

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 223**

51 Int. Cl.:

C07D 413/04 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2015 PCT/EP2015/063229**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193202**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2015 E 15728544 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3154965**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

16.06.2014 IN 1622DE2014

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

10.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENNESSY, ALAN JOSEPH;
MORRIS, JAMES ALAN;
PHADTE, MANGALA;
DESSON, TIMOTHY ROBERT;
GOODWIN-TINDALL, JAKE;
RUSSELL, SALLY ELIZABETH;
BOEHMER, JUTTA ELISABETH y
MOSELEY, DONN WARWICK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 737 223 T3

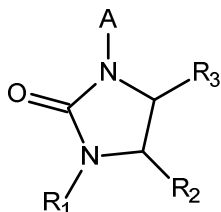
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Compuestos herbicidas

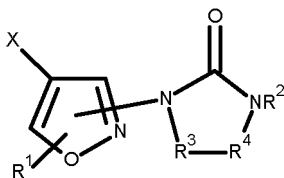
5 La presente invención se refiere a determinados derivados de dihidro-hidantoína sustituidos, a procesos para su preparación, a composiciones herbicidas que los comprenden, y su uso para controlar plantas o inhibir el crecimiento de las plantas.

Las dihidro-hidantoínas herbicidas de la fórmula



10 donde A es un anillo isoxazol se describen en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 4,302,239 y la patente canadiense No. 1205077.

Ureas cíclicas herbicidas de la fórmula

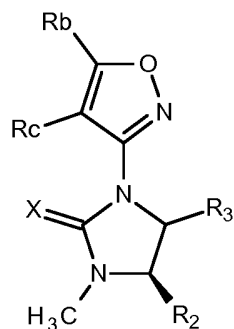


15 que se describen en EP 0 144 098 A, en donde R¹, R², R³, R⁴ y X son como se definen en EP 0 144 098 A.

Compendio de la invención

20 De manera sorprendente, se halló recientemente que, para un cierto grupo de compuestos de dihidro-hidantoína sustituidos con un anillo isoxazol, la actividad herbicida reside casi completamente en compuestos con estereoquímica R en el carbono que contiene el sustituyente R² (según se muestra en la fórmula (I)).

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona compuestos de fórmula (I)



(I)

25 Donde

X se selecciona entre S y O;

30 R^b se selecciona de alquilo C₁-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cianocicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

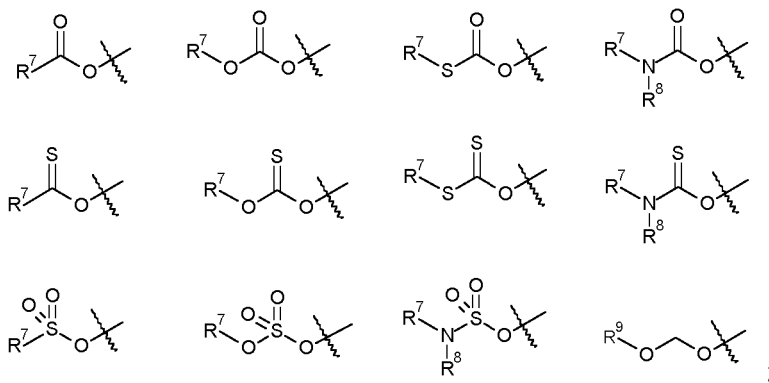
R^c se selecciona de hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆;

o R^b y R^c junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3 a 7 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados

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

R² se selecciona entre R² se selecciona de alcoxi C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄ alquilo-C₁-C₄;

5 R³ se selecciona de halógeno, hidroxilo, —NR⁵R⁶ y uno cualquiera de los siguientes grupos



10 R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, o R⁵ y R⁶ junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo de 3-6 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de S, O y N y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno y alquilo C₁-C₆;

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

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

o un N-óxido o forma de sal de estos y en donde el carbono anular de dihidro-hidantoína al que R² está enlazado tiene estereoquímica *R*, según se representa.

25 Descripción detallada

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

Preferiblemente, X es O.

30 Preferiblemente, R^b se selecciona de alquilo C₁-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cianocicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆. Más preferiblemente, R^b se selecciona de alquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, cianocicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₄ y alquiltio C₁-C₄. Incluso más preferiblemente, R^b se selecciona de alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄. Lo más preferiblemente, R^b es terc-butilo o 1-fluoro-1-metil-etilo.

35 Preferiblemente, R^c se selecciona de hidrógeno, cloro, fluoro, bromo, ciano, alquilo C₁-C₄ y haloalquilo C₁-C₄. Más preferiblemente, R^c es hidrógeno, cloro, fluoro, ciano o metilo. Lo más preferiblemente, es hidrógeno.

En una realización preferida, la anillo isoxazol es 5-terc-butylisoxazol-3-ilo.

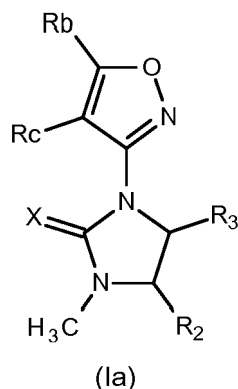
Preferiblemente, R² se selecciona de alcoxi C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃ alquilo-C₁-C₃. Más preferiblemente, R² se selecciona de metoxi, etoxi, propiloxi, metoximetilo, etoximetilo y metoxietilo. Más preferiblemente, R² se selecciona de metoxi, etoxi y propiloxi.

40 Preferiblemente, R³ se selecciona de hidroxilo, —NR⁵R⁶, halógeno, alquilcarboniloxi C₁-C₆, alcoxycarboniloxi C₁-C₆ o ariloxycarboniloxi en donde el grupo arilo se puede sustituir con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de

halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃. Más preferiblemente, R³ se selecciona de hidroxilo, —NR⁵R⁶ o halógeno. Lo más preferiblemente, R³ es hidroxilo.

En una realización preferida, la invención proporciona los compuestos A1 a A5 según se muestran en la Tabla 1.

Además, en otro aspecto, se describen también los siguientes compuestos nuevos de fórmula (Ia):



5

en donde

X se selecciona de S y O;

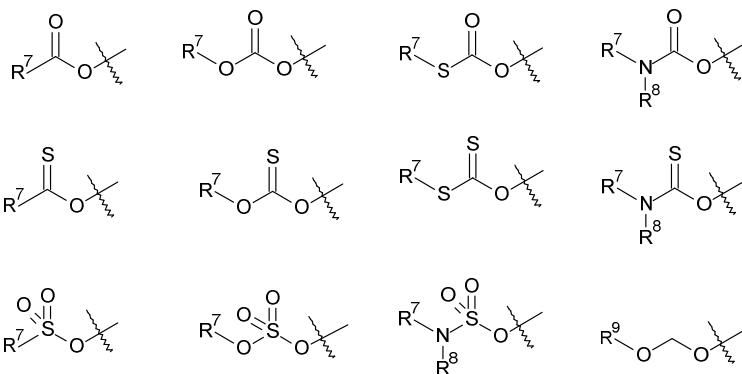
R^b se selecciona de alquilo C₁-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cianocicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

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

15

R² se selecciona entre etoxi, propiloxi y alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄;

R³ se selecciona entre halógeno, hidroxilo, -NR⁵R⁶ y cualquiera de los siguientes grupos



20 R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, o R⁵ y R⁶ junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C₁-C₆;

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

30 forman un anillo de 3-6 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno o alquilo C₁-C₆;

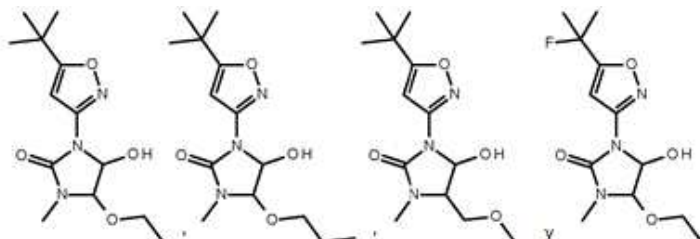
R⁹ se selecciona de alquilo C₁-C₆ o bencilo sustituido opcionalmente con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃;

o un N-óxido o forma de sal de estos.

Los sustituyentes preferidos para X, R^b, R^c y R³ son según se proporcionaron anteriormente,

- 5 Preferiblemente, R² se selecciona de metoxi, etoxi, propiloxi, metoximetilo, etoximetilo y metoxietilo. Más preferiblemente, R² se selecciona de metoxi, etoxi y propiloxi.

También se describe un compuesto seleccionado de



- 10 Los compuestos de la invención pueden existir como isómeros geométricos diferentes o en formas tautoméricas diferentes. Esta invención contempla todos estos isómeros y tautómeros, y sus mezclas en todas las proporciones, así como también las formas isotópicas tales como los compuestos deuterados siempre que la estereoquímica en el carbono que contiene el grupo R² es como se muestra en las reivindicaciones.

- 15 Los compuestos de la invención contienen uno o más centros asimétricos y, por lo tanto, pueden producir isómeros ópticos y diastereómeros. Aunque algunos centros asimétricos se describen sin consideración a la estereoquímica, la presente invención incluye todos estos isómeros y diastereómeros ópticos; así como también los estereoisómeros R y S enantioméricamente puros, racémicos y resueltos; así como también otras mezclas de los estereoisómeros R y S y sales agroquímicamente aceptables de estos. Se reconoce que ciertos isómeros ópticos, o diastereómeros
20 pueden presentar propiedades favorables en comparación con los otros. Por lo tanto, cuando se describe y reivindica la invención, solo se hace referencia a los compuestos con la estereoquímica en el carbono que lleva el grupo R² según se muestra en las reivindicaciones. Además, también se describen otros compuestos para los que si se describe una mezcla racémica, se contempla claramente que se describen y reivindican también ambos isómeros
25 ópticos, incluidos los diastereómeros, sustancialmente exentos unos de otros.

- 25 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.

- 30 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.

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

- 40 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.

- 45 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.

- El término "alcoxilalquilo", 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.

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

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

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

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 "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.

Alquicarbonilo, según se usa en la presente memoria, se refiere al grupo —OC(O)R, en donde R es un grupo alquilo, como se definió anteriormente.

El término "haloalquiniarbonilo", 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 "alcoxicarbonilo", tal como se utiliza en la presente, se refiere al grupo —OC(O)OR, donde R es un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Algunos ejemplos de grupos alcoxicarbonilo son metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, but-1-oxicarbonilo, but-2-oxicarbonilo y but-3-oxicarbonilo.

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.

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

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

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

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

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

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

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

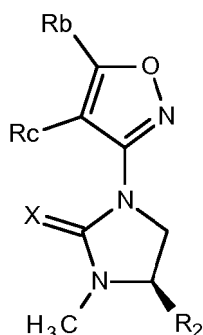
ejemplo, grupos haloalquilo, se reemplazan uno o más átomos halógenos con los radicales enumerados a continuación en la presente.

5 Las sales adecuadas incluyen aquellas derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos, y aquellas derivadas de amoníaco y aminas. Los cationes preferidos incluyen cationes sodio, potasio, magnesio y amonio de fórmula $N^+(R^{19}R^{20}R^{21}R^{22})$ donde R^{19} , R^{20} , R^{21} y R^{22} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 e hidroxialquilo C_1-C_6 . Se pueden preparar sales de los compuestos de fórmula (I) por tratamiento de los compuestos de fórmula (I) con un hidróxido metálico, tal como hidróxido de sodio, o una amina, tal como amoníaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalilamina, 2-butoxietilamina, morfolina, ciclododecilamina o bencilamina. Las sales amínicas suelen ser las formas preferidas de los compuestos de fórmula (I) ya que son hidrosolubles y se pueden utilizar para preparar composiciones herbicidas con base acuosa deseables.

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

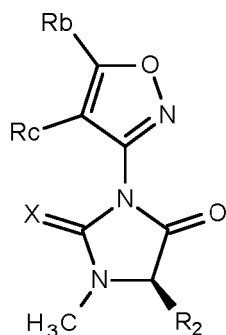
20 En otro aspecto, la presente invención proporciona intermedios útiles en la preparación de compuestos de la invención.

En una realización, se proporcionan intermedios de la fórmula (III), donde X , R^2 , R^b y R^c son tal como se han definido anteriormente. Estos intermedios también pueden presentar actividad herbicida.



(II)

25 En otra realización, se proporcionan intermediarios de la fórmula (III) en donde X , R^2 , R^b y R^c son como se definieron anteriormente.

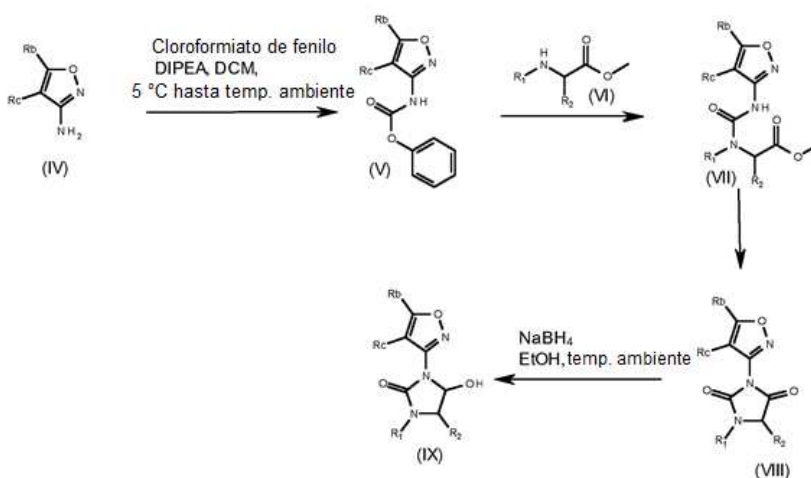


(III)

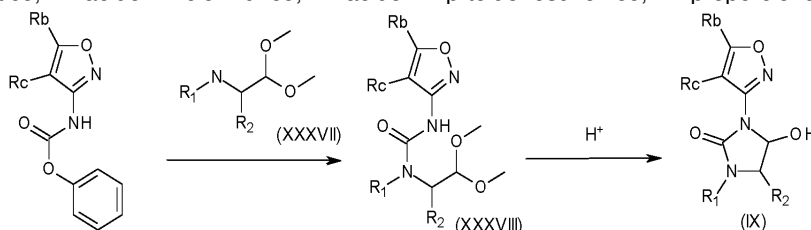
30 Los compuestos de la invención se pueden preparar mediante técnicas con las que estará familiarizado un experto en el campo de la química orgánica. Los métodos generales para producir compuestos de fórmula (I) y (Ia) se describen a continuación. A menos que se establezca lo contrario en el texto, los sustituyentes X , R^2 , R^3 , R^b y R^c son tal como se han definido anteriormente. Los materiales de partida empleados para preparar los compuestos de la

invención se pueden adquirir de los proveedores comerciales habituales o se pueden preparar mediante métodos conocidos. Los materiales de partida, así como también los intermedios, se pueden purificar antes de usarlos en el siguiente paso mediante metodologías modernas tales como cromatografía, cristalización, destilación y filtración.

5 Por ejemplo, los compuestos de fórmula (IX) donde R¹ es un grupo metilo y R² es un grupo alcoxi-
alquilo pueden prepararse mediante reacción de amino-isoxazol (IV) con fenilclorocarbamato para dar un producto
carbamato (V). La siguiente reacción con un aminoéster adecuadamente sustituido (VI) proporciona
10 compuestos de tipo (VII) y una ciclización posterior proporciona compuestos de tipo (VIII) y una reducción con,
por ejemplo, borohidruro de sodio proporciona compuestos de tipo (IX). El aminoéster de metilo (VI) también
puede reemplazarse por otros aminoésteres o aminoácidos. El clorocarbamato de fenilo puede reemplazarse por
otros grupos de activación tales como fosgeno o clorocarbamato de para-nitrofenilo. La ciclización a (VIII) puede
ocurrir *in situ* o puede requerir calentamiento para ácidos carboxílicos o ésteres o tratamiento con un reactivo
tal como cloruro de tionilo para ácidos carboxílicos. Los ésteres de tipo (VII) también se pueden reducir hasta
15 tal como alcoholes primarios correspondientes y después dichos alcoholes se pueden reoxidar en compuestos de
tipo (IX) con oxidantes tales como periodinano de Dess-Martin.

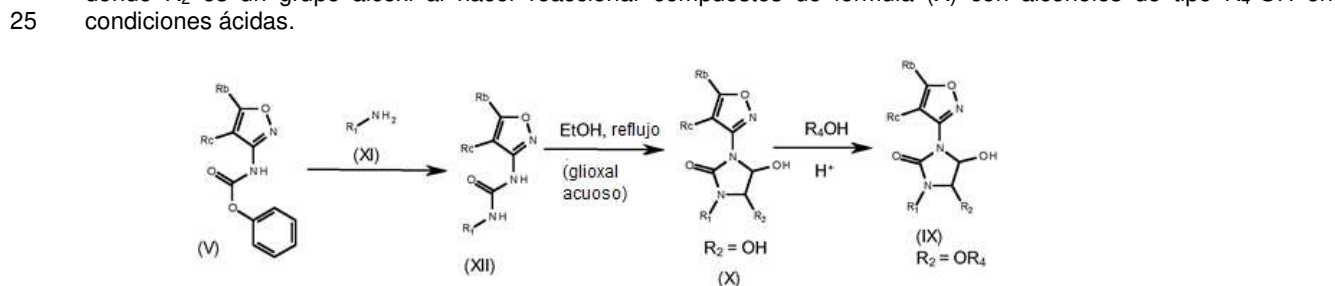


Alternativamente, se puede hacer reaccionar carbamato (V) con aminas de tipo (XXXVII) para proporcionar compuestos de tipo (XXXVIII) que, tras posterior ciclización, con el ácido adecuado, tal como ácido acético, ácido clorhídrico, ácido p-toluenosulfónico, proporcionan compuestos de tipo

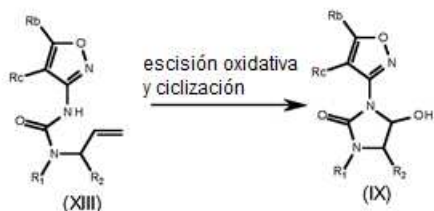


20 (IX). (V)

Se pueden preparar intermediarios de fórmula (X) en donde R² es un grupo hidroxilo mediante la reacción de compuestos de tipo (V) con una amina adecuada (XI) para proporcionar urea (XII), que puede hacer reacción con disolución de glioxal acuosa para proporcionar el producto (X). Se pueden preparar compuestos de fórmula (IX) donde R₂ es un grupo alcoxi al hacer reaccionar compuestos de fórmula (X) con alcoholes de tipo R₄-OH en condiciones ácidas.

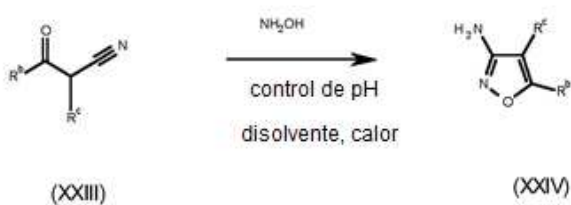


Alternativamente, la escisión oxidativa (mediante el uso ozonólisis u $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ o condiciones similares) de un compuesto vinilo adecuado tal como (XIII) o derivados de este y ciclización podrían proporcionar el producto deseado.

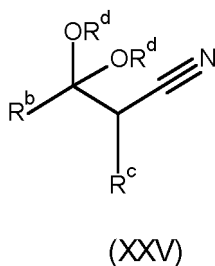


5 Los amino-isoxazoles están disponibles comercialmente o se pueden producir mediante procedimientos estándares tales como los señalados más adelante.

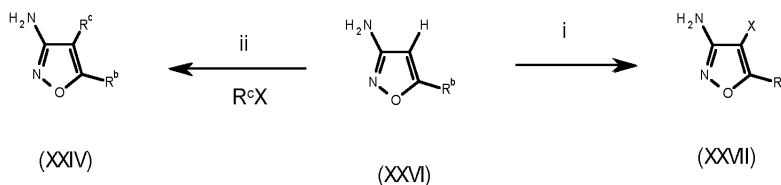
Los amino isoxazoles relevantes (XXIV) se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica, descritos, p. ej., en Gilchrist, T. L., *Heterocyclic Chemistry* (1992), 2ª Ed., Longman Scientific & Technical y John Wiley & Sons. Se puede tratar un oxonitrilo sustituido (XXIII) con hidroxilamina en condiciones adecuadas de pH y temperatura que se describen, por ejemplo, en Takase et al *Heterocycles* 1991, 32(6), 1153-1158, para proporcionar el producto de isoxazol amina deseado (XXIV). Este método se puede aplicar particularmente en casos en los que R^b es estéricamente exigente.



15 Dependiendo de R^b , para influir sobre el rendimiento y resultado regioquímico de la reacción de condensación, el oxonitrilo sustituido (XXIII) puede reemplazarse productivamente en el esquema anterior por derivados oxo protegidos, tales como un derivado de cetal (XXV, $\text{R}^d =$ alquilo inferior o tomados juntos, un derivado alquileo para formar un anillo cetal). Estos derivados se preparan a partir del correspondiente (XXIII) en condiciones estándares, por ejemplo, como se describen en Chan et al. *Synthesis* 1983 203-205.



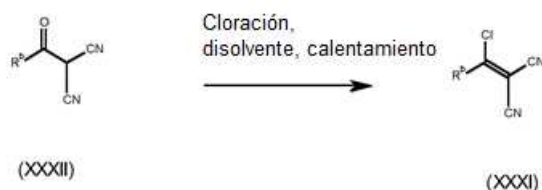
20 Los compuestos (XXVI) donde R^b es como se definió anteriormente se pueden halogenar (i) en condiciones estándares para evaluar intermediarios (XXVII) donde X es cloro, bromo o yodo. (XXVI) también se puede alquilar (ii) para formar (XXIV), donde R^c es metilo o etilo. Estas transformaciones se conocen en la literatura y se describen, por ejemplo, en W02007100295 y *Tetrahedron Letters*, 2008, 49, 1, pág. 189.



25 Los isoxazoles sustituidos con 3-amino-4-nitrilo (XXVIII) se pueden preparar como se muestra a continuación, como se divulga en la literatura DE 2249163 A1

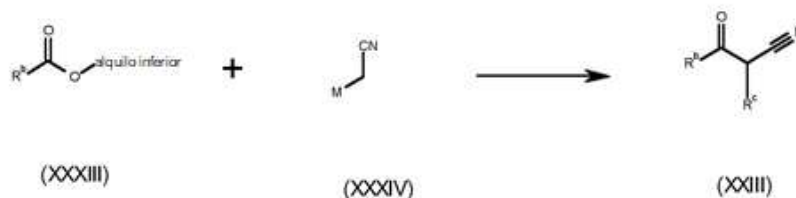


Se pueden preparar cloruros de nitrilo vinilo (XXXI) a partir del correspondiente β -cetonitrilo (XXXII) y un reactivo de cloración adecuado tal como PCl_5 o POCl_3 , en un disolvente adecuado, tal como diclorometano, como se muestra en el Esquema 10.



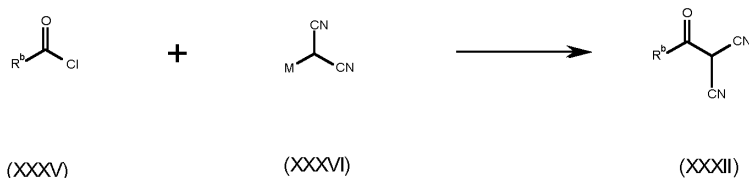
5

A continuación, se muestra la preparación de los 3-oxonitrilos requeridos (XXIII) mediante la reacción de un éster carboxílico que contiene R^b (XXXIII) con una sal de metal alcalino de acetonitrilo (XXXIV) (véase, por ejemplo, US



4.728.743).

10 Alternativamente, los compuestos de fórmula XXXII se pueden preparar mediante la reacción de cloruro de ácido que contiene R^b (XXXV) y una sal de metal alcalino de malononitrilo (XXXVI) (por ejemplo, DE 2249163



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

15 Los compuestos de fórmula (I) y (Ia) 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) y (Ia) junto con adyuvantes de formulación. Las formulaciones de la
 20 invención pueden presentarse en varias formas físicas, p. ej., en forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, pellets efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua, suspensiones en aceite, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones de cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua u otro disolvente orgánico miscible en agua como portador), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, p. ej., descritas en el Manual sobre desarrollo y empleo de las especificaciones de la FAO para productos destinados a la protección de plantas, 5.^a edición, 1999. Tales formulaciones pueden utilizarse directamente o se diluyen antes de usarlas. Las diluciones pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

30 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
 35

5 contenidos en microcápsulas muy finas constituidas por un polímero. Las microcápsulas contienen los principios activos en un portador poroso. Esto permite liberar los principios activos en el entorno en cantidades controladas (p. ej., liberación lenta). Las microcápsulas suelen tener un diámetro de entre 0.1 y 500 micrones, y contienen principios activos en una cantidad comprendida entre aproximadamente un 25 y un 95% en peso del peso de la cápsula. Los principios activos pueden estar en forma de un sólido monolítico, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida, o en forma de una solución adecuada. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, gomas naturales o sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros con los que estará familiarizado un experto en la técnica a este respecto. Como alternativa, se pueden formar microcápsulas muy finas en las que el principio activo está contenido en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de sustancia base, pero las propias microcápsulas no están encapsuladas.

15 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, acetónitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos del ácido acético, alcohol diacetónico, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butil dietilenglicólico, éter dietilenglicol etílico, éter dietilenglicol metílico, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter dipropilenglicol metílico, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, *alfa*-pineno, *d*-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, éter butil etilenglicólico, éter etilenglicol metílico, *gamma*-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, 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 de propilenglicol, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metil propilenglicólico, éter dietilenglicol metílico, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de peso molecular superior, tal como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-pirrolidona y similares. Generalmente el portador que se elige para la dilución de los concentrados es agua. Algunos portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofílica, sílice, arcilla atapulgítica, 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).

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

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

60 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir además un aditivo que comprenda un aceite de origen animal o vegetal, un aceite mineral, ésteres alquílicos de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados oleosos. La cantidad de aditivo oleoso utilizado en la composición de acuerdo con la invención está comprendida generalmente entre un 0.01 y un 10 %, respecto a la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir al tanque de pulverización en la concentración deseada después de haber preparado la mezcla de pulverización. Los aditivos oleosos preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo, aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO® (Rhône-

Poulenc Canada Inc.), ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, derivados metílicos, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo bovino. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos esencialmente un 80% en peso de ésteres alquílicos de aceites de pescado y un 15% en peso de aceite de colza metilado, y también un 5% en peso de emulsionantes habituales y modificadores del pH. Los aditivos oleosos especialmente preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C₈-C₂₂, siendo especialmente importantes los derivados metílicos de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, los ésteres metílicos del ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Estos ésteres se conocen como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado de tipo éster metílico de ácido graso preferido es Emery[®] 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados oleosos también se encuentran en el *Compendium of Herbicide Adjuvants*, 5.^a edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y la acción de los aditivos oleosos se pueden mejorar además combinándolos con sustancias tensioactivas tales como surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos. En las páginas 7 y 8 de WO 97/34485 se enumeran ejemplos de surfactantes aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados. Las sustancias tensioactivas preferidas son surfactantes aniónicos del tipo 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 sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total está comprendida generalmente entre un 1 y un 30 % en peso. Algunos ejemplos de aditivos oleosos que consisten en mezclas de aceite o aceites minerales o derivados de estos con surfactantes son Edenor ME SU[®], Turbocharge[®] (Syngenta AG, CH) o ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).

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

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

Además de los aditivos oleosos enumerados anteriormente, con el fin de mejorar la acción de las composiciones de acuerdo con la invención también es posible añadir formulaciones de alquilpirrolidonas (p. ej., Agrimax[®]) a la mezcla de pulverización. También se pueden utilizar formulaciones con estructuras sintéticas, p. ej., poli(acrilamida), 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.

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) o (Ia), 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.

Las velocidades de aplicación de los compuestos de fórmula (I) y (Ia) pueden variar dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (anterior o posterior a la emergencia; desinfección de semillas; aplicación al surco de semillas; aplicación sin labranza, etc.), la planta de cultivo, la maleza o grama que se desea controlar, las condiciones climáticas predominantes, y otros factores regidos por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo diana. Los compuestos de fórmula (I) y (Ia) de acuerdo con la invención se aplican generalmente en una tasa comprendida entre 10 y 2000 g/ha, especialmente entre 50 y 1000 g/ha. En particular, los compuestos de fórmula (I) and (Ia) según la invención se pueden aplicar a una velocidad de 62,5 a 500 g/ha y, más particularmente, a una velocidad de 62,5 a 250 g/ha.

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

Concentrados emulsionables:

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

Polvos:

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

Concentrados de suspensión:

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

Polvos humectables:

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

Gránulos:

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

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

5

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

| <u>F1. Concentrados emulsionables</u> | 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.

10

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

Las soluciones son adecuadas para utilizarlas en forma de microgotas.

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

15 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 % |

20 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., CaCO₃ o SiO₂ 98.0 % 92 % 80 %

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

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

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

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

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

| <u>F8. Concentrados en suspensión</u> | a) | b) | c) | d) |
|--|-------|-------|-------|-------|
| principio activo | 3 % | 10 % | 25 % | 50 % |
| etilenglicol | 5 % | 5 % | 5 % | 5 % |
| éter nonilfenol poliglicólico (15 mol de óxido de etileno) | - | 1 % | 2 % | - |
| lignosulfonato de sodio | 3 % | 3 % | 4 % | 5 % |
| carboximetilcelulosa | 1 % | 1 % | 1 % | 1 % |
| solución acuosa de formaldehído al 37% | 0.2 % | 0.2 % | 0.2 % | 0.2 % |
| emulsión de aceite de silicona | 0.8 % | 0.8 % | 0.8 % | 0.8 % |
| agua | 87 % | 79 % | 62 % | 38 % |

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

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) o (Ia).

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

25 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.

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

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

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 posemergencia a las malezas.

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

10 Las hierbas y las malezas que se han de controlar pueden ser tanto de especies monocotiledóneas, por ejemplo, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sida* y *Sorghum*, como de especies dicotiledóneas, por ejemplo, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Euphorbia*, *Galium*, *Ipomoea*,
15 *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 desean controlar y/o cuyo crecimiento se desea inhibir pueden ser malezas monocotiledóneas o dicotiledóneas, que son tolerantes o resistentes a uno o más herbicidas diferentes, por ejemplo, herbicidas inhibidores de HPPD tales como mesotriona, herbicidas inhibidores de PSII tales como atrazina, o inhibidores de EPSPS tales como glifosato. Tales malezas incluyen, sin carácter limitante, biotipos resistentes de *Amaranthus*.

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.

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

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

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

55 Los compuestos de acuerdo con la invención también se pueden utilizar combinados con otros principios activos, p. ej., otros herbicidas, y/o insecticidas, y/o acaricidas, y/o nematocidas, y/o molusquicidas, y/o fungicidas, y/o reguladores del crecimiento vegetal. Tales mezclas y el uso de tales mezclas para controlar malezas y/o el crecimiento de plantas no deseadas forman otros aspectos más de la invención. Para no dar lugar a dudas, las mezclas de la invención también incluyen mezclas de dos o más compuestos diferentes de fórmula (I) o (Ia). 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) o (Ia).

65 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) + acifluorfen, compuesto de fórmula (I) + acifluorfen-sodio, compuesto de fórmula (I) + aclonifeno, compuesto de

fórmula (I) + acroleína, compuesto de fórmula (I) + alaclor, compuesto de fórmula (I) + aloxidim, compuesto de
 fórmula (I) + alcohol alílico, compuesto de fórmula (I) + ametrina, compuesto de fórmula (I) + amicarbazona,
 compuesto de fórmula (I) + amidosulfurón, compuesto de fórmula (I) + aminociclopiraclor, compuesto de fórmula (I) +
 5 aminopirialid, 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, compuesto de
 fórmula (I) + aviglicina, compuesto de fórmula (I) + azafenidina, compuesto de fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto
 de fórmula (I) + BCPC, compuesto de fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de fórmula (I) + benazolina, compuesto
 de fórmula (I) + bencarbazona, compuesto de fórmula (I) + benfluralina, compuesto de fórmula (I) + benfuresato,
 10 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,
 15 compuesto de fórmula (I) + bromobutida, compuesto de 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) +
 20 CEPC, compuesto de fórmula (I) + clorflurenol, compuesto de fórmula (I) + clorflurenol-metilo, compuesto de fórmula
 (I) + cloridazón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón, compuesto de fórmula (I) + clorimurón-etilo, compuesto de
 fórmula (I) + ácido cloroacético, compuesto de fórmula (I) + clorotolurón, compuesto de fórmula (I) + clorprofam,
 compuesto de fórmula (I) + clorsulfurón, compuesto de fórmula (I) + clortal, compuesto de fórmula (I) + clortal-
 25 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
 30 (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) +
 35 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) +
 40 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 dimetilaránico,
 compuesto de fórmula (I) + dinitramina, compuesto de fórmula (I) + dinoterb, compuesto de fórmula (I) + difenamid,
 45 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) +
 50 etametsulfurón-metilo, compuesto de 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
 55 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, compuesto de fórmula (I) + fluazolato,
 compuesto de fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) +
 flucetosulfurón, compuesto de fórmula (I) + flucloralina, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula
 (I) + flufenpir, compuesto de fórmula (I) + flufenpir-etilo, compuesto de fórmula (I) + flumetralina, compuesto de
 60 fórmula (I) + flumetsulam, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac, compuesto de fórmula (I) + flumiclorac-pentilo,
 compuesto de fórmula (I) + flumioxazina, compuesto de fórmula (I) + flumipropina, compuesto de fórmula (I) +
 fluometurón, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofeno, compuesto de fórmula (I) + fluoroglicofeno-etilo, compuesto
 de fórmula (I) + fluoxaprop, compuesto de fórmula (I) + flupoxam, compuesto de fórmula (I) + flupropacilo,
 compuesto de fórmula (I) + flupropanato, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de fórmula (I) +
 65 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
 5 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,
 10 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) +
 15 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
 20 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) + metazosulfurón, compuesto de fórmula (I) + metabenziazurón, compuesto
 de fórmula (I) + metazol, 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)
 25 + metobenzurón, compuesto de fórmula (I) + metobromurón, compuesto de fórmula (I) + metolaclor, compuesto de
 fórmula (I) + S-metolaclor, compuesto de fórmula (I) + metosulam, compuesto de fórmula (I) + metoxurón,
 compuesto de fórmula (I) + metribuzina, compuesto de fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de fórmula (I) +
 metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + MK-616, compuesto de fórmula (I) + molinato, compuesto de fórmula
 (I) + monolinurón, compuesto de fórmula (I) + monosulfurón, un compuesto de fórmula (I) + monosulfurón-éster,
 30 compuesto de fórmula (I) + MSMA, compuesto de fórmula (I) + naproanilida, compuesto de fórmula (I) +
 napropamida, compuesto de fórmula (I) + naptalam, compuesto de fórmula (I) + NDA-402989, compuesto de fórmula
 (I) + neburón, compuesto de fórmula (I) + nicosulfurón, compuesto de fórmula (I) + nipiraclorfenol, compuesto de 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
 35 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) +
 40 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,
 45 compuesto de fórmula (I) + primisulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + prodiamina, compuesto de fórmula (I) +
 profluazol, compuesto de fórmula (I) + profoxidim, compuesto de 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
 50 (I) + prosulfocarb, compuesto de fórmula (I) + prosulfurón, compuesto de fórmula (I) + piraclonilo, compuesto de
 fórmula (I) + piraflufeno, compuesto de fórmula (I) + piraflufen-etilo, compuesto de 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
 55 fórmula (I) + pirifitalid, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo,
 compuesto de fórmula (I) + pirimisulfán, compuesto de fórmula (I) + piritiobac, compuesto de fórmula (I) + piritiobac-
 sodio, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona, compuesto de 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
 60 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) + sulfentazona, compuesto de fórmula (I) + sulfometurón, compuesto de
 65 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)

5 + 2,3,6-TBA, compuesto de fórmula (I) + TCA, compuesto de fórmula (I) + TCA-sodio, compuesto de fórmula (I) + tebutam, compuesto de fórmula (I) + tebutiurón, compuesto de 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) + topamezona, compuesto de fórmula (I) + tralkoxidim, compuesto de fórmula (I) + triafamona, compuesto de fórmula (I) + tri-allato, compuesto de fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de fórmula (I) + triaziflam, compuesto de fórmula (I) + tribenurón, compuesto de fórmula (I) + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + tricamba, compuesto de fórmula (I) + triclopir, compuesto de fórmula (I) + trietazina, compuesto de fórmula (I) + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula (I) + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de fórmula (I) + trifluralina, compuesto de fórmula (I) + triflusulfurón, compuesto de fórmula (I) + triflusulfurón-metilo, compuesto de fórmula (I) + trifop, compuesto de fórmula (I) + trifop-metilo, compuesto de fórmula (I) + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, compuesto de fórmula (I) + tritosulfurón, compuesto de fórmula (I) + éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético (N de reg CAS 353292-31-6), compuesto de fórmula (I) + 2-[[8-cloro-3,4-dihidro-4-(4-metoxifenil)-3-oxo-2-quinoxalinil]carbonil-1,3-ciclohexanodiona y el compuesto de fórmula (I) + VX-573.

20 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);

30 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;

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

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

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

40 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)).

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

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

55 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;

60 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;

65

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

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

Se prefieren particularmente las mezclas del compuesto de fórmula (I) con mesotriona, biciclopirona, isoxaflutol, tembotriona, topramezona, sulcotriona, pirasulfotol, metolaclor, S-metolaclor, acetoclor, piroxasulfona, P-dimetenamid, dimetenamid, flufenacet, petoxamid, atrazina, terbutilazina, bromoxinilo, metribuzina, amicarbazona, bentazona, ametrina, hexazinona, diurón, tebutiurón, glifosato, paraquat, diquat, glufosinato, acifluorfenosodio, butafenacilo, carfentrazona-etilo, cinidón-etilo, flumioxazina, fomesafeno, lactofeno, éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético.

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

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).

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

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

amonio cuaternario, sulfonio o una sal de fosfonio de este, tal como se describe en WO02/34048, y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica a fenclorazol, etc.

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

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

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

20 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.

25 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.

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

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

35 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.

40 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.

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

Mezclas de un compuesto de fórmula (I) con glufosinato-amonio y un protector.

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

60 Donde se hace referencia al compuesto de fórmula (I) anteriormente en relación con otros compañeros de mezcla herbicidas y/o protectores, este se puede reemplazar con el compuesto de fórmula (Ia) de manera que todas las mezclas de herbicidas y protectores indicados anteriormente también se pueden aplicar, individualmente, al compuesto de fórmula (Ia).

Ejemplos

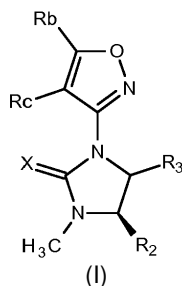
Ejemplos de preparación

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

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

Los compuestos pueden existir en una mezcla de diastereoisómeros, que pueden observarse mediante LC-MS y RMN. Se descubrió que en general la estereoquímica del centro quiral en el carbono que contiene el grupo R₃ se interconvierte en solución a temperatura ambiente. Según la naturaleza de la sustitución de R₂ y las condiciones para la síntesis, purificación y análisis del producto, la relación de los diastereómeros puede cambiar.

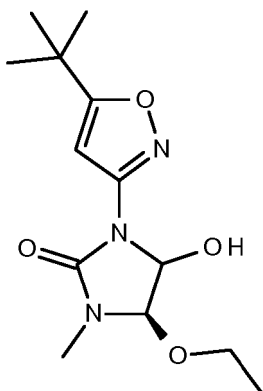
La tabla 1 lista ejemplos de compuestos de la fórmula general (I)



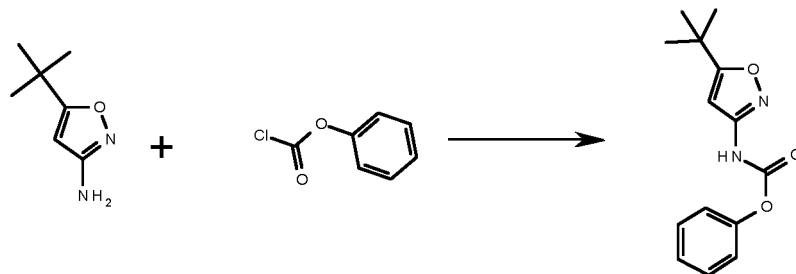
15 donde R^b, R^c, R², R³ y X son como se definió anteriormente.

Estos compuestos se prepararon mediante los métodos generales descritos.

20 **Ejemplo 1: (4R)-1-(5-*tert*-butylisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (A2)**

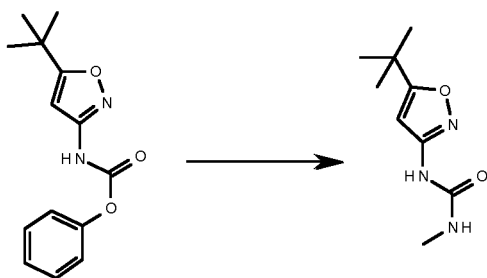


Procedimiento para la síntesis de fenil N-(5-*tert*-butylisoxazol-3-il)carbamato (Paso 1)



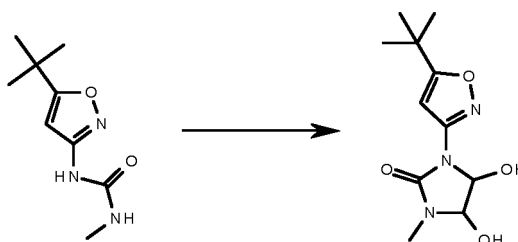
25 A una mezcla de 5-*tert*-butylisoxazol-3-amina (disponible comercialmente) (89,54 g, 638,70 mmol) en DCM (900 mL) se agregó N,N'-diisopropiletilamina (1,1 equiv., 702,57 mmol) y la mezcla se agitó hasta volverse homogénea. Se cargó cloroformato de fenilo (100 g, 638,7001 mmol) en un embudo de adición y se agregó a la reacción por goteo en 1 hora con atención para que la temperatura nunca subiera por encima de 30 °C. La reacción se agitó durante 2 h adicionales. A continuación, esta mezcla se usó como tal en la siguiente etapa.

LC-MS: (ES positivo MH⁺ 261).

Procedimiento para la síntesis de 1-(5-*terc*-butilisoxazol-3-il)-3-metil-urea (Paso 2)

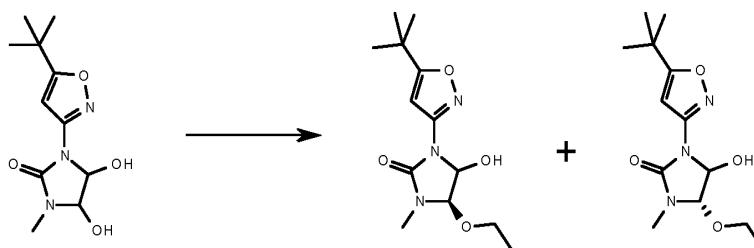
Se agregó fenil N-(5-*terc*-butilisoxazol-3-il)carbamato (disolución bruta en DCM del paso anterior) cuidadosamente a una disolución de metilamina (2M en metanol) manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Después de 1 h, la disolución se lavó con agua (2 x 1L), hidróxido de sodio acuoso (5 %, 2 x 1L) y finalmente con salmuera. La disolución se evaporó para proporcionar un aceite marrón que después se cristalizó y se podría recrystalizar (EtOAc (770 mL) + isohexano (400 mL)) para proporcionar el producto (63 g, 50 % en 2 pasos) como un sólido blanco.

LC-MS: (ES positivo MH+ 198).

Procedimiento para la síntesis de 1-(5-*terc*-butil isoxazol-3-il)-4,5-dihidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (Paso 3)

Se combinaron 1-(5-*terc*-butilisoxazol-3-il)-3-metil-urea (100 g, 507,00 mmol) and glicoxal (disolución acuosa al 40 %, 1,2 equiv. 69,78 mL) con agua (1 L). La mezcla se sometió a reflujo hasta que todo el sólido se disolvió (1 h 40 min) y después se dejó enfriar durante toda la noche. Durante este tiempo el producto se había cristalizado. La mezcla se extrajo con acetato de etilo (1 x 1 L y después 2 x 500 ml). Los extractos con EtOAc se secaron (MgSO₄) y se evaporaron para proporcionar el producto como un polvo blanquecino (122,7 g), que se usó con purificación adicional.

LC-MS: (ES positivo MH+ 256).

Procedimiento para la síntesis de (4*R*)-1-(5-*terc*-butilisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona y (4*S*)-1-(5-*terc*-butilisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-**imidazolidin-2-ona (Paso 4)**

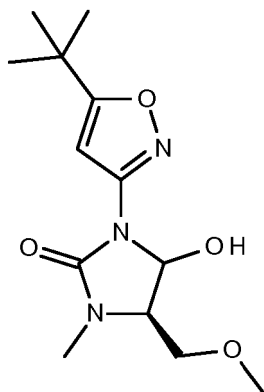
Se sometieron a reflujo 1-(5-*terc*-butilisoxazol-3-il)-4,5-dihidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (2 g, 7,83 mmol) y ácido 4-metilbencenosulfónico (20 mg, 0,12 mmol) en etanol (20 mL) durante 40 min. A continuación, la mezcla de reacción se evaporó, redisolvió en DCM y purificó mediante cromatografía rápida con elución con acetato de etilo en hexano. Se evaporaron las fracciones que contenían el producto para proporcionar el producto racémico 1-(5-*terc*-butilisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona (1,48 g) como un aceite incoloro, que se cristalizó al reposar durante toda la noche. Se separó 1-(5-*terc*-butilisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona en enantiómeros individuales E1 y E2 mediante HPLC quiral preparativa (columna CHIRALPAK IC, con elución con isoHexano (que contenía IPA) e IPA/MeOH). Se demostró por cristalografía de rayos X que el segundo enantiómero

en la elución es (4S,5S)-1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona y, por lo tanto, el primer enantiómero en la elución debe ser ((4R,5R)-1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona).

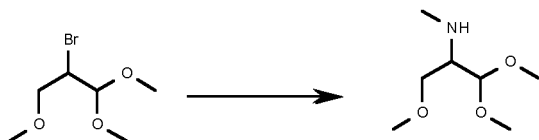
5 Datos para (4R,5R)-1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metil-imidazolidin-2-ona: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6,60 (s, 1H), 5,55 (d, 1H), 4,70 (s, 1H), 4,14 (d, 1H), 3,62 (ddd, 2H), 2,96 (s, 3H), 1,34 (s, 9H), 1,26 (t, 3H).

LC-MS: (ES positivo MH^+ 284).

Ejemplo 2: (4R)-1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-5-hidroxi-4-(metoximetil)-3-metil-imidazolidin-2-ona (A4)

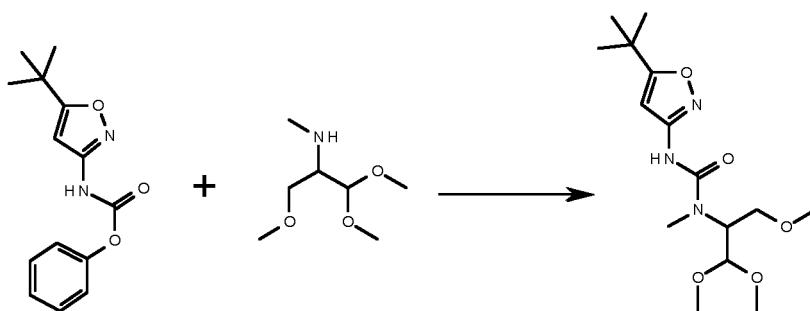


10 **Procedimiento para la síntesis de 1,1,3-trimetoxi-N-metil-propan-2-amina (Paso 1)**



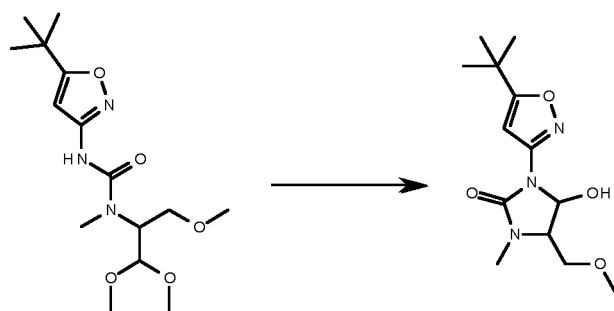
15 Una disolución de 2-bromo-1,1,3-trimetoxi-propano (disponible comercialmente) (7 g, 32,85 mmol) en metilamina (disolución acuosa al 40 %) (105 mL, 210 mmol) se dividió en siete porciones iguales y estas se calentaron a 130 °C durante 1 h en un microondas. Las mezclas de reacción combinadas después se concentraron y el residuo obtenido se trató con tolueno y se evaporó nuevamente. A continuación, el residuo se agitó con DCM, se filtró y se evaporó para proporcionar el producto bruto que se tomó para el siguiente paso sin purificación adicional.

Procedimiento para la síntesis de 3-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-1-[2,2-dimetoxi-1-(metoximetil)etil]-1-metil-urea (Paso 2)



20 Se trató una mezcla de 1,1,3-trimetoxi-N-metil-propan-2-amina bruta (5 g, 12,25 mmol) en diclorometano (50 mL) con trietilamina (3,38 mL, 24,51 mmol) y fenil N-(5-terc-butilisoxazol-3-il)carbamato (3,19 g, 12,253 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. La mezcla de reacción se evaporó para proporcionar el producto bruto (2,8 g), que se usó sin purificación adicional. LC-MS: (ES positivo MH^+ 330).

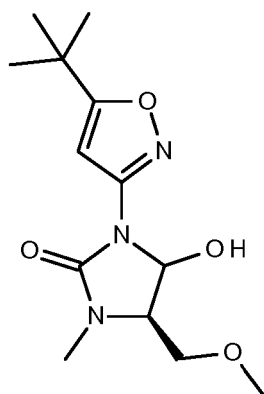
Procedimiento para la síntesis de 1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-3-metil-urea (Paso 3)



5 Se trató una mezcla de 3-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-1-[2,2-dimetoxi-1-(metoximetil)etil]-1-metil-urea (2,8 g, 6,8 mmol) en ácido acético (28 mL) con agua (14 mL) y después se calentó a 80 °C h durante 2 h. A continuación, la mezcla de reacción se evaporó, se trató con tolueno, se reevaporó y estos dos últimos pasos se repitieron. El residuo obtenido después se purificó mediante cromatografía rápida para proporcionar el producto racémico 1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-5-hidroxi-4-(metoximetil)-3-metilimidazolidin-2-ona (1,2 g, 62 %).

LC-MS: (ES positivo MH+ 284).

Procedimiento para la síntesis de (4R)-1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-5-hidroxi-4-(metoximetil)-3-metilimidazolidin-2-ona (A4) (Paso 4)



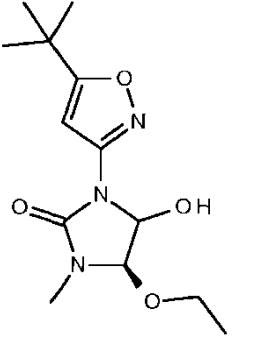
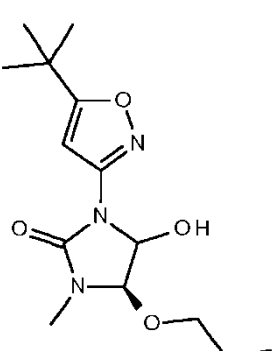
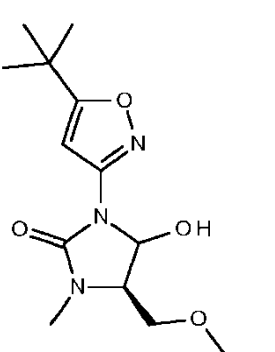
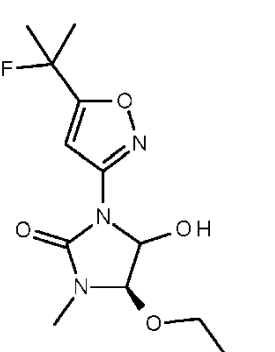
10 Se separó 1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-5-hidroxi-4-(metoximetil)-3-metilimidazolidin-2-ona en enantiómeros individuales E1 y E2 mediante HPLC quiral preparativa (columna CHIRALPAK IC, con elución con isoHexano (que contenía IPA) e IPA/MeOH). El primer enantiómero de la elución se asignó como (4R)-1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-5-hidroxi-4-(metoximetil)-3-metilimidazolidin-2-ona por analogía con otros compuestos.

15 ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6,64 (s, 1H), 5,62 (t, 1H), 4,14 (d, 1H), 3,58-3,53 (m, 3H), 3,38 (s, 3H), 2,94 (s, 3H), 1,33 (s, 9H).

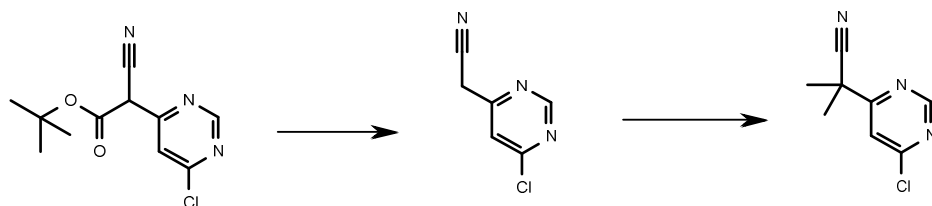
LC-MS: (ES positivo MH+ 284).

Tabla 1

| Ejemplo | ESTRUCTURA | ¹ H NMR (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ | LC-MS |
|---------|------------|---|---------------------|
| A1 | | 6,61 (s, 1H), 5,57 (d, 1H), 4,67 (s, 1H), 4,31 (d, 1H), 3,39 (s, 3H), 2,97 (s, 3H), 1,34 (s, 9H). | ES positivo MH+ 270 |
| A2 | | 6,60 (s, 1H), 5,55 (d, 1H), 4,70 (s, 1H), 4,14 (d, 1H), 3,62 (ddd, 2H), 2,96 (s, 3H), 1,34 (s, 9H), 1,26 (t, 3H). | ES positivo MH+ 284 |

| Ejemplo | ESTRUCTURA | 1H NMR (medido en CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) δ | LC-MS |
|---------|---|--|------------------------|
| |  | | |
| A3 |  | 6,60 (s, 1H), 5,55 (d, 1H), 4,69 (s, 1H), 4,10-4,12 (m, 1H), 3,48-3,52 (m, 2H), 2,97 (s, 3H), 1,60-1,65 (m, 2H), 1,34 (s, 9H), 0,95 (t, 3H). | ES positivo MH+ 298 |
| A4 |  | 6,64 (s, 1H), 5,62 (t, 1H), 4,14 (d, 1H), 3,58-3,53 (m, 3H), 3,38 (s, 3H), 2,94 (s, 3H), 1,33 (s, 9H). | ES positivo MH+ 284 |
| A5 |  | 6,92 (d, 1H); 5,56 (d, 1H); 4,71 (s, 1H); 4,14 (d, 1H); 3,63 (m, 2H); 2,97 (s, 3H); 1,74 (d, 6H); 1,27 (t, 3H). | ES positivo MH+ 288 |

Procedimiento para la síntesis de 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-metil-propanonitrilo (Pasos 2 y 3): Síntesis de *tert*-butil 2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-ciano-acetato



Paso 2:

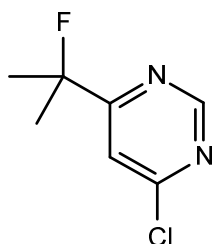
5 *Terc*-butil-2-(6-cloropirimidin-4-il)-2-ciano-acetato (150 g, 591.3 mmol) se suspendió en diclorometano (10 mL/g) y se agregó ácido trifluoroacético (15 equiv., 11232.5 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y después se agregó agua y la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

10 Paso 3:

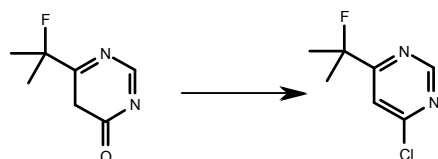
15 2-(6-cloropirimidin-4-il)acetonitrilo (150 g, 976.7406 mmol) se disolvió en DMF (10 mL/g, 19400 mmol) y se trató con yoduro de metilo (5 equiv., 4883.7 mmol) y K_2CO_3 (5 equiv., 4883.7 mmol) a temperatura ambiente y después la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Después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

20 LC-MS: ES positivo MH+ 182

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



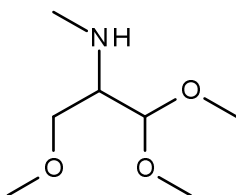
25 **Procedimiento para la síntesis de 4-cloro-6-(1-fluoro-1-metil-etil)pirimidina (Paso 1):**



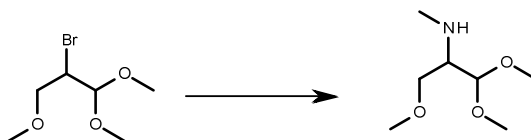
30 4-(1-fluoro-1-metil-etil)-1H-pirimidin-6-ona (síntesis como se describe en WO9944997) (5.573 g, 35.69 mmol, 5.573 g) se suspendió en $POCl_3$ (55.27 g, 356.9 mmol, 10 equiv., 33.60 mL) y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, donde se dejó reposar durante la noche sin agitación. La mezcla de reacción se concentró *in vacuo* para eliminar el exceso de $POCl_3$. El residuo resultante se inactivó cuidadosamente con agua para destruir cualquier $POCl_3$ restante. La capa acuosa se extrajo con DCM (x2). Los productos orgánicos se combinaron y se concentraron *in vacuo* para proporcionar el producto crudo como un aceite anaranjado que se purificó mediante cromatografía de sílice para proporcionar el producto deseado como un aceite incoloro (4.269 g).

35 LC-MS: ES positivo MH+ 175

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

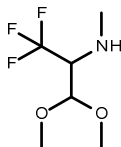


Procedimiento para la síntesis de 1,1,3-trimethoxy-N-metil-propan-2-amina (Paso 1)

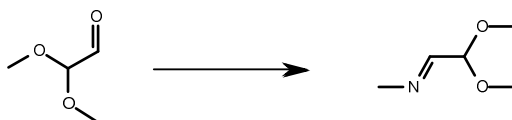


5 Una solución de 2-bromo-1,1,3-trimethoxy-propano (disponible comercialmente) (7 g, 32.85 mmol) en metilamina (solución acuosa al 40 %) (105 mL, 210 mmol) se dividió en siete porciones iguales y estas se calentaron a 130°C durante 1 h en un microondas. Las mezclas de reacción combinadas se concentraron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

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



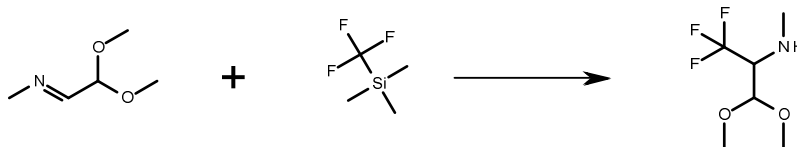
Procedimiento para la síntesis de 2,2-dimetoxi-N-metil-etanimina (Paso 1)



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

20

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



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

30

35 **Ejemplo 3 - Acción herbicida**

Ejemplo 3a: Actividad herbicida preemergencia

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

10 **Tabla 2: Aplicación preemergencia**

| Número de ejemplo | Velocidad (g/Ha) | AMARE | ZEAMX | ECHCG | LOLPE | SETFA | ABUTH |
|-------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1 | 1000 | 5 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| A2 | 1000 | 5 | 2 | 4 | | 1 | 5 |
| A4 | 1000 | 5 | 3 | 5 | 5 | 4 | 5 |
| A5 | 1000 | 5 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Ejemplo 3b: Actividad herbicida posemergencia

15 Se sembraron semillas de una variedad de especies de prueba en tierra estándar en macetas. Después de 8 días de cultivo (posemergencia) en condiciones controladas en una casa de cristal (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% humedad), las plantas se rociaron con una solución de aspersión derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona/agua (50:50) que contenía Tween 20 al 0.5% (monolaurato de sorbitán de polioxietileno, CAS RN 9005-64-5). Las plantas de prueba a continuación se cultivaron en una casa de cristal en condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días, la prueba se evaluó (5= daño total de la planta; 0 = sin daño de la planta). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

25 **Tabla 3: Aplicación posemergencia**

| Número de ejemplo | Velocidad (g/Ha) | AMARE | ECHCG | LOLPE | ZEAMX | SETFA | ABUTH |
|-------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1 | 1000 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| A2 | 1000 | 5 | 5 | | 4 | 5 | 5 |
| A4 | 1000 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| A5 | 1000 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

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

Ejemplo 4: Comparación de enantiómeros

Se llevaron a cabo evaluaciones pre y posemergencia según se detalló anteriormente con los compuestos A1, A2, A4 y A5 y sus respectivos enantiómeros S. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

30 **Tabla 4: Comparación de enantiómeros, preemergencia**

| Número de ejemplo | Velocidad (g/Ha) | AMARE | ECHCG | LOLPE | ZEAMX | SEFTA | ABUTH |
|-------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1 | 62,5 | 5 | 5 | 1 | 4 | 4 | 4 |

ES 2 737 223 T3

| Número de ejemplo | Velocidad (g/Ha) | AMARE | ECHCG | LOLPE | ZEAMX | SEFTA | ABUTH |
|-------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Enantiómero S | 62,5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A1 | 250 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 |
| Enantiómero S | 250 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A2 | 62,5 | 5 | 5 | 3 | 4 | | 3 |
| Enantiómero S | 62,5 | 5 | 0 | 1 | 1 | | 1 |
| A2 | 250 | 5 | 4 | | 4 | 5 | 3 |
| Enantiómero S | 250 | 5 | 3 | | 1 | 0 | 1 |
| A4 | 62,5 | 5 | 1 | 0 | 0 | | 1 |
| Enantiómero S | 62,5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A4 | 250 | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 | 3 |
| Enantiómero S | 250 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A5 | 62,5 | 5 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| Enantiómero S | 62,5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A5 | 250 | 5 | 2 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Enantiómero S | 250 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 5: Comparación de enantiómeros, posemergencia

| Número de ejemplo | Velocidad (g/Ha) | AMARE | ECHCG | LOLPE | ZEAMX | SEFTA | ABUTH |
|-------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1 | 62,5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 |
| Enantiómero S | 62,5 | 5 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| A1 | 250 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Enantiómero S | 250 | 5 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| A2 | 62,5 | 5 | 5 | | 5 | 3 | 5 |
| Enantiómero S | 62,5 | 5 | 0 | 0 | | 0 | 1 |
| A2 | 250 | 5 | 5 | 5 | 5 | | 5 |
| Enantiómero S | 250 | 5 | 1 | 1 | 1 | | 1 |
| A4 | 62,5 | 5 | 0 | 1 | | 1 | 1 |

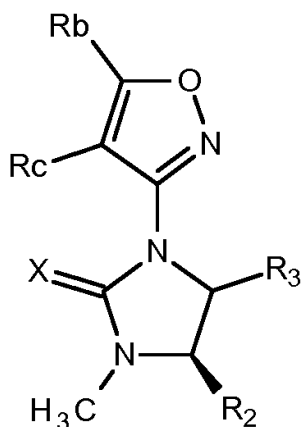
ES 2 737 223 T3

| Número de ejemplo | Velocidad (g/Ha) | AMARE | ECHCG | LOLPE | ZEAMX | SEFTA | ABUTH |
|-------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Enantiómero S | 62,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A4 | 250 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Enantiómero S | 250 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A5 | 62,5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Enantiómero S | 62,5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A5 | 250 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Enantiómero S | 250 | 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |

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

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto herbicida de fórmula (I)



5 (I)

donde

X se selecciona entre S y O;

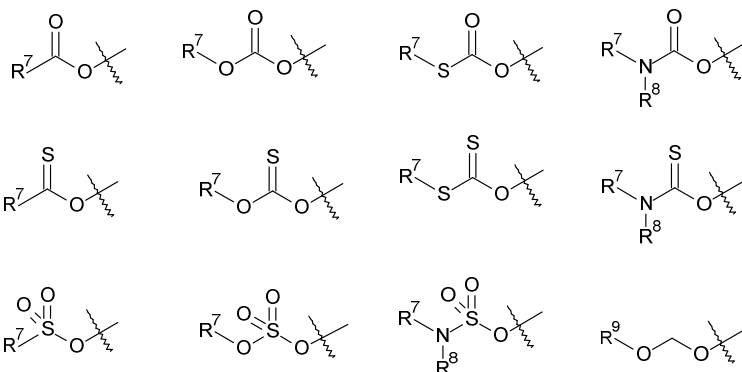
10 R^b se selecciona de alquilo C₁-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cianocicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆,

R^c se selecciona de hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆;

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

20 R² se selecciona entre alcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo

R³ se selecciona entre halógeno, hidroxilo, -NR⁵R⁶ o cualquiera de los siguientes grupos



25 R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, o R⁵ y R⁶ junto con los átomos de carbono a los que están enlazados forman un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-6 miembros que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre S, O y N, y opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C₁-C₆;

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

enlazados forman un anillo de 3-6 miembros saturado o parcialmente insaturado que comprende opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de S, O y N y sustituido opcionalmente con de 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno o alquilo C₁-C₆;

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

o un N-óxido o forma de sal de estos y en donde el carbono anular de dihidro-hidantoína al que R² está enlazado tiene estereoquímica *R*, según se representa.

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

3. El compuesto de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde R^b se selecciona de alquilo C₁-C₆, cianoalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cianocicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆.

4. El compuesto de la reivindicación 3, en donde R^b es terc-butilo o 1-fluoro-1-metil-etilo.

15 5. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R^c se selecciona de hidrógeno, cloro, fluoro, bromo, ciano, alquilo C₁-C₄ y haloalquilo C₁-C₄.

6. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R² se selecciona de alcoxi C₁-C₃ y alquilo C₁-C₃.

20 7. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde R³ se selecciona de hidroxilo, —NR⁵R⁶, halógeno, alquilcarboniloxi C₁-C₆, alcoxicarboniloxi C₁-C₆ o ariloxicarboniloxi en donde el grupo arilo se puede sustituir con 1 a 3 grupos seleccionados independientemente de halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ y haloalcoxi C₁-C₃.

8. El compuesto de la reivindicación 7, en donde R³ es hidroxilo.

25 9. Una composición herbicida que comprende un compuesto de fórmula (I) como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-8 junto con al menos un adyuvante o diluyente aceptable en agricultura.

10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende un herbicida adicional además del compuesto de fórmula (I).

30 11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 que comprende un protector.

12. El uso de un compuesto de fórmula (I) como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o una composición como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 9-10 como herbicida.

35 13. Un método para controlar malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar a dichas malezas o al emplazamiento de dichas malezas, o a dichas plantas útiles o al emplazamiento de dichas plantas útiles, un compuesto de fórmula (I) o (Ia) como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o una composición como la que se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 9-10.