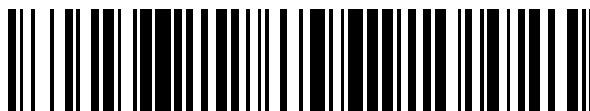


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 848**

51 Int. Cl.:

C07D 417/04 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2015 PCT/EP2015/075638**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16071363**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2015 E 15790537 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3215502**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

07.11.2014 GB 201419828

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

03.12.2019

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Rosentalstrasse 67
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**HENNESSY, ALAN JOSEPH;
MORRIS, JAMES ALAN y
RUSSELL, SALLY ELIZABETH**

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 2 733 848 T3

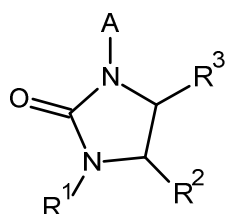
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

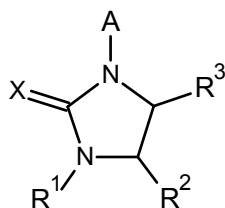
Dihidrohidantoínas herbicidas de fórmula



10 donde A es un anillo de tiazol se describen en la patente de EE. UU. N.º 4. 097.485, patente de EE. UU. N.º 4.116.969, patente de EE. UU. N.º 4.046.768, patente de GB N.º 1579771 y patente de BE N.º 822529. No se conocen dihidrohidantoínas herbicidas donde A es un anillo de 3-isotiazol.

Compendio de la invención

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

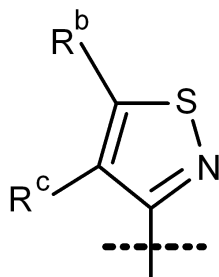


(I)

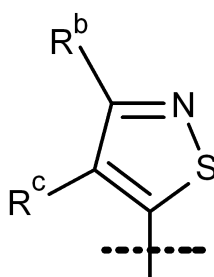
15 donde

X se selecciona entre S y O;

A se selecciona de



y



20 R^b se selecciona entre alquilo C₁-C₆ cianoalquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆ (alcoxi C₁-C₆)-(alquilo C₁-C₆);

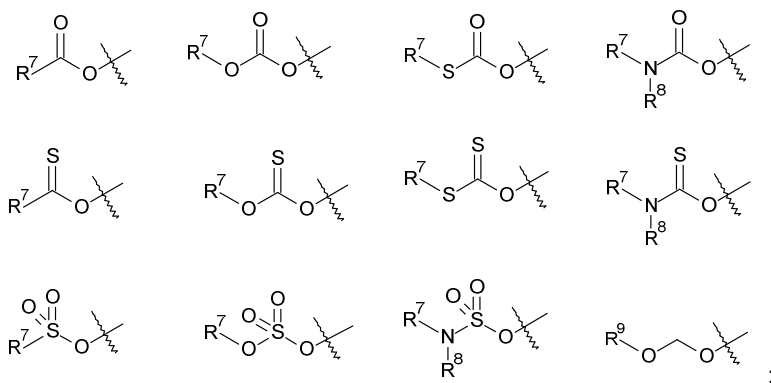
25 R^c se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, un grupo R⁵R⁶NC(O)- o R^c y R^b junto con los átomos de carbono a los que se encuentran unidos forman un anillo de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆;

R¹ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido opcionalmente con NR¹⁰R¹¹, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₆ y alquinilo C₂-C₆; donde R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆;

5 R² se selecciona entre hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)-(alquilo C₁-C₆) y el grupo -NR¹²R¹³, donde R¹² y R¹³ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₆;

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

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



15 R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, 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 entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C₁-C₆;

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

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

30 R¹⁴ y R¹⁵ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquinilo 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 opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C₁-C₆;

o una forma de tipo sal o N-óxido de estos.

35 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 emplear como herbicida.

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

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

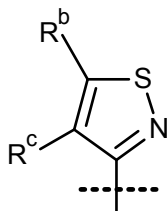
En un sexto aspecto, la invención se refiere a intermedios útiles en la preparación de compuestos de la invención.

Descripción detallada

En realizaciones particularmente preferidas de la invención, los grupos preferidos para X, R^b, R^c, R¹, R² y R³, en cualquiera de sus combinaciones, son como se expone a continuación.

5 Preferentemente, X es O.

A es



10 R^b se selecciona entre alquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, cianoalquilo C₁-C₆ y (alcoxi C₁-C₆)-(alquilo C₁-C₆). Más preferentemente, R^b se selecciona entre alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ y (alcoxi C₁-C₄)-(alquilo C₁-C₆). Aún más preferentemente, R^b se selecciona entre *t*-butilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoro-1-metiletilo, 1,1-difluoroetilo y 1-metoxi-1-metiletilo. De la forma más preferida, R^b es trifluorometilo y *t*-butilo.

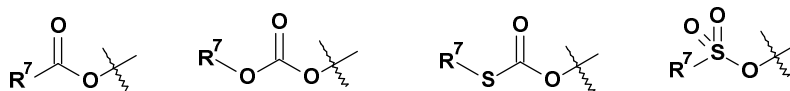
Preferentemente R^c se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆. Más preferentemente, R^c es hidrógeno.

15 Preferentemente R¹ es alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ o R¹ y R² junto con los átomos de carbono y de nitrógeno a los que se encuentran unidos forman un anillo de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre hidroxilo, =O, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆. Más preferentemente, R¹ es alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃. De la forma más preferida, R¹ es metilo o metoxi.

20 Preferentemente R² es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, (alcoxi C₁-C₃)-(alquilo C₁-C₃) o R¹ y R² junto con los átomos de carbono y nitrógeno a los que se encuentran unidos forman un anillo de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre hidroxilo, =O, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆. Más preferentemente, R² es hidrógeno o alquilo C₁-C₃. De la forma más preferida, R² es hidrógeno o metilo.

25

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

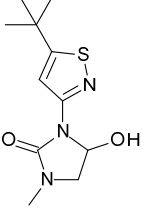
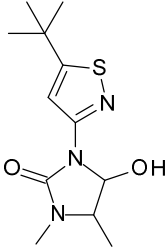
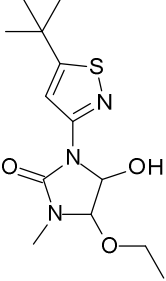
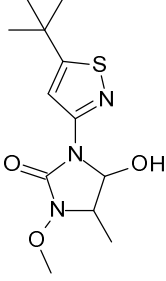
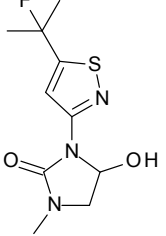


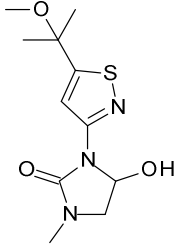
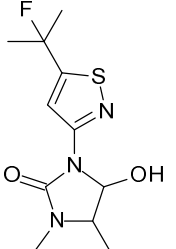
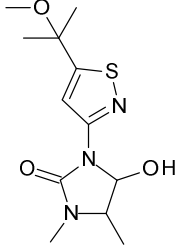
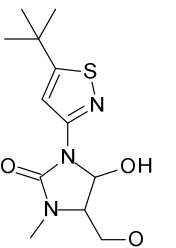
30 Más preferentemente todavía, R³ se selecciona entre hidroxilo, halógeno, -NR¹⁴R¹⁵, (alquil C₁-C₆)carboniloxi, (alcoxi C₁-C₆)carboniloxi y ariloxicarboniloxi, donde el grupo arilo puede estar sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃,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

Aún más preferentemente, R³ se selecciona entre hidroxilo, -NR¹⁴R¹⁵ y halógeno.

De la forma más preferida, R³ es hidroxilo.

Los compuestos enumerados en la Tabla 1 a continuación ilustran los compuestos preferidos de la invención:

Compuesto N.º	ESTRUCTURA
A1	
A2	
A3	
A4	
A5	

A6	
A7	
A8	
A9	

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

- 5 Los compuestos de esta invención pueden contener uno o más centros asimétricos y, por lo tanto, pueden dar lugar a isómeros ópticos y diastereómeros. Aunque se muestren sin referencia a la estereoquímica, la presente invención incluye todos estos isómeros ópticos y diastereómeros, así como también los estereoisómeros R y S enantioméricamente puros, resueltos y racémicos y otras mezclas de los estereoisómeros R y S y sales agroquímicamente aceptables de estos. Se reconoce que ciertos diastereómeros o isómeros ópticos pueden presentar propiedades favorables unos respecto de los otros. Por lo tanto, cuando se describe y reivindica la
- 10 invención, si se describe una mezcla racémica, se contempla claramente que se describen y reivindican también ambos isómeros ópticos, incluidos los diastereómeros, sustancialmente exentos unos de otros.

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

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

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

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

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

- 10 El término "hidroxialquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -ROH, donde R es alquilo tal como se ha definido anteriormente.

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

- 15 El término "alquéniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es alquénilo tal como se define anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alquéniloxi son eteniloxi, propeniloxi, isopropeniloxi, but-1-eniloxi, but-2-eniloxi, but-3-eniloxi, 2-metilpropeniloxi, etc.

- 20 El término "alquíniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es alquínilo tal como se define anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alquíniloxi son etíniloxi, propiniloxi, but-1-iniloxi, but-2-iniloxi y but-3-iniloxi.

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

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

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

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

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

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

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

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

Los términos "halógeno", "haluro" y "halo", tal como se utilizan en la presente, se refieren a yodo, bromo, cloro y flúor.

- 40 El término "haloalquilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquilo, tal como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por un átomo halógeno tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos haloalquilo incluyen clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo y trifluorometilo. Los grupos haloalquilo preferidos son los grupos fluoroalquilo (es decir, grupos haloalquilo que contienen flúor como único halógeno). Los grupos haloalquilo que se prefieren aún más son los grupos perfluoroalquilo, es decir, grupos alquilo en los que todos los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de flúor.

- 45 El término "haloalquénilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquénilo tal como se ha definido anteriormente donde se ha reemplazado al menos un átomo de hidrógeno con un átomo de halógeno tal como se ha definido anteriormente.

- 50 El término "haloalquínilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un grupo alquínilo tal como se ha definido anteriormente donde se ha reemplazado al menos un átomo de hidrógeno con un átomo de halógeno tal como se ha definido anteriormente.

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

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

- 5 El término "haloalquiniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OR, donde R es haloalquinilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquiltio", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -SR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los grupos "alquiltio" incluyen, sin carácter limitante, metiltio, etiltio, propiltio, *tert*-butiltio y similares.

- 10 El término "haloalquiltio", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -SR donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

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

- 15 El término "alquilsulfinito", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquilsulfonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)₂R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalquilsulfinito", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)R, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

- 20 El término "haloalquilsulfonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -S(O)₂R, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquilsulfoniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OSO₂R, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

- 25 El término "alquilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de grupos alquilcarbonilo incluyen etanoilo, propanoilo, *n*-butanoilo, etc.

El término "alquenilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquenilo tal como se ha definido anteriormente.

- 30 El término "alquinilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalquilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo haloalquilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "haloalquenilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo haloalquenilo tal como se ha definido anteriormente.

- 35 El término "haloalquinilcarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -COR, donde R es un grupo haloalquinilo tal como se ha definido anteriormente.

El término "alquilcarboniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OC(O)OR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

- 40 El término "alcoxycarboniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OC(O)OR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alcoxycarboniloxi son metoxycarboniloxi, etoxycarboniloxi, propoxycarboniloxi, but-1-oxycarboniloxi, but-2-oxycarboniloxi y but-3-oxycarboniloxi.

El término "trialquilsililalquinilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -Rsi(R')₃, donde R es un grupo alquinilo tal como se ha definido anteriormente y cada R' se selecciona independientemente entre un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

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

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

El término "nitro", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -NO₂.

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

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

El término "ariloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -O-arilo, donde el arilo es tal como se ha definido anteriormente. Los grupos ariloxi preferidos incluyen fenoxi, naftiloxi y similares.

El término "ariloxicarboniloxi", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -OC(O)O-arilo donde el arilo es como se ha definido anteriormente.

10 El término "bencilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo -CH₂C₆H₅.

"benciloxi" tal como se define en la presente se refiere al grupo -OCH₂C₆H₅.

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

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

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

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

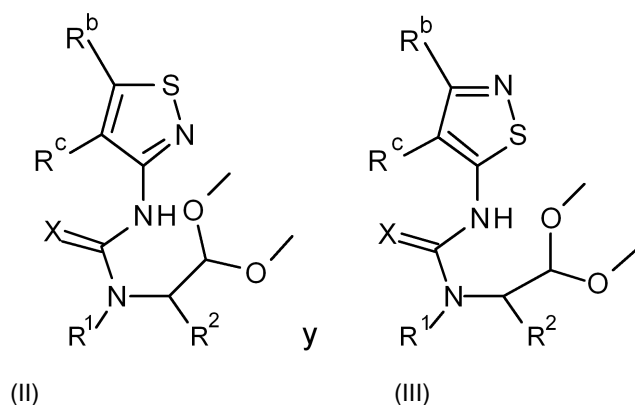
35 La expresión "sustituido opcionalmente", tal como se utiliza en la presente, quiere decir que el grupo al que hace referencia puede estar sustituido en una o más posiciones con cualquiera o cualquier combinación de los radicales que se enumeran posteriormente en la presente. Para la mayoría de los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

40 Las sales adecuadas incluyen aquellas derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos, y aquellas derivadas de amoniaco y aminas. Los cationes preferidos incluyen cationes de sodio, potasio, magnesio y amonio de fórmula N⁺(R¹⁹R²⁰R²¹R²²), donde R¹⁹, R²⁰, R²¹ y R²² se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ e hidroxialquilo C₁-C₆. Se pueden preparar sales de los compuestos de fórmula (I) mediante el tratamiento de los compuestos de fórmula (I) con un hidróxido de un metal, tal como hidróxido de sodio, o una amina, tal como amoniaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metilpropilamina, bisalilamina, 2-butoxietilamina, morfolina, ciclododecilamina o bencilamina. Las sales de amina suelen ser las formas preferidas de los compuestos de fórmula (I) ya que son hidrosolubles y se pueden utilizar para preparar composiciones herbicidas de base acuosa deseables.

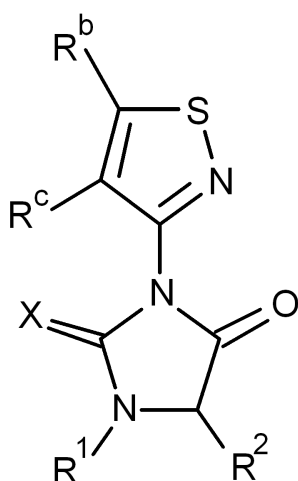
45 Se pueden formar sales aceptables a partir de ácidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, ácido acético, propiónico, láctico, cítrico, tartárico, succínico, fumárico, maleico, malónico, mandélico, málico, ftálico, clorhídrico, bromhídrico, fosfórico, nítrico, sulfúrico, metanosulfónico, naftalenosulfónico,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

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

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



En otra realización, se proporcionan los intermedios de fórmula (IV), donde R^1 , R^2 , R^a y R^b son como se han definido anteriormente.

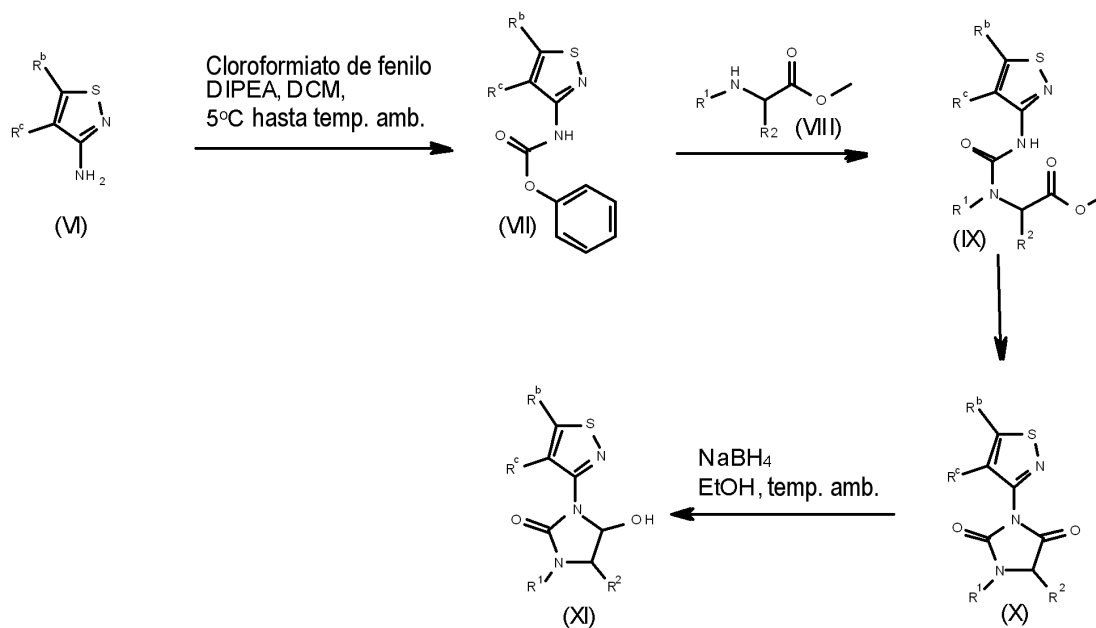


(IV)

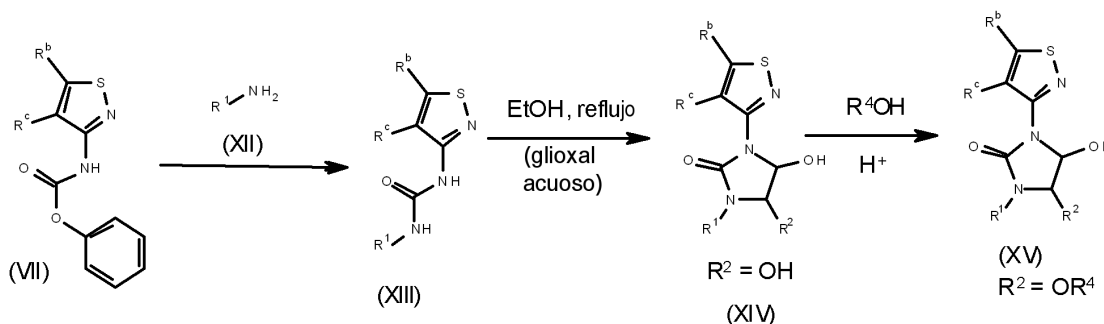
5

Los compuestos de la invención se pueden preparar mediante técnicas con las que estará familiarizado un experto en el campo de la química orgánica. A continuación se describen métodos generales para producir los compuestos de fórmula (I). A menos que se afirme lo contrario en el texto, los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^a y R^b son tal como se han definido anteriormente. Los materiales de partida empleados para preparar los compuestos de la invención se pueden adquirir de los proveedores comerciales habituales o se pueden preparar mediante métodos conocidos. Los materiales de partida, así como también los intermedios, se pueden purificar antes de usarlos en el siguiente paso mediante metodologías de uso común en la técnica tales como cromatografía, cristalización, destilación y filtración.

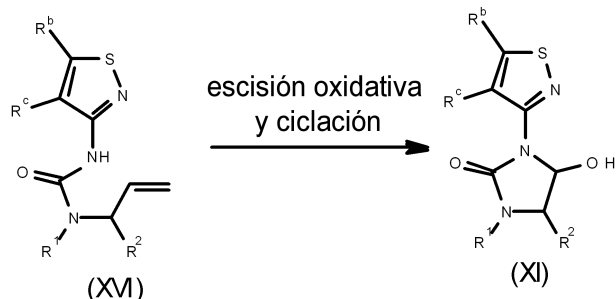
Por ejemplo, los compuestos de fórmula (XI), donde R^1 es un grupo alquilo o alcoxi y R^2 es un hidrógeno o un grupo alquilo, se pueden preparar mediante la reacción de la aminoisotiazol (VI) con cloroformiato de fenilo para obtener un producto de tipo carbamato (VII). La reacción posterior con un aminoéster (VIII) sustituido de forma adecuada proporciona compuestos de tipo (IX), una ciclación posterior proporciona compuestos de tipo (X) y una reducción con, p. ej., borohidruro de sodio proporciona compuestos de tipo (XI). El aminoéster metílico (VIII) también se puede reemplazar por otros aminoésteres o aminoácidos. El cloroformiato de fenilo puede reemplazarse por otros grupos activantes tales como fosgeno o cloroformiato de *para*-nitrofenilo. La ciclación para obtener (X) puede tener lugar *in situ* o puede requerir calentamiento para ácidos carboxílicos o ésteres o tratamiento con un reactivo tal como cloruro de tionilo para ácidos carboxílicos. Los ésteres de tipo (IX) también se pueden reducir para obtener sus alcoholes primarios correspondientes y a continuación estos alcoholes se pueden oxidar de nuevo para obtener compuestos de tipo (XI) con oxidantes tales como el peryodinato de Dess-Martin.



5 Los compuestos de fórmula (XIV), donde R² es un grupo hidroxilo, se pueden preparar mediante la reacción de compuestos del tipo (VII) con una amina apropiada (XII) para proporcionar la urea (XIII) que puede reaccionar con una solución acuosa de glicoxal para proporcionar el producto (XIV). Los compuestos de fórmula (XV), donde R₂ es un grupo alcoxi, se pueden preparar haciendo reaccionar los compuestos de fórmula (XIV) con alcoholes de tipo R₄-OH en condiciones ácidas.

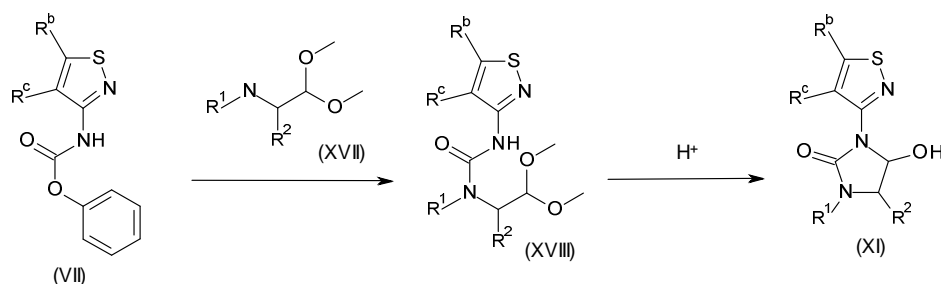


Como alternativa, la escisión oxidativa (utilizando ozonólisis u OsO₄/NaIO₄ o condiciones similares) de un compuesto vinílico adecuado tal como (XVI) o derivados de este y su ciclación podría proporcionar el producto deseado.

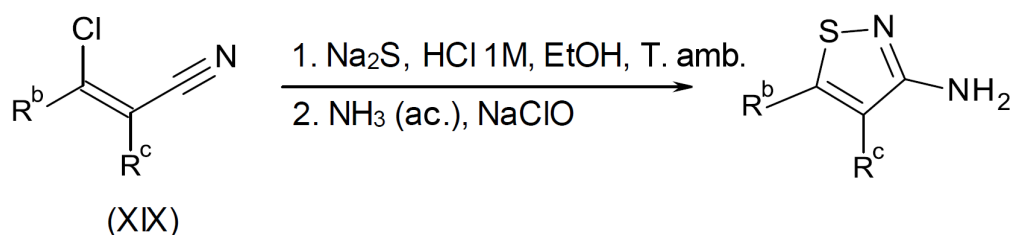


10

Como alternativa, el carbamato (VII) se puede hacer reaccionar con aminas de tipo (XVII) para proporcionar compuestos de tipo (XVIII) los cuales tras la posterior ciclación, con el ácido apropiado tal como ácido acético, ácido clorhídrico, ácido *p*-toluenosulfónico, proporcionan los compuestos de tipo (XI).



Los aminoisotiazoles están comercializados o se pueden obtener mediante procedimientos habituales tales como aquellos reseñados posteriormente, a partir de un compuesto de vinilnitrilo (XIX). Véase también: *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **1989**, vol. 26, págs. 1575-1578.



5

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

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

Los adyuvantes de formulación que son adecuados para preparar las composiciones de acuerdo con la invención se conocen *per se*. Como portadores líquidos se pueden utilizar: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, cetona etil metílica, ciclohexanona, anhídridos de ácido, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos del ácido acético, alcohol diacetónico, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butílico del dietilenglicol, éter etílico del dietilenglicol, éter metílico del dietilenglicol, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter metílico del dipropilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, éter butílico del etilenglicol, éter metílico del etilenglicol, gamma-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol,

45

5 hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxipropanol, cetona isoamil metílica, cetona isobutil metílica, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, *m*-xileno, *n*-hexano, *n*-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, *o*-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico del propilenglicol, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metílico del propilenglicol, éter metílico del dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de peso molecular superior tales como el alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-pirrolidona y similares.

10 Generalmente el portador que se elige para la dilución de los concentrados es agua. Algunos portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla de tipo pirofilita, sílice, arcilla de tipo atapulgita, diatomita, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita cálcica, vainas de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, pumita, harina de madera, cáscaras de nueces molidas, lignina y sustancias similares como las que se describen, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) y (d).

15 Se pueden utilizar favorablemente una amplia gama de sustancias tensioactivas tanto en las formulaciones sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un portador antes de usarlas. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas, y se pueden utilizar como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión, o con otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquilsulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecibencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tales como nonilfenol etoxilado; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tales como alcohol tridecílico etoxilado; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio, ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de tipo mono- y dialquifosfato; y además también sustancias descritas, p. ej., en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1981.

20

25

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

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

40

45

50

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

55

60

minerales o derivados de estos con surfactantes son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) o ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).

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

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

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

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

- 25 Las 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 (pre- o posemergencia; revestimiento de las semillas; aplicación a los surcos de las semillas; aplicación que no sea de labranza, etc.), la planta de cultivo, la maleza o gramínea que se desee controlar, las condiciones climáticas predominantes y otros factores determinados 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 con una tasa comprendida entre 10 y 2000 g/ha, especialmente entre 50 y 1000 g/ha.

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

Concentrados emulsionables:

- principio activo: entre un 1 y un 95%, preferentemente entre un 60 y un 90%
 agente tensioactivo: entre un 1 y un 30%, preferentemente entre un 5 y un 20%
 portador líquido: entre un 1 y un 80%, preferentemente entre un 1 y un 35%

Polvos:

- principio activo: entre un 0.1 y un 10%, preferentemente entre un 0.1 y un 5%
 portador sólido: entre un 99.9 y un 90%, preferentemente entre un 99.9 y un 99%

Concentrados en suspensión:

- principio activo: entre un 5 y un 75%, preferentemente entre un 10 y un 50%
 agua: entre un 94 y un 24%, preferentemente entre un 88 y un 30%
 agente tensioactivo: entre un 1 y un 40%, preferentemente entre un 2 y un 30%

Polvos humectables:

principio activo: entre un 0.5 y un 90%, preferentemente entre un 1 y un 80%
 agente tensioactivo: entre un 0.5 y un 20%, preferentemente entre un 1 y un 15%
 portador sólido: entre un 5 y un 95%, preferentemente entre un 15 y un 90%

Gránulos:

principio activo: entre un 0.1 y un 30%, preferentemente entre un 0.1 y un 15%
 portador sólido: entre un 99.5 y un 70%, preferentemente entre un 97 y un 85%

Los siguientes ejemplos ilustran la invención adicionalmente pero sin limitarla.

5

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

F1. Concentrados emulsionables

	a)	b)	c)	d)
principio activo	5%	10%	25%	50%
dodecibencenosulfonato de calcio	6%	8%	6%	8%
éter poliglicólico de aceite de ricino (36 mol de óxido de etileno)	4%	-	4%	4%
éter octilfenol poliglicólico (7-8 mol de óxido de etileno)	-	4%	-	2%
NMP	-	-	10%	20%
mezcla hidrocarbonada aromática C ₉ -C ₁₂	85%	78%	55%	16%

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

F2. Soluciones

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

10

Las soluciones son adecuadas para utilizarlas en forma de microgotas.

F3. Polvos humectables

	a)	b)	c)	d)
principio activo	5%	25%	50%	80%
lignosulfonato de sodio	4%	-	3%	-
laurilsulfato de sodio	2%	3%	-	4%
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6%	5%	6%

ES 2 733 848 T3

éter octilfenol poliglicólico (7-8 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
ácido silícico muy disperso	1%	3%	5%	10%
caolín	88%	62%	35%	-

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

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

5

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

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

10

El principio activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, sobre el portador humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos no pulverulentos.

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

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

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

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

<u>F8. Concentrados en suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
principio activo	3%	10%	25%	50%
etilenglicol	5%	5%	5%	5%
éter nonilfenol poliglicólico (15 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
lignosulfonato de sodio	3%	3%	4%	5%
carboximetilcelulosa	1%	1%	1%	1%
solución de formaldehído acuoso 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%

El principio activo finamente molido se mezcla de forma íntima con los adyuvantes para obtener un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier concentración deseada por dilución con agua.

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

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

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

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

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

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

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

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

En todos los aspectos de la invención, en una realización particular, las malezas, p. ej., que se han de controlar y/o cuyo crecimiento se ha de inhibir pueden ser malezas monocotiledóneas o dicotiledóneas, las cuales son tolerantes o resistentes a uno o más herbicidas diferentes, por ejemplo, herbicidas inhibidores de HPPD tales como la mesotriona, herbicidas inhibidores de PSII tales como la atrazina o inhibidores de EPSPS tales como el glifosato.

5 Tales malezas incluyen, sin carácter limitante, biotipos de *Amaranthus* resistentes.

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

10 También se debe sobreentender que el término "cultivos" incluye aquellos que han sido modificados para que sean resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Algunos ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína formada de manera natural por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. En los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529 se describen ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas. Algunos ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican resistencia a insecticidas y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Tanto los cultivos de plantas como el material seminal de estas pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, a insectos que se alimentan de ellos (eventos transgénicos "combinados"). Por ejemplo, la semilla puede ser capaz de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerante al glifosato.

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

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

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

40 Cuando se combina un compuesto de fórmula (I) con al menos un herbicida adicional, se prefieren las siguientes mezclas del compuesto de fórmula (I): compuesto de fórmula (I) + acetoclor, compuesto de fórmula (I) + acifluorfenol, compuesto de fórmula (I) + acifluorfenol-sodio, compuesto de fórmula (I) + acilofenol, compuesto de fórmula (I) + acroleína, compuesto de fórmula (I) + alaclor, compuesto de fórmula (I) + aloxídim, 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) + aminopiridilid, compuesto de fórmula (I) + amitrol, compuesto de fórmula (I) + sulfamato de amonio, compuesto de fórmula (I) + anilofós, compuesto de fórmula (I) + asulam, compuesto de fórmula (I) + atrazina, fórmula (I) + aviglicina, fórmula (I) + azafenidina, compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + BCPC, compuesto de fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de fórmula (I) + benazolina, fórmula (I) + bencarbazona, compuesto de fórmula (I) + benfluralina, compuesto de fórmula (I) + benfuresato, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + bensulida, compuesto de fórmula (I) + bentazona, compuesto de fórmula (I) + benzofendizona, compuesto de fórmula (I) + benzobiciclón, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + biciclopirona, compuesto de fórmula (I) + bifenox, compuesto de fórmula (I) + bilanafós, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + borax, compuesto de fórmula (I) + bromacilo, compuesto de fórmula (I) + bromobutida, fórmula (I) + bromofenoxim, compuesto de fórmula (I) + bromoxinilo, compuesto de fórmula (I) + butaclor, compuesto de fórmula (I) + butafenacilo, compuesto de fórmula (I) + butamifós, compuesto de fórmula (I) + butralín, 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) + clorfloreol, compuesto de fórmula (I) + clorfloreol-metilo, compuesto de fórmula (I) + cloridazón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + ácido cloroacético, compuesto de fórmula (I) + clorotolurón, compuesto de fórmula (I) + clorprofam, compuesto de fórmula (I) + clorsulfurón, compuesto de fórmula (I) + clortal, compuesto de fórmula (I) + clortal-dimetilo, compuesto de fórmula (I) + cinidón-etilo, compuesto de fórmula (I) + cinmetilina, compuesto de fórmula (I) + cinosulfurón, compuesto de fórmula (I) + cisanilida, compuesto de fórmula (I) + cletodim, compuesto de fórmula (I) + clodinafop, compuesto de fórmula (I) + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + clopiralid, compuesto de fórmula (I) + cloransulam, compuesto de fórmula (I) + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula (I) + CMA, compuesto de fórmula (I) + 4-CPB, compuesto de fórmula (I) + CPMF, compuesto de fórmula (I) + 4-CPP, compuesto de fórmula (I) + CPPC, compuesto de fórmula (I) + cresol, compuesto de fórmula (I) + cumilurón, compuesto de fórmula (I) + cianamida, compuesto de fórmula (I) + cianazina, compuesto de fórmula (I) + cicloato, compuesto de fórmula (I) + 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 (I) + 2,4-DEB, compuesto de fórmula (I) + desmedifam, fórmula (I) + desmetrina, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + diclobenilo, compuesto de fórmula (I) + *orto*-diclorobenceno, compuesto de fórmula (I) + *para*-diclorobenceno, compuesto de fórmula (I) + diclorprop, compuesto de fórmula (I) + diclorprop-P, compuesto de fórmula (I) + diclofop, compuesto de fórmula (I) + diclofop-metilo, compuesto de fórmula (I) + diclosulam, compuesto de fórmula (I) + difenzoquat, compuesto de fórmula (I) + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula (I) + diflufenicán, compuesto de fórmula (I) + diflufenzopir, compuesto de fórmula (I) + dimefurón, compuesto de fórmula (I) + dimepiperato, compuesto de fórmula (I) + dimetaclor, compuesto de fórmula (I) + dimetametrina, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid, compuesto de fórmula (I) + dimetenamid-P, compuesto de fórmula (I) + dimetipina, compuesto de fórmula (I) + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula (I) + dinitramina, compuesto de fórmula (I) + dinoterb, compuesto de fórmula (I) + difenamid, fórmula (I) + dipropetrina, compuesto de fórmula (I) + diquat, compuesto de fórmula (I) + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula (I) + ditiopir, compuesto de fórmula (I) + diurón, compuesto de fórmula (I) + DNOC, compuesto de fórmula (I) + 3,4-DP, compuesto de fórmula (I) + DSMA, compuesto de fórmula (I) + EBEP, compuesto de fórmula (I) + endotal, compuesto de fórmula (I) + EPTC, compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etalfluralina, compuesto de fórmula (I) + etametsulfurón, compuesto de fórmula (I) + etametsulfurón-metilo, fórmula (I) + etefón, compuesto de fórmula (I) + etofumesato, compuesto de fórmula (I) + etoxifeno, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + etobenzanid, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + sulfato ferroso, compuesto de fórmula (I) + flamprop-M, compuesto de fórmula (I) + flazasulfurón, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + fluazifop, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-butilo, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-P, compuesto de fórmula (I) + fluazifop-P-butilo, fórmula (I) + fluazolato, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + flucetosulfurón, compuesto de fórmula (I) + flucloalrina, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flufenpir, compuesto de fórmula (I) + flufenpir-etilo, fórmula (I) + flumetralina, compuesto de fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, fórmula (I) + flumipropina, compuesto de fórmula (I) + flumeturón, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofeno, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofeno-etilo, fórmula (I) + fluoxaprop, fórmula (I) + flupoxam, fórmula (I) + flupropacilo, compuesto de fórmula (I) + flupropanato, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + flurenol, compuesto de fórmula (I) + fluridona, compuesto de fórmula (I) + fluorocloridona, compuesto de fórmula (I) + fluroxipir, compuesto de fórmula (I) + flurtamona, compuesto de fórmula (I) + flutiacet, compuesto de fórmula (I) + flutiacet-metilo, compuesto de fórmula (I) + fomesafeno, compuesto de fórmula (I) + foramsulfurón, compuesto de fórmula (I) + fosamina, compuesto de fórmula (I) + glufosinato, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + halauxifeno, compuesto de fórmula (I) + halauxifeno-metilo, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + haloxifop, compuesto de fórmula (I) + haloxifop-P, compuesto de fórmula (I) + HC-252, compuesto de fórmula (I) + hexazinona, compuesto de fórmula (I) + imazametabenz, compuesto de fórmula (I) + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazamox, compuesto de fórmula (I) + imazapic, compuesto de fórmula (I) + imazapir, compuesto de fórmula (I) + imazaquina, compuesto de fórmula (I) + imazetapir, compuesto de fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + indanofán, compuesto de fórmula (I) + indaziflam, compuesto de fórmula (I) + yodometano, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón, compuesto de fórmula (I) + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + ioxinilo, compuesto de fórmula (I) + ipfencarbazona, compuesto de fórmula (I) + isoproturón, compuesto de fórmula (I) + isourón, compuesto de fórmula (I) + isoxabeno, compuesto de fórmula (I) + isoxaclortol, compuesto de fórmula (I) + isoxaflutol, fórmula (I) + isoxapirifop, compuesto de fórmula (I) + karbutilato, compuesto de fórmula (I) + lactofeno, compuesto de fórmula (I) + lenacilo, compuesto de fórmula (I) + linurón, compuesto de fórmula (I) + MAA, compuesto de fórmula (I) + MAMA, compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + MCPA-tioetilo, compuesto de fórmula (I) + MCPB, compuesto de fórmula (I) + mecoprop, compuesto de fórmula (I) + mecoprop-P, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mefluidida, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón, compuesto de fórmula (I) + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto

de fórmula (I) + metam, compuesto de fórmula (I) + metamifop, compuesto de fórmula (I) + metamitrón, compuesto de fórmula (I) + metazaclor, compuesto de fórmula (I) y metazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + metabenztiaturón, fórmula (I) + metazol, un compuesto de fórmula (I) y metiozolina, compuesto de fórmula (I) + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula (I) + metildimrón, compuesto de fórmula (I) + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula (I) + metobenzurón, fórmula (I) + metobromurón, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor, compuesto de fórmula (I) + metosulam, compuesto de fórmula (I) + metoxurón, compuesto de fórmula (I) + metribuzina, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + MK-616, compuesto de fórmula (I) + molinazón, compuesto de fórmula (I) + monolinurón, un compuesto de fórmula (I) y monosulfurón, un compuesto de fórmula (I) y monosulfurón-éster, compuesto de fórmula (I) + MSMA, compuesto de fórmula (I) + naproanilida, compuesto de fórmula (I) + napropamida, compuesto de fórmula (I) + naptalam, fórmula (I) + NDA-402989, compuesto de fórmula (I) + neburón, compuesto de fórmula (I) + nicosulfurón, fórmula (I) + nipiraclófeno, fórmula (I) + glifosato de n-metilo, compuesto de fórmula (I) + ácido nonanoico, compuesto de fórmula (I) + norflurazón, compuesto de fórmula (I) + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula (I) + orbencarb, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de fórmula (I) + orizalina, compuesto de fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de fórmula (I) + oxadiazón, compuesto de fórmula (I) + oxasulfurón, compuesto de fórmula (I) + oxaziclomefona, compuesto de fórmula (I) + oxifluorfenol, compuesto de fórmula (I) + paraquat, compuesto de fórmula (I) + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula (I) + pebulato, compuesto de fórmula (I) + pendimetalina, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pentaclorofenol, compuesto de fórmula (I) + pentanoclor, compuesto de fórmula (I) + pentoxazona, compuesto de fórmula (I) + petoxamid, compuesto de fórmula (I) + aceites de petróleo, compuesto de fórmula (I) + fenmedifam, compuesto de fórmula (I) + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula (I) + picloram, compuesto de fórmula (I) + picolinafeno, compuesto de fórmula (I) + pinoxadeno, compuesto de fórmula (I) + piperofós, compuesto de fórmula (I) + arsenito de potasio, compuesto de fórmula (I) + azida de potasio, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + primisulfurón, compuesto de fórmula (I) + primisulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + prodiamina, compuesto de fórmula (I) + profluazol, compuesto de fórmula (I) + profoxidim, fórmula (I) + prohexadiona-calcio, compuesto de fórmula (I) + prometón, compuesto de fórmula (I) + prometrina, compuesto de fórmula (I) + propaclor, compuesto de fórmula (I) + propanilo, compuesto de fórmula (I) + propaquizafop, compuesto de fórmula (I) + propazina, compuesto de fórmula (I) + profam, compuesto de fórmula (I) + propisoclor, compuesto de fórmula (I) + propoxicarbazona, compuesto de fórmula (I) + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + propizamida, compuesto de fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto de fórmula (I) + prosulfurón, compuesto de fórmula (I) + piraclonilo, compuesto de fórmula (I) + piraflufeno, compuesto de fórmula (I) + piraflufen-etilo, fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifeno, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piributicarb, compuesto de fórmula (I) + piridafol, compuesto de fórmula (I) + piridato, compuesto de fórmula (I) + piriftalid, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfán, compuesto de fórmula (I) + piriobac, compuesto de fórmula (I) + piriobac-sodio, fórmula (I) + piroxasulfona, fórmula (I) + piroxulam, compuesto de fórmula (I) + quinclorac, compuesto de fórmula (I) + quinmerac, compuesto de fórmula (I) + quinoclamina, compuesto de fórmula (I) + quizalofop, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-etilo, compuesto de fórmula (I) + quizalofop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + rimsulfurón, compuesto de fórmula (I) + saflufenacilo, compuesto de fórmula (I) + setoxidim, compuesto de fórmula (I) + sidurón, compuesto de fórmula (I) + simazina, compuesto de fórmula (I) + simetrina, compuesto de fórmula (I) + SMA, compuesto de fórmula (I) + arsenito de sodio, compuesto de fórmula (I) + azida de sodio, compuesto de fórmula (I) + clorato de sodio, compuesto de fórmula (I) + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + sulfentrazona, compuesto de fórmula (I) + sulfometurón, compuesto de fórmula (I) + sulfometurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + sulfosato, compuesto de fórmula (I) + sulfosulfurón, compuesto de fórmula (I) + ácido sulfúrico, compuesto de fórmula (I) + aceites de alquitrán, compuesto de fórmula (I) + 2,3,6-TBA, compuesto de fórmula (I) + TCA, compuesto de fórmula (I) + TCA-sodio, fórmula (I) + tebutam, compuesto de fórmula (I) + tebutiurón, fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + tepraloxidim, compuesto de fórmula (I) + terbacilo, compuesto de fórmula (I) + terbumetón, compuesto de fórmula (I) + terbutilazina, compuesto de fórmula (I) + terbutrina, compuesto de fórmula (I) + tenilclor, compuesto de fórmula (I) + tiazafurón, compuesto de fórmula (I) + tiazopir, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de fórmula (I) + tiencarbazona, compuesto de fórmula (I) + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + tiobencarb, compuesto de fórmula (I) + tiocarbazilo, compuesto de fórmula (I) + topramezona, compuesto de fórmula (I) + tralkoxidim, un compuesto de fórmula (I) y triafamona, compuesto de fórmula (I) + tri-allato, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + triaziflam, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + tricamba, compuesto de fórmula (I) + triclopir, compuesto de fórmula (I) + trietazina, compuesto de fórmula (I) + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de fórmula (I) + trifluralina, compuesto de fórmula (I) + triflusulfurón, compuesto de fórmula (I) + triflusulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + trifop, compuesto de fórmula (I) + trifop-metilo, compuesto de fórmula (I) + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + tritosulfurón, compuesto de fórmula (I) + éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético (N.º de reg CAS 353292-31-6), compuesto de fórmula (I) + 2-[[[8-cloro-3,4-dihidro-4-(4-metoxifenil)-3-oxo-2-quinoxaliniil]carbonil-1,3-ciclohexanodiona y el compuesto de fórmula (I) + VX-573.

65 En particular, las siguientes mezclas son importantes:

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

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

10 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con triazina (p. ej., 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;

15 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de PPO (p. ej., compuesto de fórmula (I) + acifluorfenosodio, compuesto de fórmula (I) + butafenacilo, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + cinidón-etilo, compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, compuesto de fórmula (I) + fomesafeno, compuesto de fórmula (I) + lactofeno, o compuesto de fórmula (I) + SYN 523 (éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético) (N.º de reg CAS 353292-31-6)).

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

25 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y un inhibidor de HPPD (p. ej., 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 + topamezona, compuesto de fórmula (I) + triazina + biciclopirona;

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

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

40 mezclas de un compuesto de fórmula (I) con un inhibidor de VLCFAE y un inhibidor de HPPD (p. ej., compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + isoxaflutol, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + sulcotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + tembotriona, compuesto de fórmula (I) + S-metolaclor + topamezona, 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;

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

55 Se prefieren particularmente 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, bromoxinilo, metribuzina, amicarbazona, bentazona, ametrina, hexazinona, diurón, tebutiurón, glifosato, paraquat, diquat, glufosinato, acifluorfenosodio, butafenacilo, carfentrazona-etilo, cinidón-etilo, flumioxazina, fomesafeno, lactofeno, éster etílico

del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético.

5 Los componentes de las mezclas que acompañan al compuesto de fórmula (I) también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., 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.

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

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

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

40 Los protectores del compuesto de fórmula (I) también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., 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 de este, tal como se describe en el documento WO02/34048, y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica a fenclorazol, etc.

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

45 Las mezclas se pueden utilizar convenientemente en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "principio activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de fórmula (I) y cualquier principio activo adicional, en particular un herbicida adicional, con el protector).

50 Es posible que el protector y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se apliquen de forma simultánea. Por ejemplo, el protector, un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se pueden aplicar en el emplazamiento antes de la emergencia o se pueden aplicar en el cultivo después de la emergencia. También es posible que el protector y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se apliquen de forma secuencial. Por ejemplo, el protector se puede aplicar antes de sembrar las semillas como un tratamiento de las semillas, y un compuesto de fórmula (I) y uno o más herbicidas adicionales, si hay alguno, se pueden aplicar en el emplazamiento antes de la emergencia o se pueden aplicar en el cultivo después de la emergencia.

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

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

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

- 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.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con topamezona y un protector.
- 5 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.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con una triazina y sulcotriona y un protector.
- 10 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.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato e isoxaflutol y un protector.
- 15 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.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glifosato y biciclopirona y un protector.
- 20 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.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y tembotriona y un protector.
- 25 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.
- 30 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y sulcotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y tembotriona y un protector.
- Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y topamezona 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.
- 35 Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con piroxasulfona e isoxaflutol y un protector.
- 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.

5 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.

10 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.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con S-metolaclor y una triazina y mesotriona y biciclopirona y un protector.

15 A continuación se ilustrarán diversos aspectos y realizaciones de la presente invención más detalladamente a modo de ejemplo.

Ejemplos

Ejemplos de preparación

20 En esta sección se han utilizado las siguientes abreviaturas: s = singlete; sa = singlete 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 1H RMN se registraron a 400 MHz en un instrumento Varian Unity Inova o Bruker AVANCE – II.

25 Los compuestos pueden existir en una mezcla de diastereoisómeros, que pueden observarse mediante LC-MS y RMN. Se observó que, en general, la estereoquímica del centro quiral en el carbono que contiene el grupo R_3 se interconvierte en solución a temperatura ambiente. Según la naturaleza de la sustitución de R_2 y las condiciones para la síntesis, purificación y análisis del producto, la relación de los diastereómeros puede cambiar.

Ejemplo 1 - 3-(5-*tert*-butilisotiazol-3-il)-4-hidroxi-1-metilimidazolidin-2-ona (A1)

Paso 1 - N-(5-*tert*-butilisotiazol-3-il)carbamato de 4-nitrofenilo

30 Se disolvió 5-*tert*-butilisotiazol-3-amina (0.900 g, 5.76 mmol) en acetonitrilo (5.66 g, 138 mmol, 7.20 mL) agitando y se añadió piridina (0.478 g, 6.05 mmol, 0.489 mL). La mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo (temp. interna 10-15°C) y se añadió una solución de cloroformiato de 4-nitrofenilo (B, 1.16 g, 5.76 mmol) en acetonitrilo (5.66 g, 138 mmol, 7.20 mL) gota a gota durante aprox. 15 minutos. Cuando se hubo añadido aprox. la mitad de la solución, empezó a formarse un precipitado de color pálido. La mezcla de reacción se agitó en frío durante 15 minutos, a continuación se permitió que se calentara hasta temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas más. La mezcla se filtró, se lavó el precipitado con porciones pequeñas de acetonitrilo y a continuación se permitió que se secara con succión para proporcionar un polvo blanco, 1.384 g (75%).

35 1H RMN: (400MHz, $CDCl_3$) δ 9.86 (sa, 1H); 8.32 (m, 2H); 7.50 (sa, 1H); 7.44 (m, 2H); 1.42 (s, 9H).

Paso 2 - 3-(5-*tert*-butilisotiazol-3-il)-1-(2,2-dimetoxietil)-1-metilurea

40 A N-(5-*tert*-butilisotiazol-3-il)carbamato de 4-nitrofenilo (0.69 g, 2.1 mmol) agitado en 1,4-dioxano (6.9 mL) en una atmósfera de N_2 se añadió el acetal dimetílico del metilaminoacetaldehído (0.26 g, 2.1 mmol, 0.28 mL), y se calentó la mezcla hasta 70°C. Después de un tiempo total de calentamiento de 40 minutos, se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta temp. ambiente y a continuación se concentró hasta que se obtuvo un aceite amarillo brillante. Este se disolvió en EtOAc (20mL) y se lavó con agua (2 x 15mL), se secó con $MgSO_4$, se filtró y el filtrado se concentró hasta obtener un aceite amarillo. El producto crudo se disolvió en DCM, se adsorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía flash con una elución en gradiente con EtOAc/isohehexano. Esto proporcionó el

45 producto deseado como un aceite amarillo, 0.607g (94%),

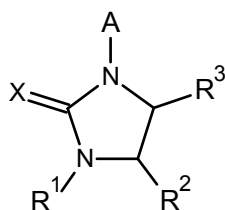
¹H RMN: (400MHz, CDCl₃) δ 8.31 (sa, 1H); 7.50 (s, 1H); 4.50 (t, 1H); 3.48 (s, 6H); 3.44 (d, 2H); 3.05 (s, 3H); 1.39 (s, 9H).

Paso 3 - 3-(5-*tert*-butilisotiazol-3-il)-4-hidroxi-1-metilimidazolidin-2-ona (A1)

5 Se disolvió 3-(5-*tert*-butilisotiazol-3-il)-1-(2,2-dimetoxietil)-1-metilurea (0.100 g, 0.332 mmol) en ÁCIDO ACÉTICO, GLACIAL (26 mmol, 1.5 mL) y agua (1.5 mL) agitando y la solución incolora se calentó a 50 °C durante 2 horas. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara, a continuación se concentró hasta obtener un aceite amarillo pálido. A este se añadió DCM (15mL), se adsorbió sobre sílice y se purificó mediante cromatografía flash con una elución en gradiente con EtOAc/isohexano para proporcionar el producto deseado como un sólido blanco, 56 mg (66%).

10 ¹H RMN: (400MHz, CDCl₃) δ 7.62 (s, 1H); 6.00 (dt, 1H); 4.70 (d, 1H); 3.67 (dd, 1H); 3.36 (dd, 1H); 2.93 (s, 3H); 1.40 (s, 9H).

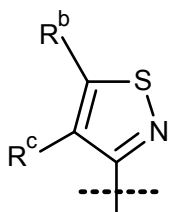
La Tabla 1 enumera los ejemplos de compuestos de fórmula general (I)



(I)

donde

15 A es

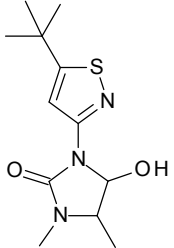


donde R^b, R^c, R¹, R², R³ y X son como se han definido anteriormente.

Estos compuestos se prepararon mediante los métodos generales descritos.

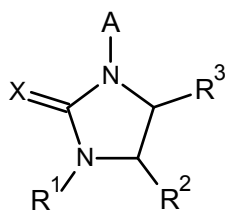
Tabla 1

Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (registrada en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A1	<p>Chemical structure of A1: A 5-membered isothiazole ring with a <i>tert</i>-butyl group at the 5-position, connected at the 3-position to the nitrogen of a 4-hydroxy-1-methylimidazolidin-2-one ring.</p>	7.62 (s, 1H); 6.00 (dt, 1H); 4.70 (d, 1H); 3.67 (dd, 1H); 3.36 (dd, 1H); 2.93 (s, 3H); 1.40 (s, 9H).	

Ejemplo	ESTRUCTURA	¹ H RMN (registrada en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ	LC-MS
A2		<p>Mezcla de diastereoisómeros:</p> <p>Diastereoisómero mayoritario (anti): δ7.62 (s, 1H); 5.54 (t, 1H); 4.65 (d, 1H); 3.50 (ddd, 1H); 2.89 (s, 3H); 1.40 (s, 9H); 1.31 (d, 3H)</p> <p>Diastereoisómero minoritario (syn): δ7.62 (s, 1H); 5.88 (dd, 1H); 4.49 (d, 1H); 3.72 (m, 1H); 2.86 (s, 3H); 1.40 (s, 9H); 1.35 (d, 3H)</p>	

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)

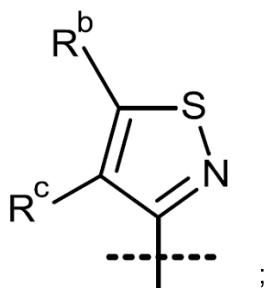


(I)

donde

- 5 X se selecciona entre S y O;

A se selecciona entre



R^b se selecciona entre alquilo C₁-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆ (alcoxi C₁-C₆)-(alquilo C₁-C₆);

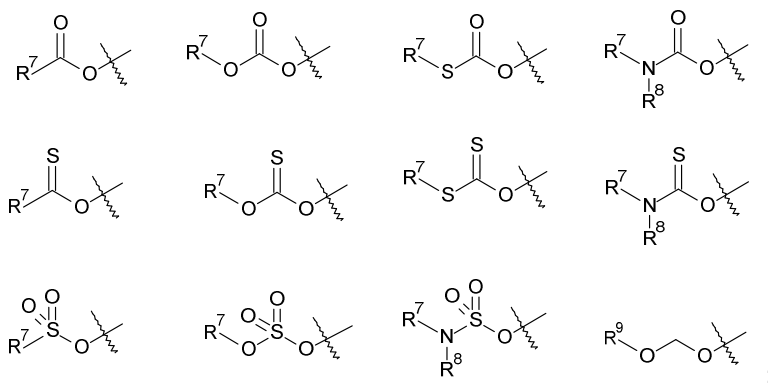
- 10 R^c se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquilitio C₁-C₆, un grupo $R^5R^6NC(O)-$ o R^c y R^b junto con los átomos de carbono a los que se encuentran unidos forman un anillo de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆;

- 15 R^1 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido opcionalmente con $NR^{10}R^{11}$, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₆ y alquinilo C₂-C₆; donde R^{10} y R^{11} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆;

- 20 R^2 se selecciona entre hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)-(alquilo C₁-C₆) y el grupo $-NR^{12}R^{13}$, donde R^{12} y R^{13} se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₆;

o R^1 y R^2 junto con los átomos de carbono y nitrógeno a los que se encuentran unidos forman un anillo de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre hidroxilo, =O, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆;

- 25 R^3 se selecciona entre halógeno, hidroxilo, $-NR^{14}R^{15}$ o cualquiera de los siguientes grupos:



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

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

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

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

o una forma de tipo sal o N-óxido de este.

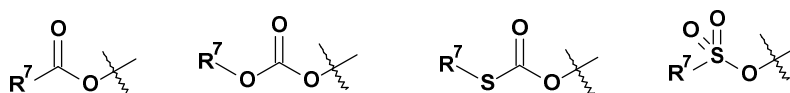
2. El compuesto de la reivindicación 1, donde X es O.

25 3. El compuesto de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde R^c se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C_1-C_6 y haloalquilo C_1-C_6 .

30 4. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde R^1 es alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 o R^1 y R^2 junto con los átomos de carbono y nitrógeno a los que se encuentran unidos forman un anillo de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre hidroxilo, =O, alquilo C_1-C_6 y haloalquilo C_1-C_6 .

35 5. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde R^2 es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , (alcoxi C_1-C_3)-(alquilo C_1-C_3) o R^1 y R^2 junto con los átomos de carbono y nitrógeno a los que se encuentran unidos forman un anillo de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre hidroxilo, =O, alquilo C_1-C_6 y haloalquilo C_1-C_6 .

6. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde R^3 se selecciona entre halógeno, hidroxilo, $-NR^{14}R^{15}$ o cualquiera de los siguientes grupos



7. Una composición herbicida que comprende un compuesto de fórmula (I) tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 junto con al menos un adyuvante o diluyente aceptable en agricultura.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 que comprende un herbicida adicional además del compuesto de fórmula (I).
- 5 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 o 8, que comprende un protector.
10. El uso de un compuesto de fórmula (I) tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7-9 como herbicida.
11. Un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar a dichas malezas o al emplazamiento de tales malezas, o a dichas plantas útiles o al emplazamiento de dichas plantas útiles, un compuesto de fórmula (I) tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 o una composición tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-9.
- 10