

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 798**

51 Int. Cl.:

C07D 403/12 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 43/713 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2016 PCT/EP2016/065020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17001408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2016 E 16732653 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3317267**

54 Título: **Piridazinonas en calidad de compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

02.07.2015 GB 201511631

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

12.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MITCHELL, GLYNN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 741 798 T3

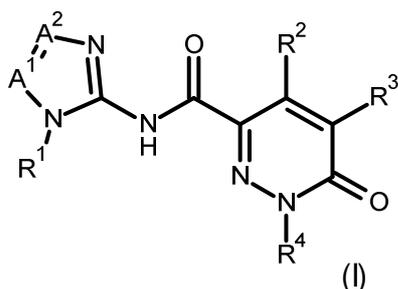
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Piridazinonas en calidad de compuestos herbicidas

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

10 Piridazinonas herbicidas se describen en el documento WO2014/031971. N-(tetrazol-5-il)- y N-(triazol-5-il)-arilcarboxamidas ss describen, por ejemplo, en el documento WO 2013/139.760. La presente invención proporciona derivados herbicidas mejorados adicionalmente. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I):



15 o una sal agronómicamente aceptable del mismo,

donde:-

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

R¹ se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆-, haloalquil C₁-C₆- y alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃-;

25 R² se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆-, haloalquil C₁-C₆-, halógeno y -O-R⁵;

R³ es cicloalquil C₃-C₈-, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquil C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₆- y haloalquil C₁-C₆-;

30 R⁴ se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆-, cicloalquil C₃-C₆- y haloalquil C₁-C₆-; y

R⁵ se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆-, haloalquil C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₆-alquil C₁-C₃-.

35 Alquil C₁-C₆- incluye, por ejemplo, metilo (Me, CH₃), etilo (Et, C₂H₅), *n*-propilo (*n*-Pr), isopropilo (*i*-Pr), *n*-butilo (*n*-Bu), isobutilo (*i*-Bu), *sec.*-butilo y *terc.*-butilo (*t*-Bu).

40 Los grupos cicloalquilo pueden ser alquilos monocíclicos, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo o alquilos bicíclicos, tales como biciclo[2.1.1]hexilo, biciclo[2.2.1]heptilo y biciclo[3.2.1]octilo. Cuando se indique, el cicloalquilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes. El número exacto de sustituyentes opcionales estará dictado por la naturaleza del grupo cicloalquilo, pero típicamente pueden existir uno, dos o tres sustituyentes.

Halógeno (o halo) incluye flúor, cloro, bromo o yodo. Lo mismo se aplica a halógeno en el contexto de otras definiciones, tales como haloalquilo.

45 Haloalquilo C₁-C₆ incluye, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2, 2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo, heptafluoro-*n*-propilo y perfluoro-*n*-hexilo.

50 Alcoxi C₁-C₆- incluye, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec.*-butoxi o *terc.*-butoxi o un isómero pentiloxi o hexiloxi, preferiblemente metoxi y etoxi.

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

En una realización de la presente invención es un compuesto de Fórmula (I), donde A^1 es CH y A^2 es N. En otra realización, A^1 es N y A^2 es CH. En una realización particularmente preferida, tanto A^1 como A^2 son N.

5 En una realización preferida de la presente invención, R^1 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y *n*-propilo, siendo metilo especialmente preferido.

En otra realización preferida, R^2 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, cloro, trifluorometilo. En una realización particularmente preferida, R^2 es cloro.

10 En otra realización preferida, R^3 es un cicloalquil C_3 - C_8 - seleccionado del grupo que consiste en ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, biciclo[2.1.1]hexano y biciclo[2.2.1]heptano, donde dicho cicloalquil C_3 - C_8 - está opcionalmente sustituido con uno o más (p. ej., 1, 2 o 3) sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno (preferiblemente flúor y/o cloro), alquil C_1 - C_6 - (preferiblemente metilo y/o etilo), alcoxi C_1 - C_6 - (preferiblemente metoxi o etoxi) y haloalquil C_1 - C_6 - (preferiblemente trifluorometilo). En una realización particularmente preferida, R^3 es ciclopentilo o ciclohexilo, cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con uno o más (p. ej., 1, 2 o 3) sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno (preferiblemente flúor y/o cloro), alquil C_1 - C_6 - (preferiblemente metilo y/o etilo), alcoxi C_1 - C_6 - (preferiblemente metoxi o etoxi) y haloalquil C_1 - C_6 - (preferiblemente trifluorometilo). En una realización particular, R^3 es ciclohexilo.

20 En otra realización preferida, R^4 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y ciclopropilo. En una realización particularmente preferida, R^4 es metilo.

25 Compuestos de Fórmula I o II pueden contener centros asimétricos y pueden estar presentes como un solo enantiómero, pares de enantiómeros en cualquier proporción o, cuando más de un centro asimétrico está presente, contienen diastereoisómeros en todas las relaciones posibles. Habitualmente, uno de los enantiómeros tiene una actividad biológica potenciada en comparación con las otras posibilidades.

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

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

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

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

50 Las composiciones herbicidas generalmente comprenden de un 0,1 a un 99% en peso, especialmente de un 0,1 a un 95% en peso, de compuestos de fórmula I, y de un 1 a un 99,9% en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferentemente de un 0 a un 25% en peso de una sustancia tensioactiva.

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

Los polvos espolvoreables (PE) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, diatomita, carbonato de calcio, tierras diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y moliendo mecánicamente la mezcla hasta un polvo fino.

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

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

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

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

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

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

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

Los concentrados en suspensión (CS) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). Los CS se pueden preparar moliendo el compuesto de fórmula (I) sólido con un molino de bolas o de microesferas en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden

incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que sedimentan las partículas. Como alternativa, un compuesto de fórmula (I) puede molerse en seco y añadirse a agua, que contenga agentes descritos anteriormente en la presente, para producir el producto final deseado.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

55 La composición de la presente puede comprender además al menos un pesticida adicional. Por ejemplo, los compuestos de acuerdo con la invención también se pueden utilizar combinados con otros herbicidas o reguladores del crecimiento de las plantas. En una realización preferida, el pesticida adicional es un herbicida y/o un protector para herbicidas. Ejemplos de mezclas de este tipo son (en las que T representa un compuesto de Fórmula I). I + acetoclor, I + acifluorfen, I + acifluorfen-sodio, I + aclonifen, I + acroleína, I + alaclor, I + aloximid, I + ametrina, I + amicarbazona, I + amidosulfuron, I + aminopirralid, I + amitrol, I + anilofós, I + asulam, I + atrazina, I + azafenidina, I + azimsulfuron, I + BCPC, I + beflubutamida, I + benazolina, I + bencarbazona, I + benfluralina, I + benfuresato, I + bensulfuron, I + bensulfuron-metilo, I + bensulida, I + bentazona, I + benzfendizona, I + benzobiciclón, I + benzofenap, I + biciclopirona, I + bifenox, I + bilanafós, I + bispiribac, I + bispiribac-sodio, I + bórax, I + bromacilo, I + bromobutida, I + bromoxinilo, I + butaclor, I + butamifós, I + butralina, I + butroxidim, I + butilato, I + ácido cacodílico,

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

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

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

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

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

65 Los compuestos de Fórmula I de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en combinación con uno o más protectores. Asimismo, también pueden emplearse mezclas de un compuesto de fórmula I de acuerdo con la invención con uno o más herbicidas adicionales combinados con uno o más protectores. Los protectores pueden ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida (n.º de reg. CAS 221667-31-8), diclormida,

fenclorazol-etilo, fenclorim, fluxofenim, furilazol y el isómero R correspondiente, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, oxabetrinilo, N-isopropil-4-(2-metoxibenzoil-sulfamoil)benzamida (n.º de reg. CAS 221668-34-4). Otras posibilidades incluyen compuestos protectores divulgados, por ejemplo, en el documento EP0365484, por ejemplo, N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Particularmente se prefieren mezclas de un compuesto de fórmula I con cipsosulfamida, isoxadifeno-etilo, cloquintocet-mexilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

Los protectores del compuesto de Fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., en El Manual de Plaguicidas, 16ª Edición (BCPC), 2012. La referencia a cloquintocet-mexilo también se aplica a una sal de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio del mismo, como se describe en el documento WO 02/34048, y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica a fenclorazol, etc.

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

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

La presente invención proporciona además un método para controlar selectivamente malezas en un emplazamiento que comprende plantas de cultivo y malezas, donde el método comprende aplicar al emplazamiento una cantidad de una composición de acuerdo con la presente invención que controle las malezas. "Controlar" significa eliminar, reducir o ralentizar el crecimiento, o prevenir o reducir la germinación. Generalmente, las plantas que se tienen que controlar son plantas no deseadas (malas hierbas). "Emplazamiento" significa el área en la que las plantas están creciendo o crecerán.

Las tasas de aplicación de los compuestos de Fórmula I pueden variar dentro de amplios límites y dependen de la naturaleza del suelo, del método de aplicación (antes o después de la emergencia, aderezo de semillas, aplicación al surco de semillas, no aplicación de labranza, etc.), de la planta del cultivo, de la o las malas hierbas que deben controlarse, de las condiciones climáticas reinantes y de otros factores que se rigen por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de Fórmula I de acuerdo con la invención se aplican generalmente a una tasa de 10 a 2000 g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.

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

Las plantas útiles en las que puede usarse la composición de acuerdo con la invención incluyen cultivos tales como cereales, por ejemplo, cebada y trigo, algodón, colza oleaginosa, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar y pasto.

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

Se debe sobrentender que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o por ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano (canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., variedades de maíz resistentes al glifosato y al glufosinato disponibles comercialmente con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

En una realización preferida, la planta de cultivo se hace tolerante a inhibidores de HPPD a través de ingeniería genética. Se conocen métodos para hacer que plantas de cultivo sean tolerantes a los inhibidores de HPPD, por ejemplo a partir del documento WO0246387. Así, en una realización aún más preferida, la planta de cultivo es transgénica con respecto a un polinucleótido que comprende una secuencia de ADN que codifica una enzima HPPD resistente a un inhibidor de HPPD derivada de una bacteria, más particularmente de *Pseudomonas fluorescens* o *Shewanella colwelliana*, o de una planta, más particularmente derivada de una planta monocotiledónea o, aún más particularmente, de una especie de cebada, maíz, trigo, arroz, *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* o *Avena*.

También se debe entender que los cultivos son resistentes a los insectos dañinos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por bacterias del

suelo de *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas, se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia a insecticidas y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas o sus materiales de semillas pueden ser tanto resistentes a los herbicidas como, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerantes a glifosato.

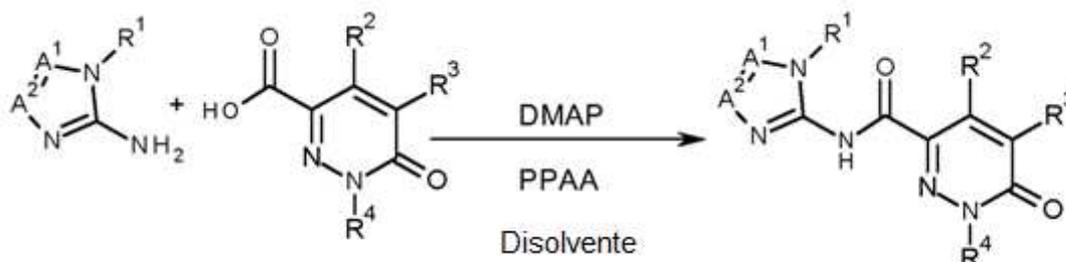
También se debe entender que los cultivos incluyen los que se obtienen por métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y contienen los llamados rasgos de salida (p. ej., estabilidad al almacenamiento mejorada, mayor valor nutricional y sabor mejorado).

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

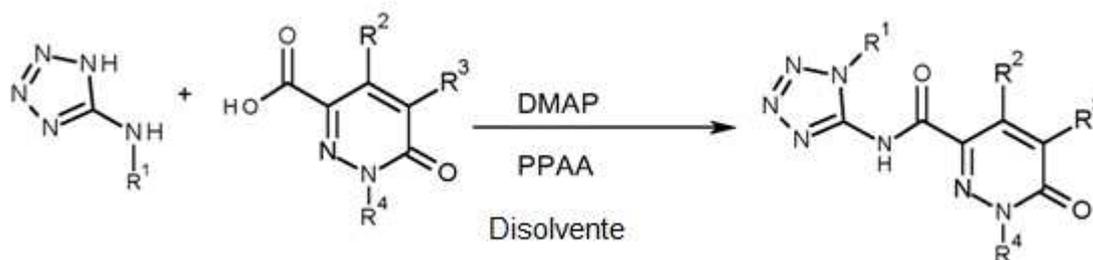
Las composiciones se pueden emplear para controlar plantas no deseadas (colectivamente, "malas hierbas"). Las malas hierbas a controlar pueden ser especies tanto monocotiledóneas, por ejemplo, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*,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

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

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

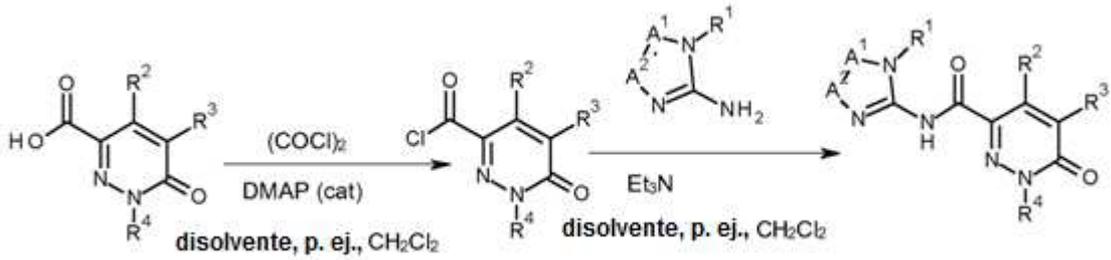


Esquema 2:- Reacción de un ácido carboxílico activado con un 5-(alquilamino)tetrazol:



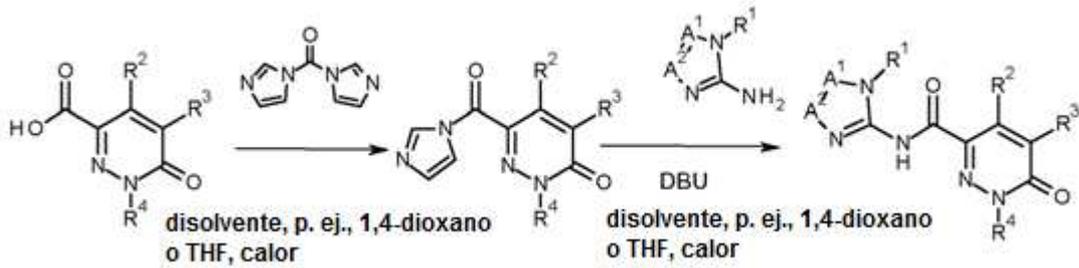
En cada caso, DMAP es 4-(dimetilamino)piridina, PPAA es anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico, el disolvente es un disolvente orgánico no prótico, tal como acetato de etilo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano o diclorometano, y la reacción puede ser sometida a calentamiento por irradiación de microondas.

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



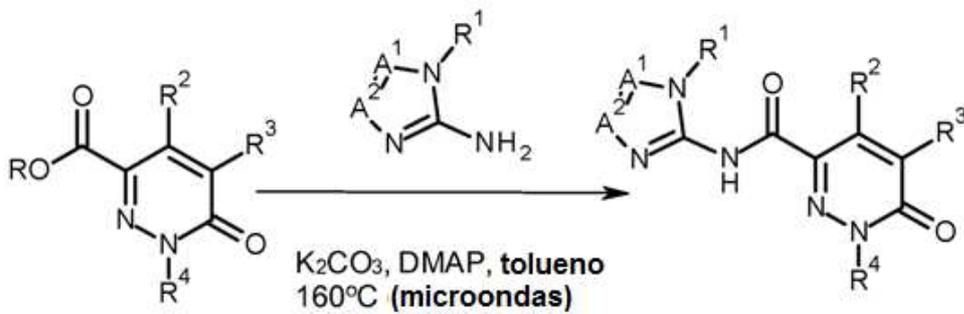
Esquema 4: Activación de un ácido con N,N'-carbonildiimidazol (CDI) y reacción con un aminotriazol o un aminotetrazol:

5



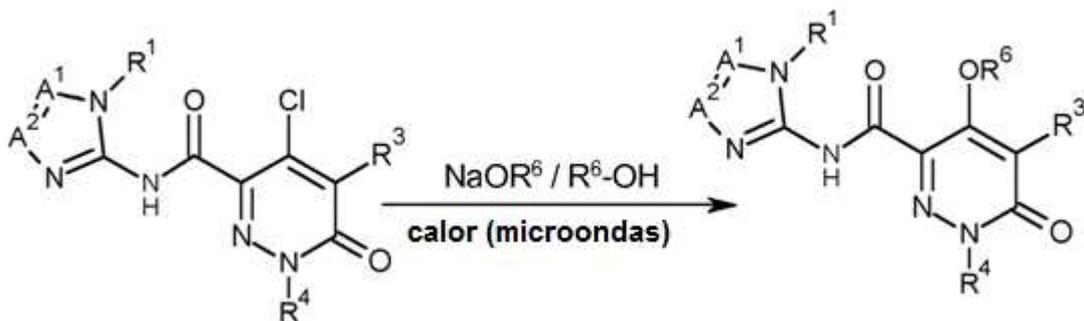
en que THF es tetrahidrofurano y DBU es 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

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



Esquema 6: Reacción de una cloropiridazinona con un alcohol:

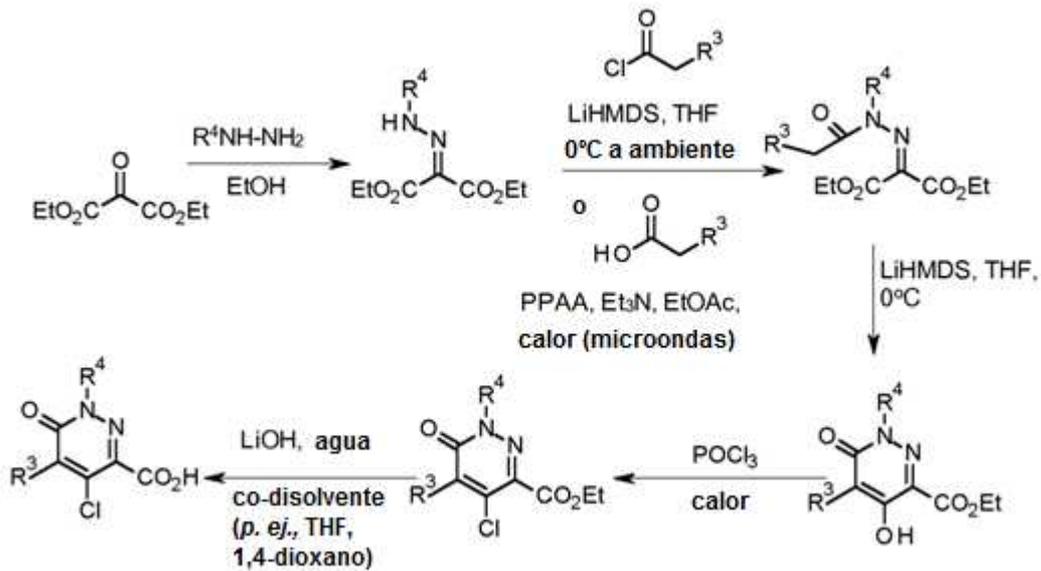
15



Los ácidos y ésteres carboxílicos son conocidos, o pueden prepararse por métodos conocidos, o métodos análogos a los métodos conocidos. En los Esquemas 7, 8 y 9 que figuran a continuación se dan ejemplos de métodos de este tipo

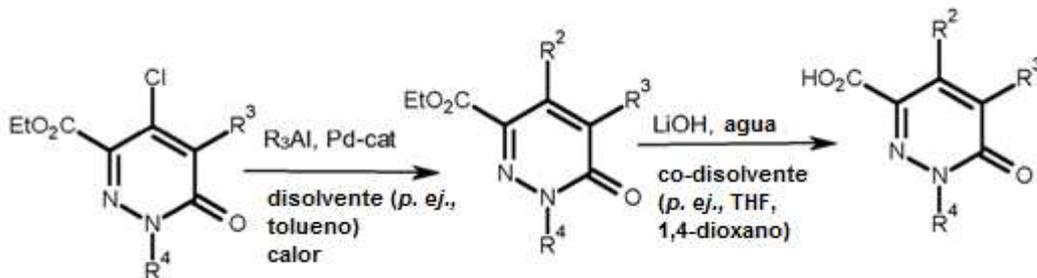
20

Esquema 7



5 en que THF es tetrahidrofurano, LiHMDS es hexametil disilazida de litio, PPAA es anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico y EtOAc es acetato de etilo.

Esquema 8

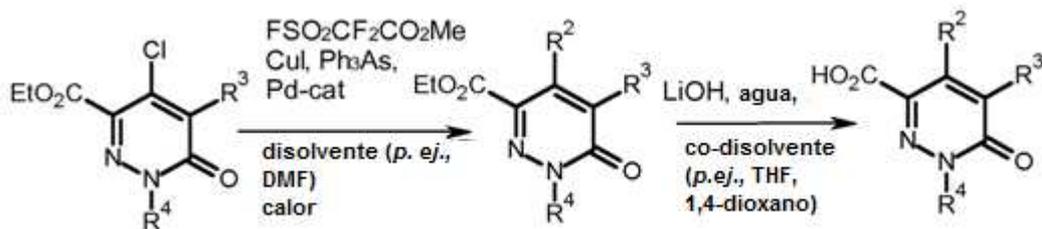


10

En que Pd-cat es, por ejemplo, tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) y R² es un grupo alquilo.

Esquema 9

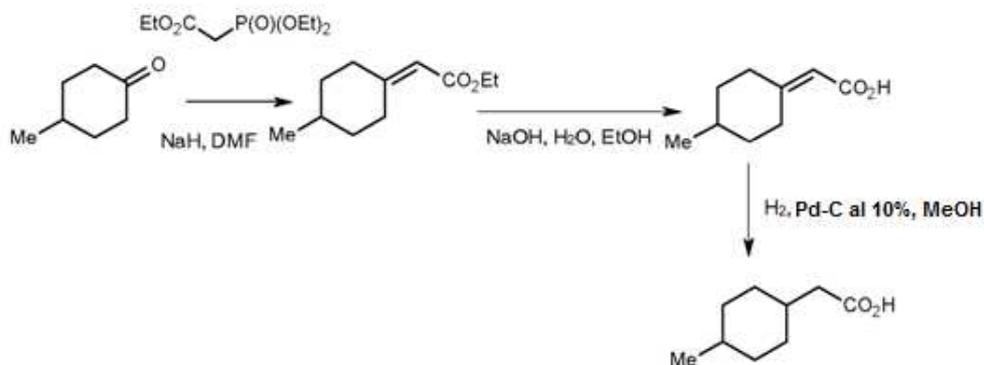
15



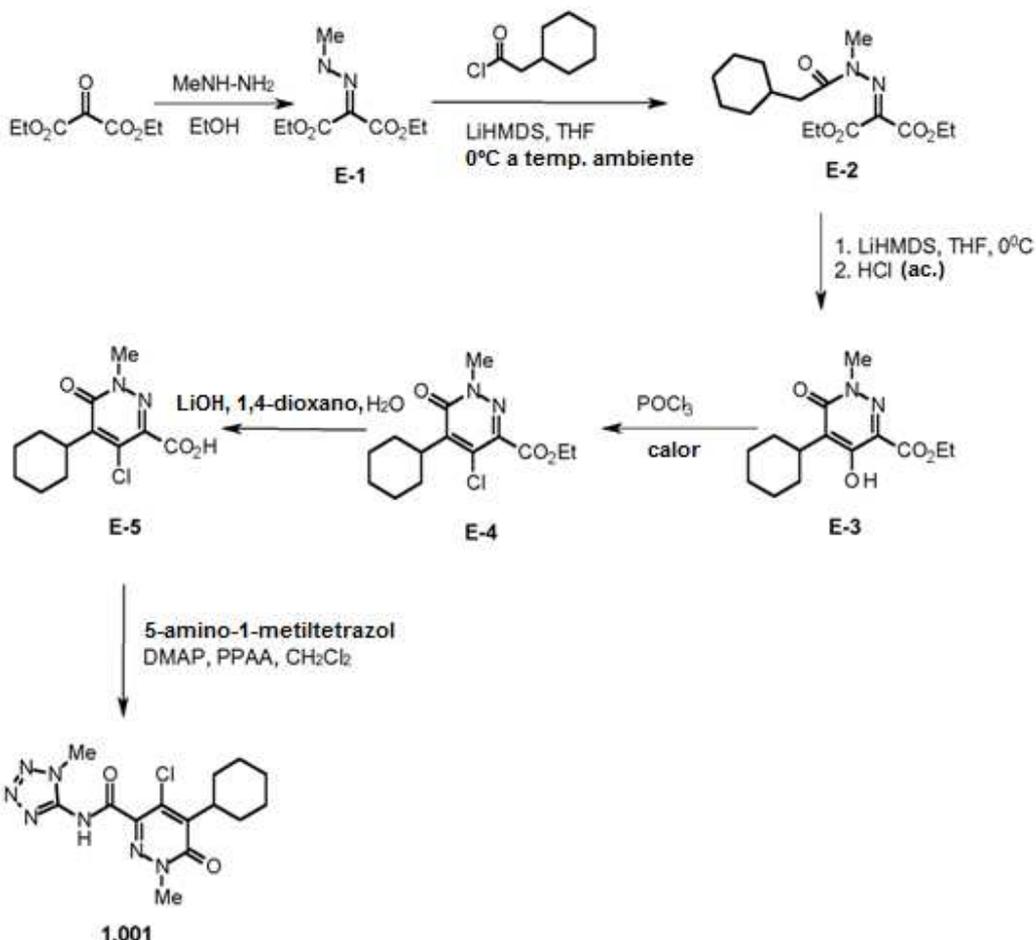
En que Pd-cat es, por ejemplo, tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0), DMF es N,N-dimetilformamida y R² es un grupo trifluorometilo.

20

Los ácidos cicloalquilacéticos de partida para el Esquema 7 son conocidos o pueden prepararse por métodos conocidos. Un ejemplo de un método de este tipo se da en el Esquema 10.

Esquema 10: Preparación de ácidos cicloalquilacéticos.**Ejemplos de Preparación**

5

Ejemplo 1: Preparación del compuesto 1.001

- 10 **Paso 1:** Metil hidrazina (58,2 g, 66,5 mL, 1,26 mol) se añadió gota a gota a una solución agitada de cetomalonato de
 15 dietilo (200,0 g, 1,15 mol) en etanol (1,2 L) a temperatura ambiente (durante la adición la temperatura aumentó a
 45°C). La mezcla de reacción se calentó lentamente a 60°C y se agitó a esa temperatura durante 6 horas. Luego se
 dejó enfriar la mezcla y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente se separó a presión
 reducida y el residuo se diluyó con acetato de etilo (aprox. 500 mL). A continuación, se lavó con agua (aprox. 500
 mL) y el líquido de lavado acuoso se extrajo con acetato de etilo (2 x 250 mL). Las capas en acetato de etilo

combinadas se lavaron con salmuera (*aprox.* 500 mL), se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y el disolvente se separó a presión reducida para dejar el producto bruto en forma de una goma espesa de color naranja. Esto se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice de malla 100-200) utilizando acetato de etilo al 10% en hexanos como eluyente para proporcionar el compuesto **E-1** en forma de un aceite amarillo pálido (158,0 g).

5

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 1,28-1,35 (m, 6H); 3,38-3,40 (d, 3H), 4,24–4,30 (m, 4H); 11,31 (s a, 1H)

Paso 2: Una solución agitada del compuesto **E-1** (0,50 g, 2,5 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) se enfrió en un baño de hielo bajo una atmósfera de nitrógeno y se añadió gota a gota hexametildisilazida de litio (LiHMDS: 1 M en THF; 2,8 mL). La solución de amarilla oscura se agitó, con enfriamiento, durante otros 30 min, y luego se añadió gota a gota cloruro de 2-ciclohexilacetilo (0,38 mL, 2,5 mmol). Cuando se completó la adición, se retiró el baño de hielo y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla resultante se vertió en agua, se acidificó con HCl 2M y se extrajo en éter (x 2). Los extractos en éter combinados se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, luego se adsorbieron en gel de sílice por evaporación a presión reducida y se cargaron en seco en un cartucho de 40 g de Rf. La mezcla se separó luego por cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con un gradiente de acetato de etilo/isohexano) para proporcionar el compuesto **E-2** (0,65 g) en forma de un aceite amarillo pálido.

10

15

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$ δ 4,39 (c, 2H), 4,32 (c, 2H), 3,33 (s, 3H), 2,72 (d, 2H), 1,93 - 1,78 (m, 1H), 1,76 - 1,61 (m, 5H), 1,38 (t, 3H), 1,34 (t, 3H), 1,30 - 1,10 (m, 3H), 1,07 - 0,96 (m, 2H)

20

Paso 3: Una solución agitada del compuesto **E-2** (540 mg, 1,654 mmol) en tetrahidrofurano (15 mL) se enfrió a 0°C en un baño de hielo bajo una atmósfera de nitrógeno, y se añadió gota a gota hexametildisilazida de litio (LiHMDS: 1M en THF; 2.0 mL). La mezcla de reacción se agitó, con enfriamiento, durante 90 minutos más, cuando se había formado un precipitado. La mezcla de reacción se enfrió bruscamente con una solución acuosa saturada de cloruro de amonio y la mezcla se extrajo con diclorometano (x 2). Los extractos de diclorometano combinados se lavaron con salmuera, se secaron haciéndolos pasar a través de un cartucho de separación de fases, luego se adsorbieron en gel de sílice por evaporación a presión reducida y se cargaron en seco en un cartucho de 40 g GOLD Rf. La mezcla se separó luego por cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con un gradiente de acetato de etilo/isohexano) para proporcionar el compuesto **E-3** (140 mg) en forma de un sólido blanco.

25

30

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$ δ 10,58 (s a, 1H), 4,49 (c, 2H), 3,83 (s, 3H), 3,10 (tt, 1H), 2,15 - 2,01 (m, 2H), 1,84 - 1,76 (m, 2H), 1,70 (d, 1H), 1,58 - 1,51 (m, 2H), 1,45 (t, 3H), 1,39 - 1,26 (m, 3H)

35

40

Paso 4: Una suspensión agitada de compuesto **E-3** (275 mg, 0,9811 mmol) en oxidocloruro de fósforo (3 mL, 31,86 mmol) se calentó a 60°C durante 1 h y luego se calentó a 80 - 85°C durante 90 minutos más. La mezcla de reacción enfriada se añadió luego gota a gota a agua a temperatura ambiente, con agitación. La mezcla resultante se enfrió mediante la adición de hielo y se extrajo con éter (x 2). Los extractos en éter combinados se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, luego se adsorbieron en gel de sílice por evaporación a presión reducida y se cargaron en seco en un cartucho Rf de 24 g. La mezcla se separó luego por cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con un gradiente de acetato de etilo/isohexano) para proporcionar el compuesto **E-4** (140 mg) en forma de un sólido blanco.

40

45

Paso 5: Una solución agitada del compuesto **E-4** (245 mg, 0,820 mmol en 1,4-dioxano (8 mL) se trató gota a gota con una solución de hidróxido de litio monohidrato (70 mg, 1,6 mmol) en agua (2 mL), y la mezcla de reacción inicialmente turbia se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla se evaporó a presión reducida para dejar un sólido crema pegajoso, que se volvió a disolver en una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio. Esta solución acuosa se extrajo con éter (x 2), y los extractos en éter se desecharon. La solución acuosa básica se acidificó luego con cuidado con ácido clorhídrico 2 M, dando como resultado la formación de un precipitado blanco. La suspensión se extrajo dos veces con diclorometano, los extractos de diclorometano combinados se secaron haciéndolos pasar a través un cartucho de separación de fases y se evaporó a presión reducida para proporcionar el compuesto **E-5** puro en forma de un sólido blanco (205 mg).

50

55

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{/CD}_3\text{OD)}$ δ = 3,77 (s, 3H), 3,25 (t, 1H), 2,29 - 2,12 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,74 (m, 1H), 1,54 (d, 2H), 1,43 - 1,28 (m, 3H)

60

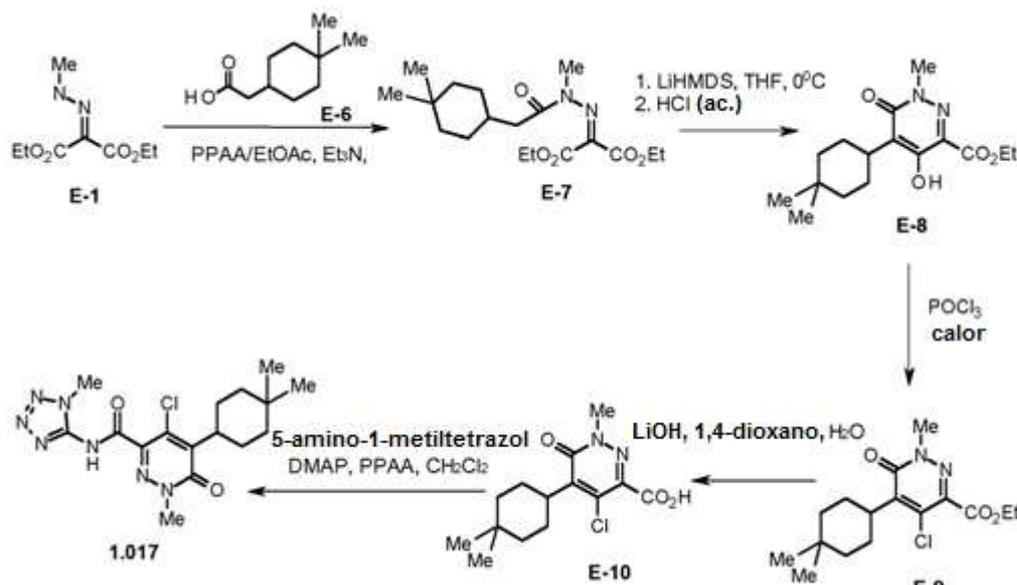
65

Paso 6: Una suspensión agitada del compuesto **E-5** (100 mg, 0,369 mmol) en diclorometano seco (8 mL) se trató con 5-amino-1-metiltetrazol (60 mg, 0,605 mmol) y 4-(dimetilamino)piridina (DMAP: 90 mg, 0,737 mmol) en un tubo de microondas de 20 mL, y la mezcla turbia se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Luego se añadió una solución de anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico (PPAA) en acetato de etilo (50% en masa; 0,7 mL, 1 mmol), el tubo se tapó y la mezcla de reacción se calentó en un microondas durante 30 min a 120°C. La mezcla de reacción enfriada se vertió en agua y se extrajo dos veces con diclorometano. Los extractos de diclorometano

combinados se lavaron con agua y salmuera, se secaron haciéndolos pasar a través de un cartucho de separación de fases, luego se adsorbieron en gel de sílice por evaporación a presión reducida y se cargaron en seco en un cartucho GOLD Rf de 24 g. La mezcla se separó luego por cromatografía (CombiFlash Rf, eluyendo con un gradiente de diclorometano/metanol) para proporcionar el compuesto **1.001** (100 mg) en forma de un sólido blanco.

¹H RMN (CDCl₃) δ 10,67 (s, 1H), 4,10 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 3,38 - 3,27 (m, 1H), 2,22 (c, 2H), 1,85 (d, 2H), 1,74 (d, 1H), 1,50-1,57 (m, 2H), 1,41 - 1,29 (m, 3H)

Ejemplo 2: Preparación del compuesto 1.017



Paso 1: Se añadió una solución de anhídrido cíclico del ácido 1-propanofosfónico (PPAA) en acetato de etilo (50% en masa; 12,3 ml, 19,38 mmol) a una mezcla del compuesto E-1 ((650 mg, 3,23 mmol), compuesto E-6 (550 mg, 3,23 mmol) y trietilamina (2,7 ml, 19,38 mmol) en un tubo de microondas de 35 ml, y el tubo se tapó. La mezcla de reacción se calentó en un horno microondas durante 60 minutos a 120°C, y luego se enfrió. La mezcla enfriada se vertió en agua y se extrajo dos veces con acetato de etilo (2 x 50 ml). Los extractos en acetato de etilo combinados se lavaron con solución de salmuera y se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. La solución se filtró y el disolvente se separó bajo presión reducida para proporcionar el producto bruto, que se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando mezclas de acetato de etilo/n-hexano al 0% a 15%, para proporcionar el compuesto E-7 puro en forma de un aceite pardo pálido (350 mg).

¹H RMN (CDCl₃) δ 4,48 (c, 2H), 4,32 (c, 2H), 3,32 (s, 3H), 2,74 (d, 2H), 1,80-1,69 (m, 1H), 1,41-1,28 (m, 8H), 1,28-1,13 (m, 5H), 0,88 (s, 3H), 0,86 (s, 3H)

m/z 355 (M+H)

Paso 2: Utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo 1, Paso 3, pero utilizando el compuesto E-7 en lugar del compuesto E-2, se obtuvo el compuesto E-8 en forma de un sólido blanquecino.

¹H RMN (CDCl₃) δ 10,58 (s, 1H), 4,47 (c, 2H), 3,82 (s, 3H), 3,00 (m, 1H), 2,36-2,19 (m, 2H), 1,47-1,15 (m, 9H), 1,01 (s, 3H), 0,92 (s, 3H)

Paso 3: Utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo 1, Paso 4, pero utilizando el compuesto E-8 en lugar del compuesto E-3, se obtuvo el compuesto E-9 en forma de un aceite pardo pálido.

¹H RMN (CDCl₃) δ 4,41 (c, 2H), 3,76 (s, 3H), 3,11 (m, 1H), 2,46-2,33 (m, 2H), 1,52-1,15 (m, 9H), 1,03 (s, 3H), 0,93 (s, 3H)

Paso 4: Utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo 1, Paso 5, pero utilizando el compuesto E-9 en lugar del compuesto E-4, se obtuvo el compuesto E-10 en forma de un sólido blanquecino.

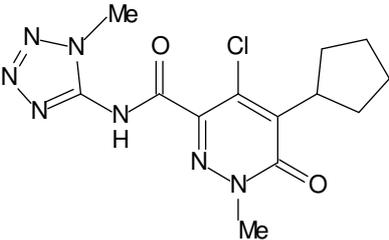
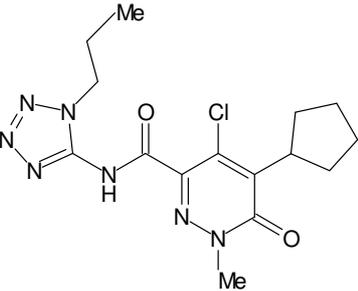
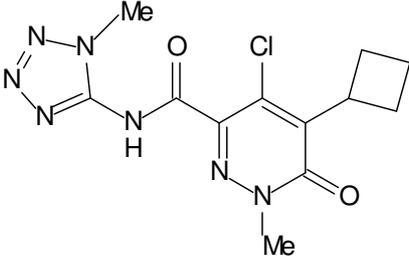
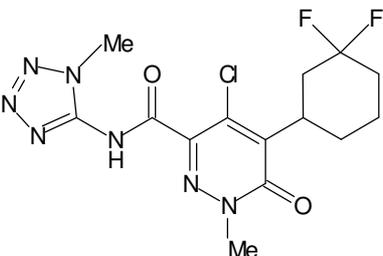
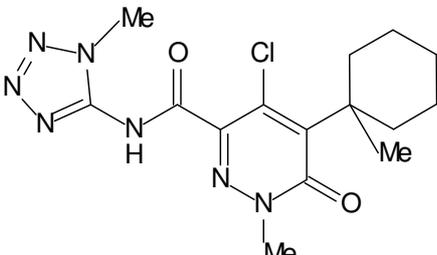
¹H RMN (DMSO) δ 14,05 (a, 1H), 3,64 (s, 3H), 3,04 (m, 1H), 2,40-2,24 (m, 2H), 1,47-1,38 (m, 2H), 1,33-1,17 (m, 4H), 0,99 (s, 3H), 0,92 (s, 3H)

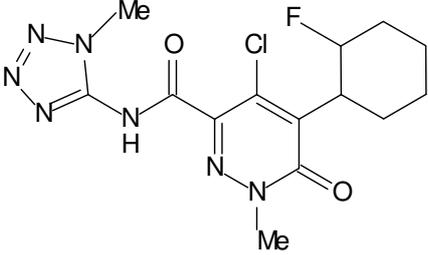
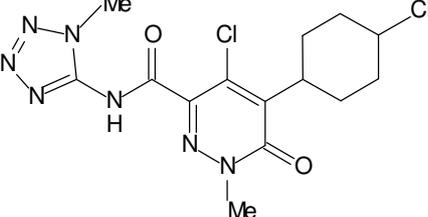
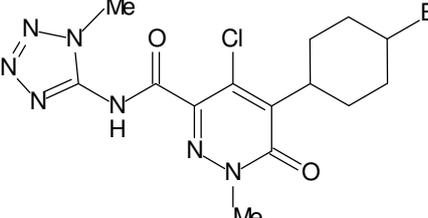
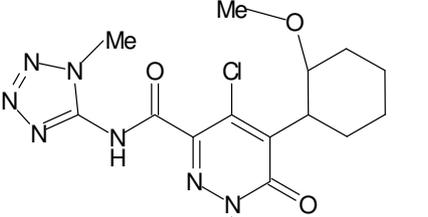
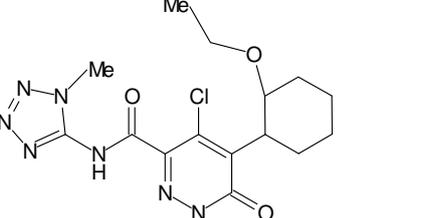
Paso 5: Utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo 1, Paso 6, pero utilizando el compuesto E-10 en lugar del compuesto E-5, se obtuvo el compuesto 1.017 en forma de un sólido blanquecino.

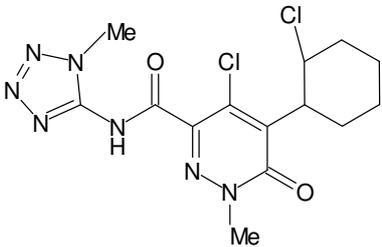
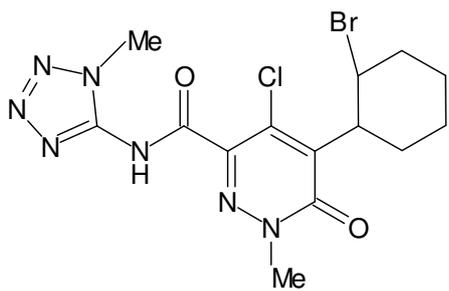
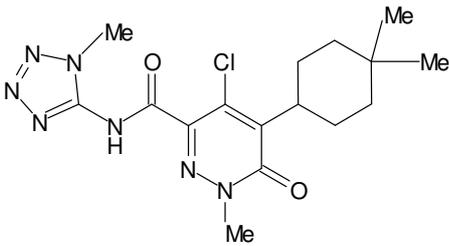
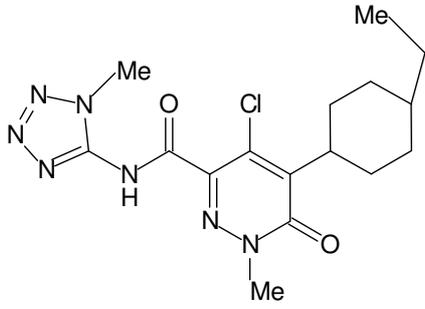
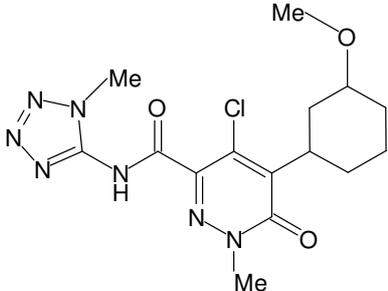
¹H RMN (CDCl₃) δ 10,35 (s, 1H), 4,09 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 3,22 (m, 1H), 2,49-2,36 (m, 2H), 1,51-1,44 (m, 2H), 1,38-1,21 (m, 4H), 1,04 (s, 3H), 0,94 (s, 3H)

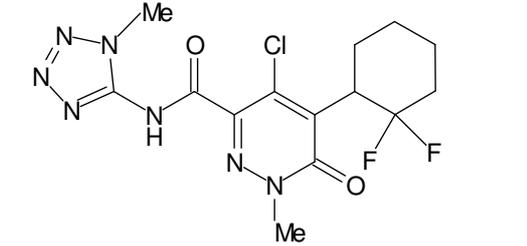
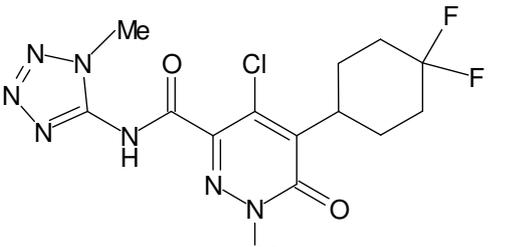
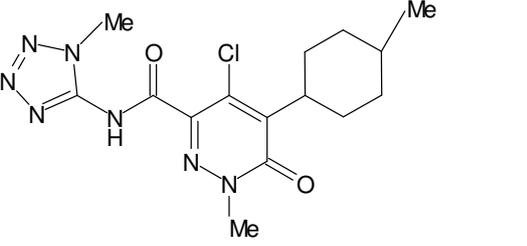
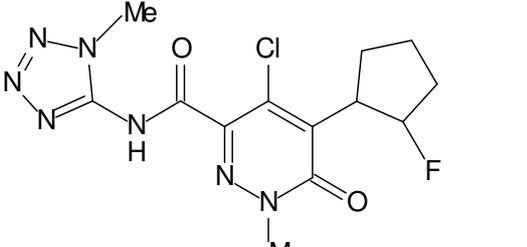
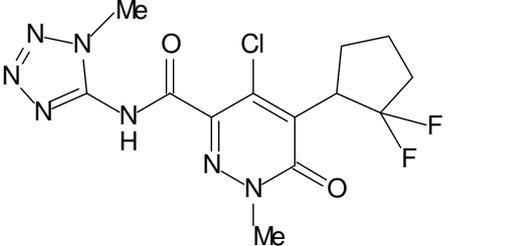
10 **TABLA 1** – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

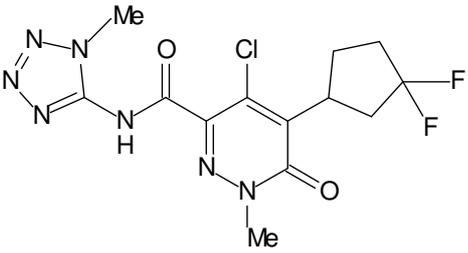
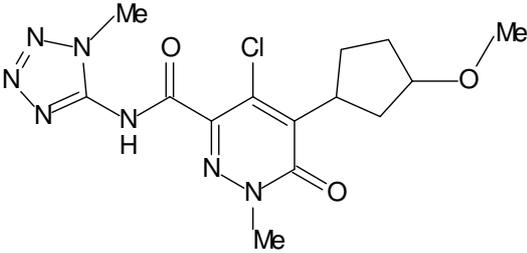
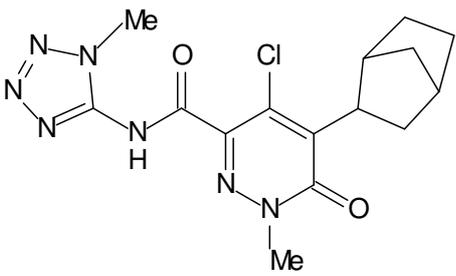
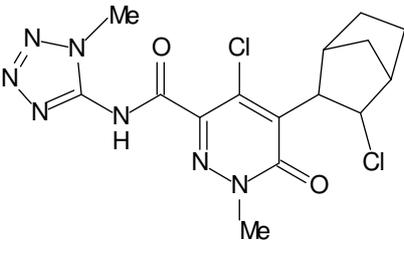
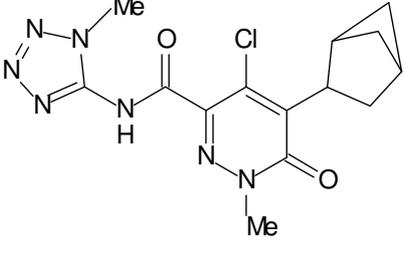
Compuesto	Estructura Química	RMN
1.001		¹ H RMN (CDCl ₃) δ 10,67 (s a, 1H), 4,10 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 3,38 - 3,27 (m, 1H), 2,22 (c, 2H), 1,85 (d, 2H), 1,74 (d, 1H), 1,50-1,57 (m, 2H), 1,41 - 1,29 (m, 3H)
1.002		¹ H RMN (CDCl ₃): 10,70 (s, 1H), 4,42 (c, 2H), 3,84 (s, 3H), 3,30 (m, 1H), 2,28-2,14 (m, 2H), 1,87-1,80 (m, 2H), 1,75-1,69 (m, 1H), 1,61 (t, 3H), 1,60-1,48 (m, 2H), 1,41-1,29 (m, 3H)
1.003		¹ H RMN (CDCl ₃): 10,65 (s, 1H), 4,35 (c, 2H), 3,30 (m, 1H), 2,27-2,16 (m, 2H), 2,00 (m, 2H), 1,89-1,79 (m, 2H), 1,76-1,67 (m, 1H), 1,61-1,47 (m, 2H), 1,40-1,26 (m, 3H), 0,97 (t, 3H)
1.004		

Compuesto	Estructura Química	RMN
1.005		¹ H RMN (CDCl ₃): 10,57 (s a, 1H), 4,08 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 3,69 (m, 1H), 2,10-1,90 (m, 4H), 1,82-1,62 (m, 4H)
1.006		¹ H RMN (CDCl ₃): 10,33 (s a, 1H), 4,36 (t, 2H), 3,85 (s, 3H), 3,67 (m, 1H), 2,13-1,88 (m, 6H), 1,83-1,61 (m, 4H), 0,97 (t, 3H)
1.007		
1.008		
1.009		

Compuesto	Estructura Química	RMN
1.010		
1.011		
1.012		
1.013		
1.014		

Compuesto	Estructura Química	RMN
1.015		
1.016		
1.017		<p>1H RMN (CDCl₃): 10,35 (s, 1H), 4,09 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 3,22 (m, 1H), 2,49-2,36 (m, 2H), 1,51-1,44 (m, 2H), 1,38-1,21 (m, 4H), 1,04 (s, 3H), 0,94 (s, 3H)</p>
1.018		
1.019		

Compuesto	Estructura Química	RMN
1.020		
1.021		
1.022		<p>1H RMN CDCl₃): 10,52 (s, 1H), 4,08 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 3,24 (m, 1H), 2,31-2,19 (m, 2H), 1,84-1,75 (m, 2H), 1,64-1,51 (m, 3H), 1,09-0,97(m, 2H), 0,91 (d, 3H)</p>
1.023		
1.024		

Compuesto	Estructura Química	RMN
1.025		
1.026		
1.027		
1.028		
1.029		

Compuesto	Estructura Química	RMN
1.030		1H RMN CDCl3): 9,50 (a, 1H), 7,79 (s, 1H), 3,86 (s, 3H), 3,76 (s, 3H), 3,29 (m, 1H), 2,27-2,11 (m, 2H), 1,87-1,76 (m, 2H), 1,75-1,68 (m, 1H), 1,57-1,47 (m, 2H), 1,38-1,25 (m, 3H)
1.031		1H RMN (CDCl3): 12,42 (a, 1H), 7,77 (s, 1H), 3,74 (s, 3H), 3,63 (s, 3H), 3,23 (m, 1H), 2,29-2,14 (m, 2H), 1,87-1,78 (m, 2H), 1,72-1,67 (m, 1H), 1,60-1,48 (m, 2H), 1,49-1,26 (m, 3H)
1.032		
1.033		
1.034		
1.035		

Ejemplos Biológicos

(i) Ensayo Comparativo

5 Semillas de una variedad de especies de ensayo se siembran en tierra estándar en macetas. Después de un día de cultivo bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) , se aplica una solución de pulverización acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en 0,6 ml de acetona y 45 ml de solución de formulación que contiene 10,6% de Emulsogen EL (número de Registro 61791-12-6),
10 42,2% de N-metil pirrolidona, 42,2% de dipropilenglicol monometil éter (CAS RN 34590-94-8) y 0,2% de X-77 (CAS RN 11097-66-8).

Las plantas de ensayo se cultivan luego en un invernadero bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se riegan dos veces al día Después de 21 días, se evalúa el ensayo (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta). : Las plantas de ensayo (especies de malas hierbas) incluyen:
15 *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Bidens pilosa* (BIDPI), *Euphorbia heterophylla* (EPHHL), *Lolium perenne* (LOLPE), *Panicum milaceum* (PANMI), *Sida spinosa* (SIDSP) y *Stellaria media* (STEME).

Compuesto	Tasa	ALOMY	BIDPI	EPHHL	LOLPE	PANMI	SIDSP	STEME
1.001	125	40	100	90	60	80	90	100
A	125	0	0	0	10	0	0	50
1.001	250	40	100	90	60	80	90	100
A	250	20	40	20	20	0	0	60

20 Compuesto A =2-(4-cloro-5-ciclohexil-1-metil-6-oxo-piridazina-3-carbonil)ciclohexano-1,3-diona = Compuesto 22 mencionado en el documento WO2014/031971. Este ensayo demuestra que los compuestos de la presente invención proporcionan el control de malas hierbas sorprendentemente superior contra numerosas especies de malas hierbas cuando se comparan con los compuestos de piridazinona descritos en el documento WO2014/031971.

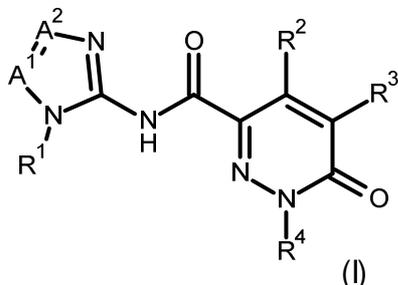
(ii) Ensayo Adicional

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

CMP	POSaplicación						PREaplicación					
	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
1.001	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.002	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.003	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.005	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.006	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.017	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
1.022	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.030	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	2
1.031	4	5	5	5	4	4	3	5	5	4	5	4

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de Fórmula (I):



o una sal agronómicamente aceptable del mismo,

10 donde:-

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

R^1 se selecciona del grupo que consiste en alquil C_1-C_6 -, haloalquil C_1-C_6 - y alcoxi C_1-C_6 -alquil C_1-C_3 -;

15 R^2 se selecciona del grupo que consiste en alquil C_1-C_6 -, haloalquil C_1-C_6 -, halógeno y $-OR^5$;

R^3 es cicloalquil C_3-C_8 -, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquil C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_6 - y haloalquil C_1-C_6 -;

20 R^4 se selecciona del grupo que consiste en alquil C_1-C_6 -, cicloalquil C_3-C_6 - y haloalquil C_1-C_6 -; y

R^5 se selecciona del grupo que consiste en alquil C_1-C_6 -, haloalquil C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_6 -alquil C_1-C_3 -.

25 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde A^1 y A^2 son N.

3. Un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones previas, donde R^1 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y *n*-propilo.

30 4. Un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones previas, donde R^2 es cloro.

5. Un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones previas, donde R^3 es un cicloalquil C_3-C_8 -seleccionado del grupo que consiste en ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, biciclo[2.1.1]hexano y biciclo[2.2.1]heptano, donde dicho cicloalquil C_3-C_8 - está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquil C_1-C_6 -, alcoxi C_1-C_6 - y haloalquil C_1-C_6 -.

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, donde R^3 es ciclopentilo o ciclohexilo.

7. Un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones previas, donde R^4 es metilo.

8. Una composición herbicida que comprende un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas y un adyuvante de formulación aceptable en agricultura.

9. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende, además, al menos un plaguicida adicional.

10. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 9, donde el plaguicida adicional es un herbicida o un protector de herbicida.

50 11. Un método de controlar malas hierbas en un lugar, que comprende la aplicación al lugar de una cantidad controladora de las malas hierbas de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

12. Uso de un compuesto de Fórmula (I) según se define en la reivindicación 1 como un herbicida.