (t, 2H), 3,85 (s, 3H), 1,91 –

ES 2 715 759 T3

Número de Compuesto	R ¹	R ²	R ³	1H-RMN
				1,85 (m, 2H), 0,89 (t, 3H)
1.037	Etilo	4-fluorofenil-	H	(d6-DMSO): 12,25 (s, 1H), 9,65 (ancho s, 1H), 8,02 (m, 2H), 7,52 – 7,48 (m, 2H), 4,34 (c, 2H), 1,46 (t, 3H)
1.038	<i>n</i> -Propilo	4-fluorofenil-	H	(d6-DMSO): 12,26 (anchos, 1H), 9,66 (s, 1H), 8,10 – 7,95 (m, 2H), 7,52 – 7,47 (m, 2H), 4,30 (t, 2H), 1,88 (m, 2H). 0,89 (t, 3H)
1.039	<i>n</i> -Butilo	4-fluorofenil-	H	(d6-DMSO): 12,19 (s, 1H), 9,68 (s, 1H), 8,08 – 7,93 (m, 2H), 7,52 – 7,48 (m, 2H), 4,33 (t, 2H), 1,84 (m, 2H), 1,29 (m, 2H), 0,90 (t, 3H)
1.040	<i>n</i> -Butilo	4-metoxifenil-	H	(d6-DMSO): 12,31 (s, 1H), 9,62 (s, 1H), 7,86 (d, 2H), 7,18 (d, 2H), 4,33 (t, 2H), 1,84 (m, 2H), 1,28 (m, 2H), 0,90 (t, 3H)
1.041	<i>n</i> -Butilo	2,4-dimetilfenil-	H	
1.042	Etilo	4-trifluorometilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,22 (s, 1H), 9,72 (s, 1H), 8,31 (d, 2H), 8,04 (d, 2H), 4,35 (c, 2H), 1,47 (t, 3H)
1.043	<i>n</i> -Propilo	4-trifluorometilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,23 (s, 1H), 9,71 (s, 1H), 8,31 (d, 2H), 8,04 (d, 2H), 4,31 (t, 2H), 1,88 (m, 2H), 0,89 (t, 3H)
1.044	<i>n</i> -Butilo	4-trifluorometilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,24 (s, 1H), 9,73 (s, 1H), 8,31 (d, 2H), 8,04 (d, 2H), 4,34 (t, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,30 (m, 2H), 0,90 (t, 3H)
1.045	Etilo	2,4-dimetilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,28 (ancho s, 1H), 9,57 (ancho s, 1H), 7,34 – 7,23 (m, 3H), 4,31 (m, 2H), 2,38 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 1,43 (m, 3H)
1.046	Etilo	3-metilfenil-	H	(d6-DMSO): 12,27 (s, 1H), 9,66 (s, 1H), 7,85 – 7,75 (m, 2H), 7,52 (t, 1H), 7,29 (d, 1H), 4,35 (c, 2H), 2,44 (s, 3H), 1,47 (t, 3H)
1.047	<i>i</i> -Butilo	Fenilo	H	
1.048	<i>n</i> -Propilo	3-clororofenil-	H	
1.049	<i>n</i> -Butilo	3-clororofenil-	H	
1.050	<i>n</i> -Propilo	4-metoxifenil-	H	
1.051	<i>n</i> -Butilo	4-metoxifenil-	H	
1.052	<i>n</i> -Butilo	3-metilfenil-	H	
1.053	<i>n</i> -Propilo	3-metilfenil-	H	

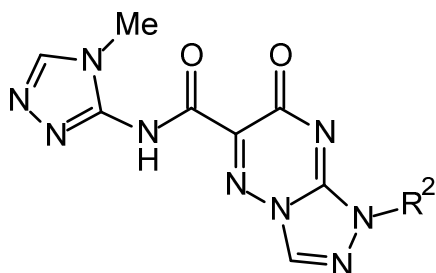
Número de Compuesto	R ¹	R ²	R ³	1H-RMN
1.054	Etilo	2-metilfenilo	H	
1.055	<i>n</i> -Butilo	2-metilfenilo	H	
1.056	<i>n</i> -Propilo	2,4-dimetilfenil-	H	
1.057	<i>n</i> -Propilo	2-metil-4-metoxifenil-	H	
1.058	Etilo	2-metil-4-metoxifenil-	H	
1.059	<i>n</i> -Butilo	2-metil-4-metoxifenil-	H	
1.060	<i>n</i> -Butilo	3-metoxifenil-	H	
1.061	Etilo	3-metoxifenil-	H	
1.062	Metilo	3-metoxifenil-	H	
1.063	<i>n</i> -Butilo	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	
1.064	Etilo	<i>n</i> -propilo	H	
1.065	<i>n</i> -butilo	<i>n</i> -propilo	H	
1.066	<i>n</i> -Propilo	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	
1.067	Etilo	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	
1.068	Etilo	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	
1.069	<i>n</i> -Propilo	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	
1.070	<i>n</i> -Butilo	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	

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



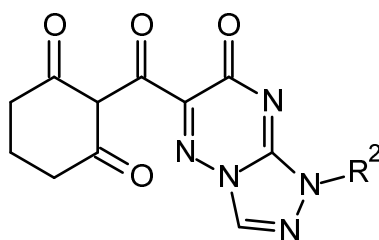
Número de Compuesto	R ²	1H-NMR
2.001	4-fluorofenil-	(d6-DMSO): 11,75 (ancho s, 1H), 9,62 (anchos, 1H), 8,10 – 7,90 (m, 3H), 7,58 – 7,38 (m, 2H), 3,75 (s, 3H)
2.002	2-metilfenil-	
2.003	2,4-dimetilfenil-	
2.004	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	

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



Número de Compuesto	R ²	¹ H-NMR
3.001	4-fluorofenil-	(d6-DMSO): 13,87 (ancho s, 1H), 9,36 (ancho s, 1H), 8,44 (ancho s, 1H), 8,02 (m, 2H), 7,46 (m, 2H), 3,50 (s, 3H)
3.002	2-metilfenil-	
3.003	2,4-dimetilfenil-	
3.004	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	

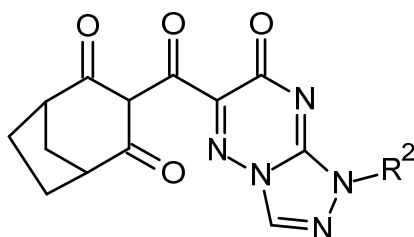
TABLA 4 – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.



Número de Compuesto	R ²	¹ H-NMR
4.001	Fenilo	(d6-DMSO): 1,93-1,96 (2H, m); 2,33-2,60 (4H, m); 7,45 (1H, t); 7,61 (2H, t), 7,80 (2H, d); 9,42 (1H, s)
4.002	4-fluorofenil-	(d6-DMSO): 9,41 (1H, s), 8,02 (m, 2H), 7,47 (m, 2H), 2,57 – 2,50 (m, 4H), 1,95 – 1,91 (m, 2H)
4.003	4-metoxifenil-	
4.004	4-SO ₂ Me-fenil-	
4.005	<i>n</i> -Propilo	
4.006	CH ₃ OC ₂ H ₄ -	
4.007	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	
4.008	4-trifluorometilfenil-	(d6-DMSO): 9,47 (s, 1H), 8,31 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 2,62 – 2,42 (m, 4H), 1,98 – 1,89 (m, 2H)
4.009	3-clororofenil-	(d6-DMSO): 9,45 (s, 1H), 8,13 (m, 1H), 8,01 (ancho d, 1H), 7,65 (t, 1H), 7,52 (ancho d, 1H), 2,65 – 2,47 (m, 4H), 1,98 – 1,87 (m, 2H)

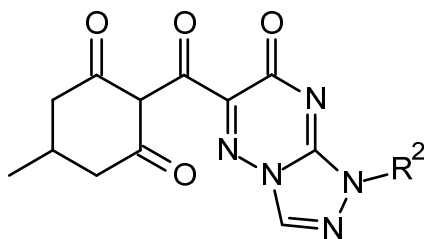
Número de Compuesto	R ²	1H-NMR
4.010	3-metoxifenil-	(d6-DMSO): 9,41 (s, 1H), 7,66 – 7,57 (m, 2H), 7,52 (t, 1H), 7,03 (dd, 1H), 3,84 (s, 3H), 2,66 – 2,52 (m, 4H), 1,98 – 1,92 (m, 2H)
4.011	3-metilfenil-	
4.012	2-metil-4-metoxifenil-	
4.013	2-metilfenil-	
4.014	2,4-dimetilfenil-	

TABLA 5 – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.



Número de Compuesto	R ²	1H-NMR
5.001	Fenilo	
5.002	4-fluorofenil-	
5.003	4-metoxifenil-	
5.004	4-SO ₂ Me-fenil-	
5.005	<i>n</i> -Propilo	
5.006	CH ₃ OC ₂ H ₄ -	
5.007	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	
5.008	4-trifluorometilfenil-	(CDCl ₃): 8,40 – 8,34 (m, 3H), 7,76 (d, 2H), 3,15 (m, 1H), 2,94 (m, 1H), 2,35 – 1,50 (complejo, 6H)
5.009	3-clorofenil-	
5.010	3-metilfenil-	
5.011	3-metoxifenil-	
5.012	2-metilfenil-	
5.013	2,4-dimetilfenil-	
5.014	2-metil-4-metoxifenil-	

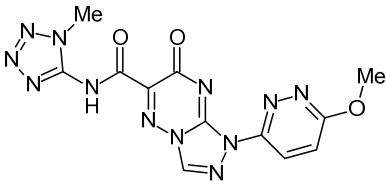
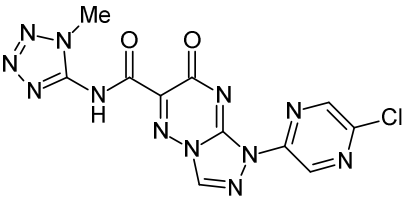
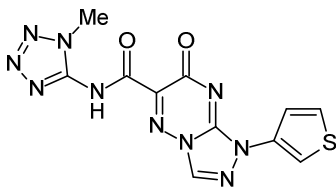
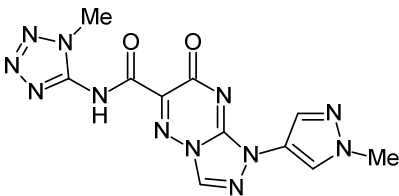
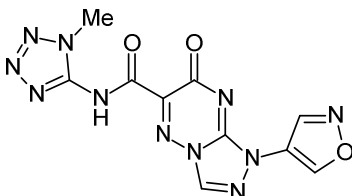
TABLA 6 – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.



Número de Compuesto	R ²	¹ H-RMN
6.001	3-metilfenil-	(CDCl ₃): 15,56 (s, 1H), 8,30 (s, 1H), 7,91 – 7,78 (m, 2H), 7,38 (ancho t, 1H), 7,18 (ancho d, 1H), 2,83 – 2,76 (m, 1H), 2,61 – 2,38 (m, 2H), 2,43 (s, 3H), 2,35 – 2,10 (m, 2H)
6.002	4-fluorofenil-	
6.003	4-metoxifenil-	
6.004	4-trifluorometilfenil-	
6.005	3-clorofenil-	
6.006	3-metoxifenil-	
6.007	2-metilfenil-	
6.008	2,4-dimetilfenil-	
6.009	2-metil-4-metoxifenil-	
6.010	Fenilo	
6.011	n-Propilo	
6.012	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	
6.013	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	

TABLA 7 – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

Número de Compuesto	Estructura
7.001	
7.002	

Número de Compuesto	Estructura
7.003	
7.004	
7.005	
7.006	
7.007	

Ejemplos Biológicos

5 Semillas de una variedad de especies de ensayo se siembran en suelo estándar en macetas (*Lolium perenne* (LOLPE), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Ipomoea hederacea* (IPOHE)). Tras cultivarlas durante un día (preemergencia) o tras cultivarlas durante 8 días (posemurgencia) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizan con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del principio activo técnico en una solución de acetona/agua (50:50) que contiene un 0,5% de Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno, n.º de reg. CAS 9005-64-5). Los compuestos se aplican a 1000 g/h. Las plantas de ensayo entonces se cultivan en un invernadero en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se riegan dos veces al día. Después de 13 días para la pre- y posemurgencia, la prueba se evalúa con el fin de determinar el porcentaje de daños provocados en la planta. Las actividades biológicas se muestran en la siguiente tabla en una escala de cinco puntos (5 = 80-100%, 4 = 60-79%, 3 = 40-59%, 2 = 20-39%, 1 = 0-19%).

TABLA B1

Compuesto	POSaplicación	PREaplicación
-----------	---------------	---------------

ES 2 715 759 T3

	LOL PE	SOL NI	AMA RE	SETF A	ECH CG	IPO HE	LOL PE	SOLN I	AMA RE	SETF A	ECH CG	IPOH E
1.001	3	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	4
1.002	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
1.003	4	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
1.007	3	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4
1.010	3	4	4	4	5	4	1	3	4	3	3	4
1.011	3	4	5	5	5	5	2	4	5	5	4	4
1.013	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.014	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.018	4	5	5	5	5	5	3	5	4	5	5	5
1.022	3	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5	4
1.026	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.027	2	5	4	2	1	3	1	5	5	2	1	4
1.028	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.030	4	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
1.031	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
1.032	4	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5
1.033	4	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	2
1.034	4	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	3
1.035	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5
1.036	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	4
1.037	4	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5
1.038	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
1.039	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.040	5	5	4	4	3	5	5	5	3	5	5	5
1.042	3	5	4	4	3	4	4	5	5	5	5	4
1.043	3	5	5	4	1	4	3	5	4	5	2	3
1.044	3	5	4	3	1	5	3	5	3	3	2	3
1.045	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
1.046	NT	NT	5	5	5	5	NT	NT	5	5	5	5
2.001	4	5	5	5	4	5	3	5	5	5	5	4
3.001	1	5	3	1	1	1	1	1	3	1	1	1
4.001*	1	NT	5	5	5	5	2	NT	5	1	5	1
4.002	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
4.008	NT	NT	4	5	5	5	NT	NT	5	5	5	5

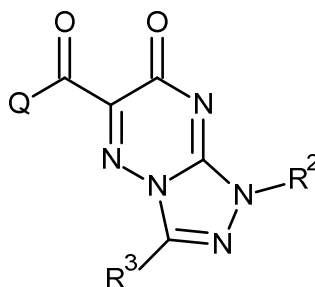
ES 2 715 759 T3

Compuesto	POSaplicación						PREaplicación					
	LOL PE	SOL NI	AMA RE	SETF A	ECH CG	IPO HE	LOL PE	SOLN I	AMA RE	SETF A	ECH CG	IPOH E
4.009	NT	NT	5	5	5	5	NT	NT	5	5	5	5
4.010	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5.008	NT	NT	5	5	5	5	NT	NT	5	5	5	5
6.001	NT	NT	5	5	5	5	NT	NT	5	4	5	5

*Aplicado a razón de 250g/ha. NT = No sometido a ensayo

REIVINDICACIONES

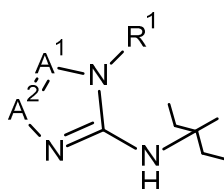
1. Un compuesto de Fórmula (I):



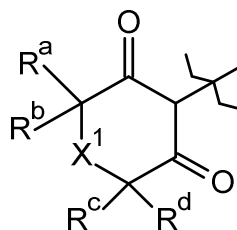
5 o una sal agronómicamente aceptable del mismo,

donde:-

Q es Q1 o Q2



(Q1)



(Q2)

A¹ y A² se seleccionan, independientemente, de CH y N, donde A¹ y A² no son ambos CH;

10 X¹ se selecciona del grupo que consiste en O, C(O) y (CR^eR^f);

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

15 R¹ se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆-, haloalquil C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃-, haloalcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃- y fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquil C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₆-, nitro y ciano;

20 R² se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆-, haloalquilo C₁-C₆-, alqueniil C₂-C₆-, haloalqueniil C₂-C₆-, alquiniil C₂-C₆-, haloalquiniil C₂-C₆-, alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃-, haloalcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃-, alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₂-C₃-alquil C₁-C₃-, -(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆-, bencilo, fenilo y un heteroarilo de cinco o seis miembros, conteniendo el heteroarilo de uno a tres heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y donde el bencilo, fenilo o heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquil C₁-C₆-, alqueniil C₂-C₆-, alquiniil C₂-C₆-, haloalquil C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃-, alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₃-, haloalcoxi C₁-C₆-, alquil C₁-C₆-S(O)_p-, ciano y nitro;

R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y haloalquilo C₁-C₄;

25 n = 1, 2 o 3; y

p = 0, 1 o 2.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde Q es Q1 y A¹ y A² son ambos N.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde R¹ se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y *n*-propilo.

30 4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde Q es Q2, X¹ es CR^eR^f y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son hidrógeno.

5. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas, donde R^2 se selecciona del grupo que consiste en alquil C_1-C_6 - y haloalquil C_1-C_6 -.
- 5 6. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde R^2 es fenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquil C_1-C_6 -, haloalquil C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_6 - y alquil $C_1-C_6-S(O)_p$ -.
7. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas, donde R^3 es hidrógeno.
8. Una composición herbicida que comprende un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas y un adyuvante de formulación aceptable en agricultura.
- 10 9. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende, además, al menos un plaguicida adicional.
- 10 10. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 9, donde el plaguicida adicional es un herbicida o un protector de herbicida.
- 15 11. Un método de controlar malas hierbas en un lugar, que comprende la aplicación al lugar de una cantidad controladora de las malas hierbas de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.
12. Uso de un compuesto de Fórmula (I) según se define en la reivindicación 1 como un herbicida.