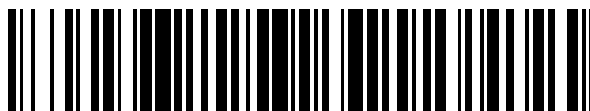


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 546**

51 Int. Cl.:

**C07D 403/12** (2006.01)

**C07D 401/12** (2006.01)

**C07D 409/12** (2006.01)

**C07D 413/12** (2006.01)

**C07D 417/12** (2006.01)

**A01N 43/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2016 PCT/EP2016/059378**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016 WO16174072**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2016 E 16718700 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3288934**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

**30.04.2015 GB 201507464**

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

**14.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHANAHAN, STEPHEN EDWARD y  
O'RIORDAN, TIMOTHY JEREMIAH CORNELIUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 760 546 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

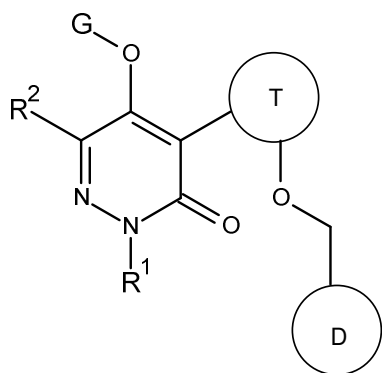
## Compuestos herbicidas

La presente invención se refiere a derivados de heteroaril/fenil-piridazina-diona heteroaril-alquil-oxi-sustituidos y de heteroaril/fenil-piridazinona heteroaril-alquil-oxi-sustituidos herbicidas de fórmula (I), así como a procesos e intermedios usados para la preparación de dichos derivados. La invención se refiere además a composiciones herbicidas que comprenden dichos derivados, así como al uso de dichos compuestos y composiciones en el control del crecimiento de plantas indeseables; en particular el uso en el control de malas hierbas, tales como malas hierbas dicotiledóneas latifolias, en cultivos de plantas útiles.

Las piridazinonas herbicidas se conocen del documento WO 2009/086041. Además, las piridazinonas heterociclil-sustituidas de 5/6 miembros herbicidas se conocen del documento WO 2011/045271. Mientras que el documento WO 2013/160126 describe derivados de indolil-piridazinona, que muestran actividad herbicida.

La presente invención se basa en el hallazgo de que los derivados de heteroaril/fenil-piridazina-diona heteroaril-alquil-oxi-sustituidos y de heteroaril/fenil-piridazinona heteroaril-alquil-oxi-sustituidos de fórmula (I) muestran actividad herbicida sorprendentemente buena.

Por tanto, en un primer aspecto se proporciona un compuesto de fórmula (I)



(I), o una sal o N-óxido del mismo,

R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)<sub>m</sub>, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -C(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)=N-O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

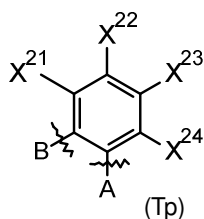
G es hidrógeno o C(O)R<sup>3</sup>;

R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S-, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> y fenilo opcionalmente sustituido con uno o más R<sup>6</sup>; R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> juntos pueden formar un anillo de morfolinilo;

R<sup>6</sup> se selecciona del grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; y

T es un sistema de anillo heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho sistema de anillo de 5 miembros sustituido con uno o más radicales seleccionados de X, Y y R<sup>7</sup>, y estando dicho sistema de anillo de 6 miembros sustituido con uno o más radicales seleccionados de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup> y R<sup>7</sup>, y en el que el resto oxi-alquil-D y el resto piridazina-diona/piridazinona están unidos mediante el anillo T, de modo que están situados *orto* uno con respecto al otro;

o T es un anillo de fenilo sustituido de fórmula (Tp)



cada X, X<sup>3</sup>, X<sup>23</sup> y cada Y son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

X<sup>1</sup> es oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

5 X<sup>2</sup> y X<sup>4</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, oxo o halógeno;

X<sup>21</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

X<sup>22</sup> y X<sup>24</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

10 R<sup>7</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

A indica el punto de adhesión al resto oxi-alquil-D y B indica el punto de adhesión al resto de piridazina/piridazona; y

15 D es un anillo heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros sustituido o sin sustituir que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente de oxígeno, nitrógeno y azufre, y en el que, cuando D está sustituido, está sustituido en al menos un átomo de carbono del anillo con R<sup>8</sup> y/o en un átomo de nitrógeno del anillo con R<sup>9</sup>;

20 cada R<sup>8</sup> es independientemente oxígeno, hidroxilo, halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)<sub>m</sub>-, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -C(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)=N-O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

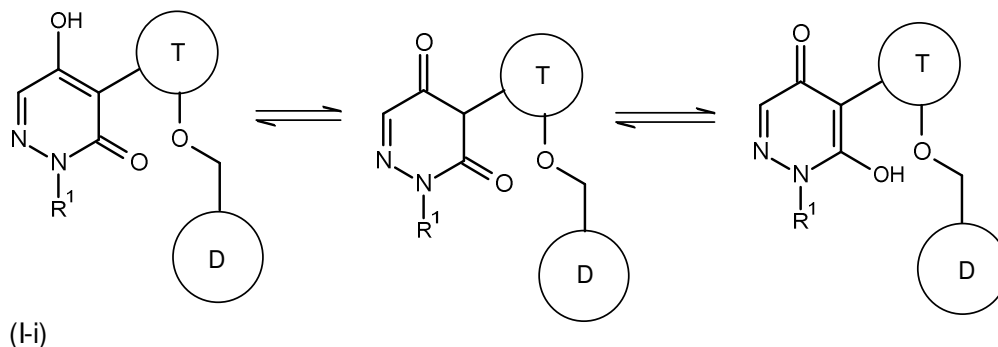
cada R<sup>9</sup> es independientemente, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; y

m es un número entero de 0, 1 o 2.

25 Los compuestos de fórmula (I) pueden contener centros asimétricos o un eje de quiralidad y pueden estar presentes como un enantiómero individual, pares de enantiómeros en cualquier proporción o, cuando hay más de un centro asimétrico/eje de quiralidad presente, contienen diaestereoisómeros en todos los cocientes posibles. Habitualmente, uno de los enantiómeros tiene una actividad biológica potenciada en comparación con las otras posibilidades.

Asimismo, cuando hay alquenos disustituídos, estos pueden estar presentes en forma *E* o *Z* o como mezclas de ambas en cualquier proporción.

30 Además, los compuestos de fórmula (I) pueden estar en equilibrio con formas tautoméricas alternativas. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (I-i), es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R<sup>2</sup> es hidrógeno y G es hidrógeno, puede dibujarse en al menos tres formas tautoméricas:



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.

Cada resto alquilo, en solitario o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alquiltio, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo o dialquilaminocarbonilo, etc.), puede ser de cadena lineal o ramificado. Típicamente, el alquilo es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *tert*-butilo, *n*-pentilo, neopentilo o *n*-hexilo. Los grupos alquilo en general son grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (excepto cuando ya se han definido en sentido más estricto), pero son preferiblemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y, más preferiblemente, son grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> (tal como metilo).

Los restos alqueno y alquino pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y los restos alqueno, cuando sea apropiado, pueden estar en la configuración (*E*) o (*Z*). Los restos alqueno o alquino son típicamente alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o alquino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, más específicamente vinilo, alilo, etinilo, propargilo o prop-1-ino. Los restos alqueno y alquino pueden contener uno o más dobles y/o triples enlaces en cualquier combinación; pero preferiblemente contienen solamente un doble enlace (para alqueno) o solamente un triple enlace (para alquino).

Preferiblemente, el término cicloalquilo se refiere a ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

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

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

Los grupos alcoxi tienen preferiblemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi o *tert*-butoxi o un isómero de pentiloxi o hexiloxi, preferiblemente metoxi y etoxi. Debe apreciarse que dos sustituyentes alcoxi pueden estar presentes en el mismo átomo de carbono.

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

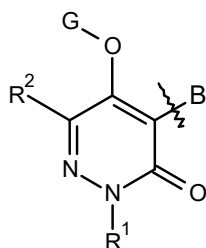
Alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S- (alquiltio) es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, *n*-butiltio, isobutiltio, *sec*-butiltio o *tert*-butiltio, preferiblemente metiltio o etiltio.

Alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)- (alquilsulfinilo) es, por ejemplo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, propilsulfinilo, isopropilsulfinilo, *n*-butilsulfinilo, isobutilsulfinilo, *sec*-butilsulfinilo o *tert*-butilsulfinilo, preferiblemente metilsulfinilo o etilsulfinilo.

Alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)<sub>2</sub>- (alquilsulfonilo) es, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, isopropilsulfonilo, *n*-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, *sec*-butilsulfonilo o *tert*-butilsulfonilo, preferiblemente metilsulfonilo o etilsulfonilo.

El término "heteroarilo", como se usa en este documento, significa un sistema de anillo aromático que contiene al menos un heteroátomo en el anillo y consiste en un anillo individual. Preferiblemente, los anillos individuales contendrán 1, 2 o 3 heteroátomos en el anillo, seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Típicamente, "heteroarilo" como se usa en el contexto de esta invención incluye anillos de furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxadiazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo y triazinilo, que pueden estar sustituidos o no como se describe en este documento.

El grupo (B)



(B) se denomina en este documento como el resto de piridazina-diona/piridazinona, en el que B indica el punto de adhesión del resto de la molécula (es decir, al resto de heteroaril-alquil-oxi-heteroarilo/fenilo opcionalmente sustituido).

La presente invención también incluye sales agronómicamente aceptables que los compuestos de fórmula (I) pueden formar con aminas (por ejemplo, amoniaco, dimetilamina y trietilamina), bases de metales alcalinos y metales alcalinotérreos o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos, óxidos, alcóxidos, hidrogenocarbonatos y

carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos usados 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 puede usarse la sal de trimetilsulfonio correspondiente. Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también incluyen hidratos que pueden formarse durante la formación de sales.

5 Valores preferidos de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ , G, D, X,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$ ,  $X^{24}$ , Y, Z, y m son como se exponen a continuación, y un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la invención puede comprender cualquier combinación de dichos valores. Los expertos en la materia apreciarán que los valores para cualquier conjunto especificado de realizaciones pueden combinarse con valores para cualquier otro conjunto de realizaciones donde dichas combinaciones no son mutuamente excluyentes.

10 Preferiblemente,  $R^1$  se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo (en particular *n*- o *c*-propilo), o haloalquilo  $C_1$ . Más preferiblemente,  $R^1$  es metilo, etilo, ciclopropilo o fluoroalquilo  $C_1$ .

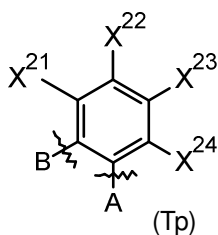
Preferiblemente,  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_3$ -alquilo  $C_1-C_3$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , haloalquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$  y haloalquinilo  $C_2-C_6$ . Más preferiblemente,  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, ciclopropilo, halometilo y metoximetilo, más preferiblemente aún difluorometilo, trifluorometilo, ciclopropilo o metilo, incluso más preferiblemente ciclopropilo o metilo, y mucho más preferiblemente metilo.

Como se describe en este documento, G puede ser hidrógeno o  $-C(O)-R^3$ , y  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$ , alquil  $C_1-C_6-S-$ , alcoxi  $C_1-C_6$ ,  $-NR^4R^5$  y fenilo opcionalmente sustituido con uno o más  $R^6$ . Como se define en este documento,  $R^4$  y  $R^5$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6-$ ; o juntos pueden formar un anillo de morfolinilo. Preferiblemente,  $R^4$  y  $R^5$  cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, metoxi, etoxi y propoxi.  $R^6$  se selecciona del grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$ .

Preferiblemente,  $R^3$  es alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , alquenilo  $C_2-C_3$ , alquinilo  $C_2-C_3$ ,  $-alcoxi C_1-C_3$  o  $-NR^4R^5$  en el que  $R^4$  y  $R^5$  juntos forman un anillo de morfolinilo. Más preferiblemente,  $R^3$  es isopropilo, *t*-butilo, metilo, etilo, propargilo, metoxi, etoxi o *tert*-butoxi.

En un conjunto de realizaciones, G es hidrógeno o  $-C(O)-R^3$ , en el que  $R^3$  es alquilo  $C_1-C_4$ , alquenilo  $C_2-C_3$ , alquinilo  $C_2-C_3$  o  $-alcoxi C_1-C_3$ . En un conjunto adicional de realizaciones, G es hidrógeno o  $-C(O)-R^3$ , en el que  $R^3$  es isopropilo, *t*-butilo, metilo, etilo, propargilo o metoxi. Sin embargo, es particularmente preferido que G sea hidrógeno.

30 Como se indica anteriormente, T es un sistema de anillo heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho sistema de anillo de 5 miembros sustituido con uno o más radicales seleccionados de X, Y y  $R^7$ , y estando dicho sistema de anillo de 6 miembros sustituido con uno o más radicales seleccionados de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$  y  $R^7$ , y en el que el resto oxi-alquil-D y el resto piridazina-diona/piridazinona están unidos mediante el anillo T, de modo que están situados *orto* uno con respecto al otro; o T es un anillo de fenilo sustituido de fórmula (Tp)

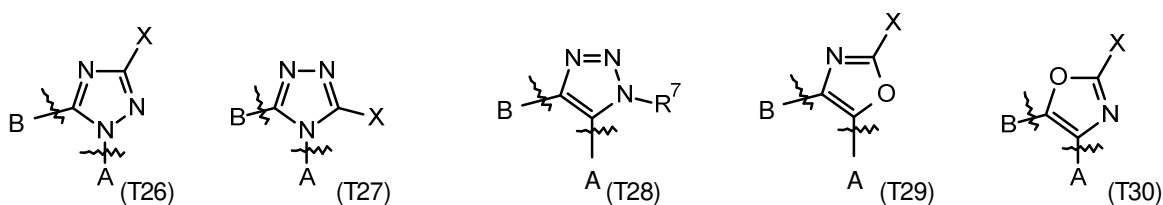
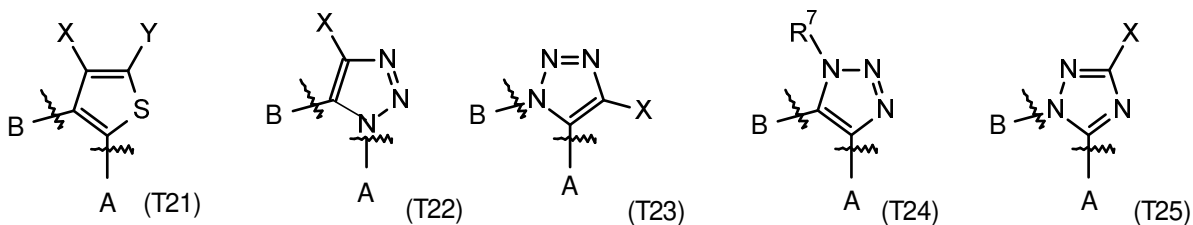
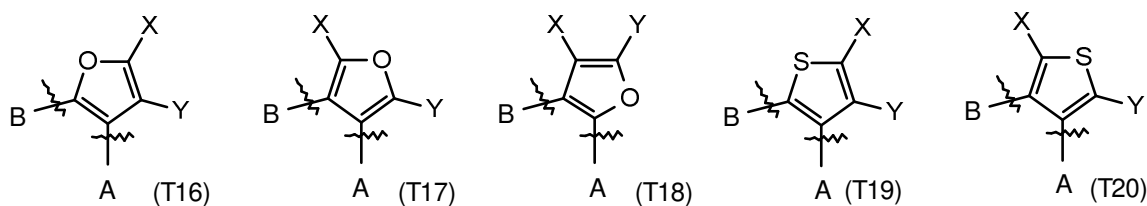
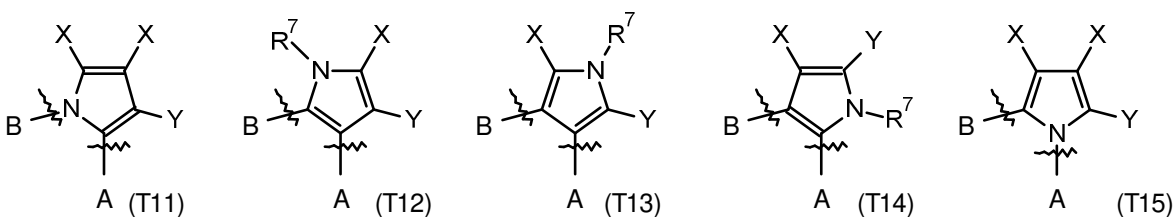
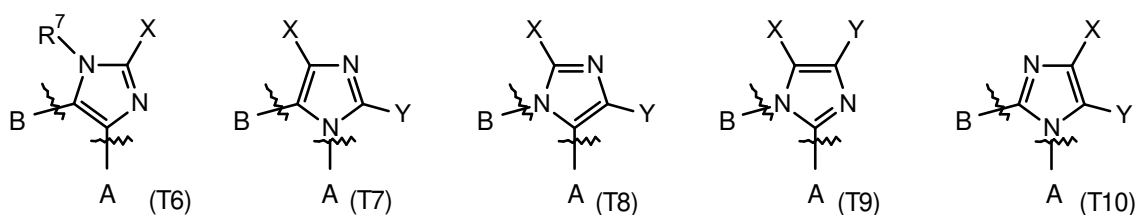
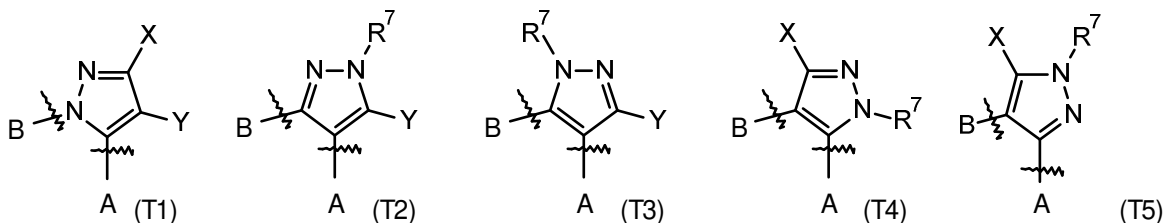


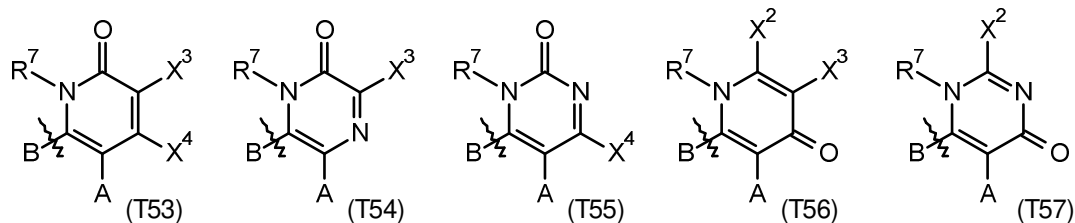
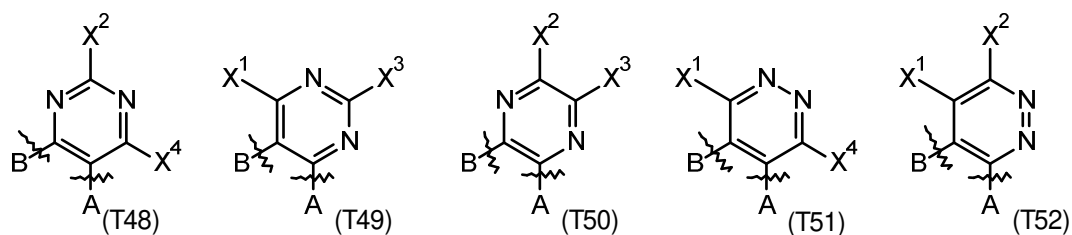
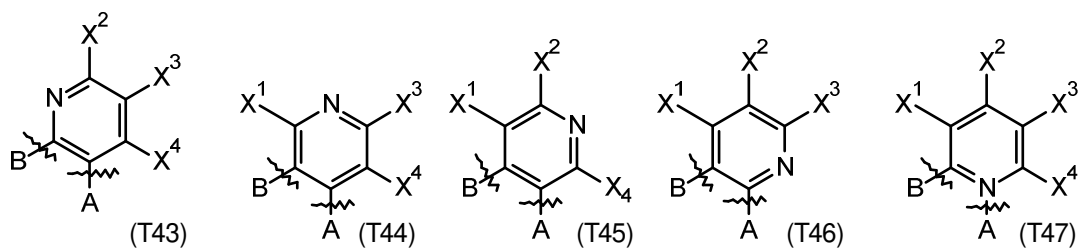
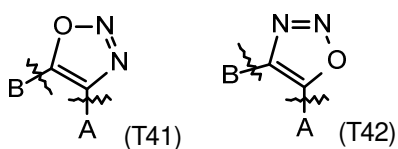
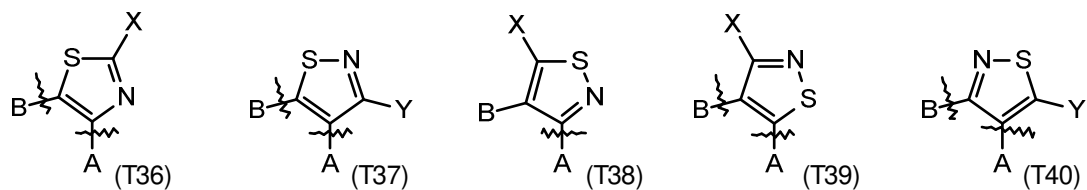
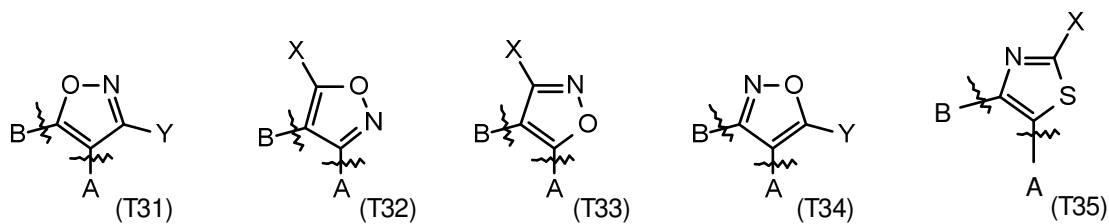
, en el que  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$ ,  $X^{24}$ , A y B, son como se definen en este documento.

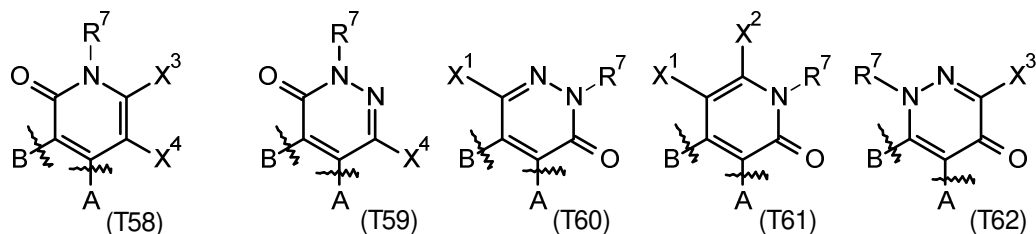
40 Cuando T es un sistema de anillo heteroarilo monocíclico de 5 miembros, es preferiblemente un anillo de furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo u oxadiazolilo sustituido con uno o más radicales independientemente seleccionados de X, Y y  $R^7$ . Cuando T es un anillo heteroarilo monocíclico de 6 miembros, es preferiblemente un anillo de piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo o triazinilo sustituido con uno o más radicales independientemente seleccionados de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$  y  $R^7$ . En cada caso, es importante que el resto oxi-alquil-D y el grupo B estén unidos mediante el anillo T, de modo que estén situados *orto* uno con respecto al otro. Con respecto a los sustituyentes (cuando están presentes),  $R^7$  se refiere a un sustituyente portado en un nitrógeno libre dentro del anillo (por "nitrógeno libre" se entiende un nitrógeno dentro del anillo T que no está implicado en la unión del anillo T al grupo B o al resto oxi-alquil-D). Un sustituyente  $X^1$  (cuando está presente) lo porta el átomo del anillo que está *orto* con respecto al punto de adhesión B, un sustituyente  $X^2$  (cuando está presente) lo porta el átomo del anillo que está *meta* con respecto al punto de adhesión B y *para* con respecto al punto de adhesión A, un sustituyente  $X^3$  (cuando está presente) lo porta el átomo del anillo que está *para* con respecto al punto de adhesión B, y un

sustituyente X<sup>4</sup> (cuando está presente) lo porta el átomo del anillo que está *meta* con respecto al punto de adhesión B y *orto* con respecto al punto de adhesión A.

Por ejemplo, T puede seleccionarse de uno cualquiera de (Tp) o (T1) a (T62) como se muestra a continuación, en el que A se refiere al punto de adhesión al resto oxi-alquil-D y B se refiere al punto de adhesión al grupo (B):







X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, Y, R<sup>7</sup>, son como se definen en este documento.

De las estructuras anteriores, los expertos en la materia apreciarán que cuando X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> o X<sup>4</sup> es oxo, el anillo T puede estar parcialmente insaturado.

- 5 En realizaciones donde T es (Tp), X<sup>22</sup> es preferiblemente hidrógeno, X<sup>21</sup> es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno, más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub> o halógeno, incluso más preferiblemente cloro, flúor, bromo, metilo o trifluorometilo, y muchos más preferiblemente cloro, flúor o trifluorometilo. X<sup>23</sup> y X<sup>24</sup> son preferiblemente, independientemente, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno. Más preferiblemente, X<sup>23</sup> y X<sup>24</sup> son independientemente cloro, flúor, bromo, metilo o trifluorometilo. Más preferiblemente aún, X<sup>24</sup> es halógeno, en particular cloro.
- 10

En realizaciones donde T es un anillo heteroarilo monocíclico de 5 miembros y T porta más de un radical X, cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno. Cuando T porta un sustituyente X ubicado *orto* con respecto al grupo B, ese sustituyente X es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno.

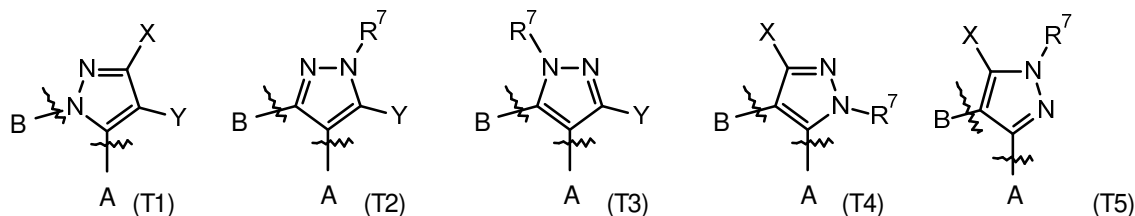
- 15 Más preferiblemente, cuando T contiene un sustituyente X que está *orto* con respecto al grupo B [por ejemplo, en (T4), (T5), (T7), (T8), (T9), (T11), (T13), (T14), (T15), (T17), (T18), (T20), (T21), (T22), (T32), (T33), (T37), y (T38)] es independientemente halógeno, más preferiblemente flúor, cloro o bromo, y más preferiblemente aún, flúor o cloro.

- 20 Cuando T contiene un sustituyente X ubicado *meta* al grupo B o al resto oxi-alquil-D opcionalmente sustituido [por ejemplo, en (T1), (T6), (T10), (T11), (T12), (T15), (T16), (T19), (T25), (T26), (T29), (T30), (T35), y (T36)] cada X es preferiblemente, independientemente, hidrógeno o halógeno, más preferiblemente hidrógeno, flúor, cloro o bromo, y más preferiblemente aún, hidrógeno, flúor o cloro.

- 25 Cuando T contiene un sustituyente Y, [por ejemplo, en (T1), (T2), (T3), (T7), (T8), (T9), (T10), (T11), (T12), (T13), (T14), (T15), (T16), (T17), (T18), (T19), (T20), (T21), (T37), y (T40)] es preferiblemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno. Más preferiblemente, Y es hidrógeno, cloro, flúor o bromo.

- 30 Cuando T contiene un sustituyente R<sup>7</sup>, [por ejemplo en (T2), (T3), (T4), (T5), (T6), (T12), (T13), (T14), (T24), y (T28)], que es un sustituyente portado en un nitrógeno libre del anillo T (por "nitrógeno libre" se entiende un nitrógeno dentro del anillo T que no está implicado en la unión del anillo T al grupo B o al resto oxi-alquil-D), es preferiblemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. Cuando dicho sustituyente R<sup>7</sup> está situado *orto* con respecto al grupo B, es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, más preferiblemente metilo o halometilo.

- 35 En un conjunto de realizaciones, T es (Tp) o es un anillo de pirazolilo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en



en el que,

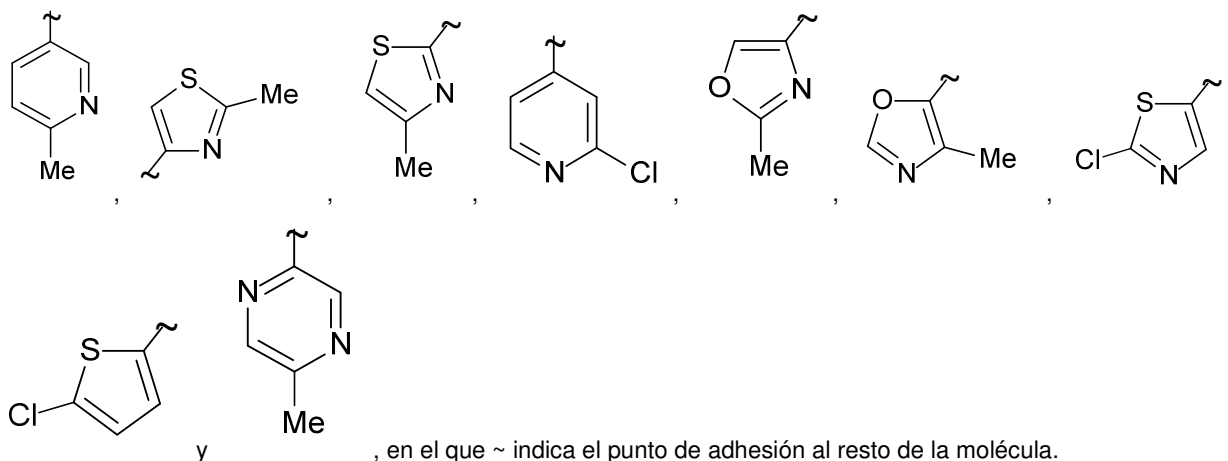
- X e Y cada uno es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

R<sup>7</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,

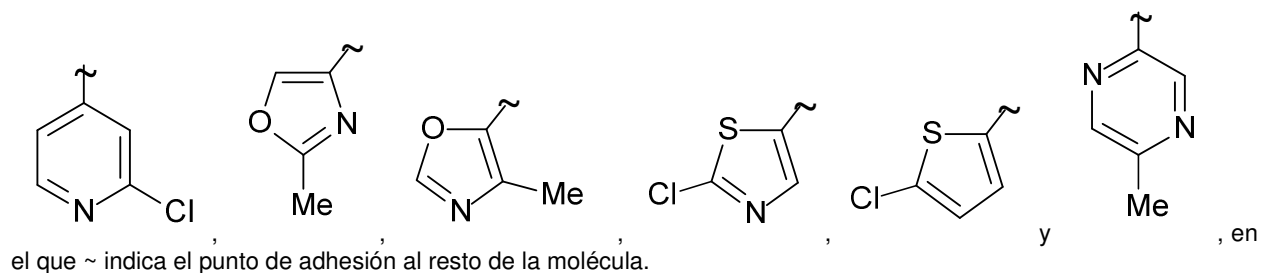
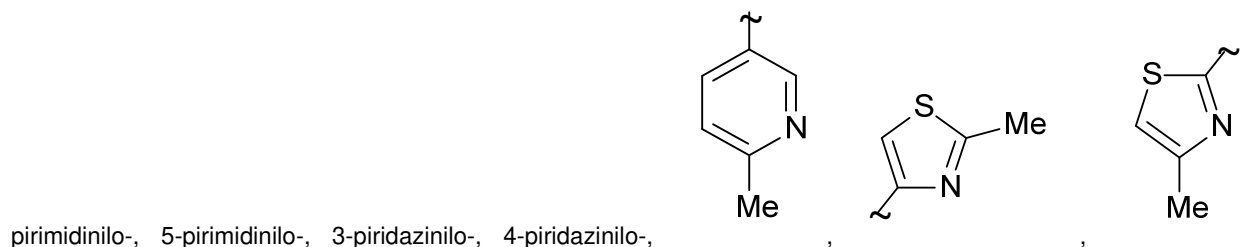
A indica el punto de adhesión al resto oxi-alquil-D y B indica el punto de adhesión al resto de piridazina/piridazona.



- 5 En realizaciones donde T es un anillo de pirazolilo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en (T1), (T2), (T3), (T4) y (T5), donde T contiene un sustituyente X, es decir, en (T1), (T4) y (T5), X es preferiblemente hidrógeno o halógeno, más preferiblemente hidrógeno, flúor, cloro o bromo, y más preferiblemente aún, hidrógeno, flúor o cloro. Más preferiblemente en estas realizaciones, cuando X está situado *orto* con respecto al grupo B (es decir, en T4 y T5) X es preferiblemente halógeno, más preferiblemente, flúor, cloro o bromo y más preferiblemente aún, flúor o cloro.
- 10 Asimismo, en dichas realizaciones, cuando T contiene un sustituyente Y, es decir, en (T1), (T2) y (T3), Y es preferiblemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno. Más preferiblemente, Y es hidrógeno, cloro, flúor o bromo. Asimismo, en dichas realizaciones, cuando T contiene un sustituyente R<sup>7</sup>, es decir, en (T2), (T3), (T4) y (T5), que es un sustituyente portado en un nitrógeno libre del anillo de pirazolilo, R<sup>7</sup> es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, más preferiblemente metilo o halometilo.
- 15 En un conjunto de realizaciones, se prefiere que T sea (T3) o (T4). En determinados ejemplos de estas realizaciones, R<sup>7</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferiblemente metilo o etilo, más preferiblemente metilo; Y es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferiblemente metilo o etilo; y X es halógeno, preferiblemente bromo, cloro o flúor, más preferiblemente cloro.
- 20 En un conjunto adicional de realizaciones, T es un sistema de anillo heteroarilo monocíclico de 6 miembros que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando sustituido dicho sistema de anillo de 6 miembros con uno o más radicales seleccionados de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup> y R<sup>7</sup>. En dichas realizaciones, T es preferiblemente un anillo opcionalmente sustituido de piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo o triazinilo, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en (T43), (T44), (T45), (T46), (T47), (T48), (T49), (T50), (T51), (T52), (T53), (T54), (T55), (T56), (T57), (T58), (T59), (T60), (T61), y (T62).
- 25 En dichas realizaciones, X<sup>1</sup> es preferiblemente oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno, más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno, e incluso más preferiblemente cloro, flúor, bromo, metilo o trifluorometilo. Asimismo, X<sup>2</sup> y X<sup>4</sup> son cada uno independientemente, preferiblemente, hidrógeno, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno, más preferiblemente hidrógeno u oxo. X<sup>3</sup> en dichas realizaciones es preferiblemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. En dichas realizaciones, R<sup>7</sup> es preferiblemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. Cuando R<sup>7</sup> está *orto* con respecto al grupo B, es más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.
- 30 Como se describe en este documento, D es un anillo heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros sustituido o sin sustituir que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente de oxígeno, nitrógeno y azufre, y en el que, cuando D está sustituido, está sustituido en al menos un átomo de carbono del anillo con R<sup>8</sup> y/o en un átomo de nitrógeno del anillo con R<sup>9</sup>.
- 35 Preferiblemente, D es un anillo sustituido (como se describe en este documento) o sin sustituir de furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, piridilo, piridonilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo o 1,3,5-triazinilo. Por ejemplo, D
- Más preferiblemente, D es un anillo sustituido o sin sustituir de pirazolilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, piridilo, piridonilo, pirimidinilo, piridazinilo o pirazinilo.
- Más preferiblemente aún, D es un anillo sustituido o sin sustituir de oxazolilo, tiazolilo o piridilo.
- 40 Preferiblemente, cada R<sup>8</sup> es independientemente oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, ciano, hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- Preferiblemente, cada R<sup>9</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- En un conjunto preferido de realizaciones, D se selecciona del grupo que consiste en 2-piridilo-, 3-piridilo-, 4-piridilo-, 2-tiazolilo-, 4-tiazolilo-, 5-tiazolilo-, pirazinilo-, 2-pirimidinilo-, 4-pirimidinilo-, 5-pirimidinilo-, 3-piridazinilo-, 4-piridazinilo-,



5 En un conjunto preferido adicional de realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente metilo o ciclopropilo, G es hidrógeno, T es (Tp), X<sup>21</sup> es cloro o flúor, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> son ambos hidrógeno, X<sup>4</sup> es cloro y D se selecciona del grupo que consiste en 2-piridilo-, 3-piridilo-, 4-piridilo-, 2-tiazolilo-, 4-tiazolilo-, 5-tiazolilo-, pirazinilo-, 2-pirimidinilo-, 4-

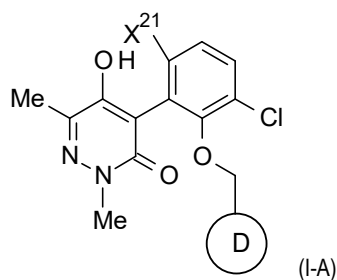


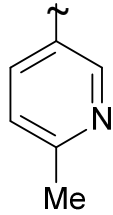
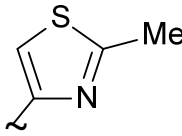
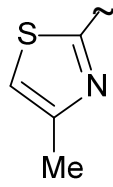
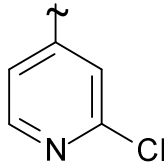
10 En un subconjunto de estas realizaciones preferidas, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son ambos metilo; en un segundo subconjunto, R<sup>1</sup> es metilo y R<sup>2</sup> es ciclopropilo; y en un tercer conjunto, R<sup>1</sup> es ciclopropilo y R<sup>2</sup> es metilo.

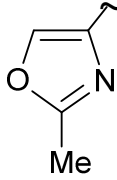
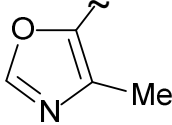
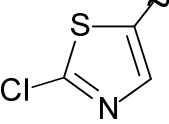
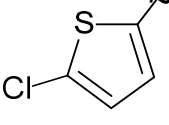
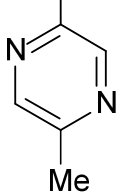
En otro conjunto de realizaciones preferidas, D es un tiazol sustituido o sin sustituir, una piridina sustituida o sin sustituir, o una pirazina sustituida o sin sustituir, y en el que cuando D está sustituido, está sustituido en al menos un átomo de carbono con R<sup>8</sup>, y cada R<sup>8</sup> se selecciona de halógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (más preferiblemente cloro y metilo).

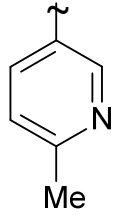
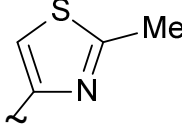
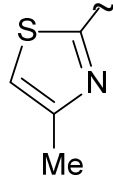
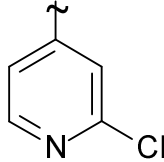
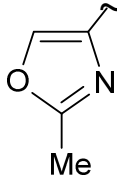
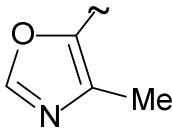
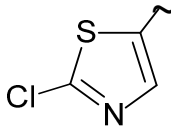
15 Las tablas 1, 2, 3, 4 y 5 a continuación proporcionan 185 ejemplos específicos de compuestos de fórmula (I) de la invención.

**TABLA 1** Compuestos herbicidas de la presente invención, en los que el compuesto de fórmula (I) tiene la fórmula mostrada a continuación como (I-A), en la que D y X<sup>21</sup> son como se indica en la tabla



Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
1.01	2-piridilo-	Cl
1.02	3-piridilo-	Cl
1.03	4-piridilo-	Cl
1.04	2-tiazolilo-	Cl
1.05	4-tiazolilo-	Cl
1.06	5-tiazolilo-	Cl
1.07	pirazinilo-	Cl
1.08	2-pirimidinilo-	Cl
1.09	4-pirimidinilo-	Cl
1.10	5-pirimidinilo-	Cl
1.11		Cl
1.12		Cl
1.13		Cl
1.14		Cl
1.15	3-piridazinilo-	Cl
1.16	4-piridazinilo-	Cl

Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
1.17		Cl
1.18		Cl
1.19		Cl
1.20		Cl
1.21		Cl
1.22	2-piridilo-	F
1.23	3-piridilo-	F
1.24	4-piridilo-	F
1.25	2-tiazolilo-	F
1.26	4-tiazolilo-	F
1.27	5-tiazolilo-	F
1.28	pirazinilo-	F
1.29	2-pirimidinilo-	F
1.30	4-pirimidinilo-	F
1.31	5-pirimidinilo-	F

Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
1.32		F
1.33		F
1.34		F
1.35		F
1.36	3-piridazinilo-	F
1.37	4-piridazinilo-	F
1.38		F
1.39		F
1.40		F

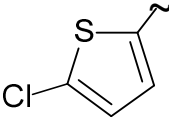
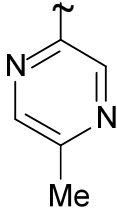
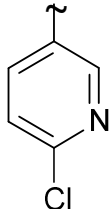
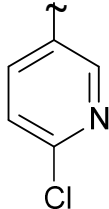
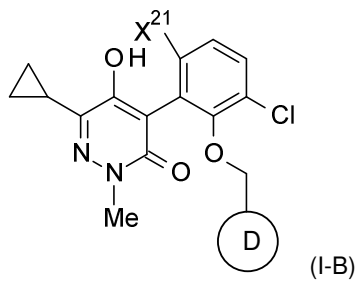
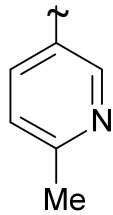
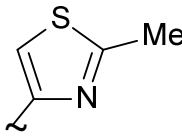
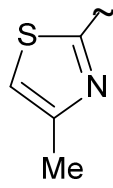
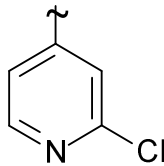
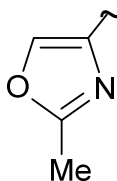
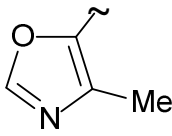
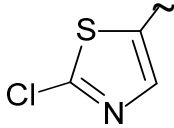
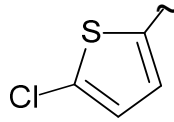
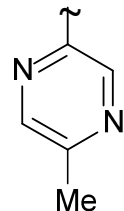
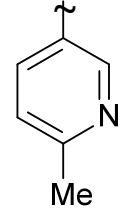
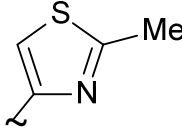
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
1.41		F
1.42		F
1.43		Cl
1.44		F

TABLA 2 Compuestos herbicidas de la presente invención, en los que el compuesto de fórmula (I) tiene la fórmula mostrada a continuación como (I-B), en la que D y X<sup>21</sup> son como se indica en la tabla

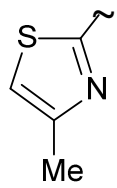
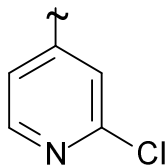
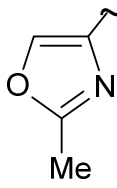
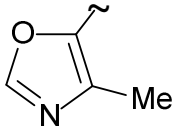
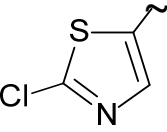
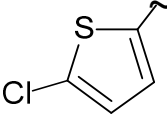
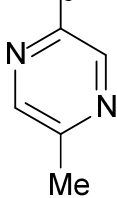


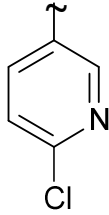
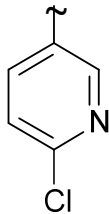
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
2.01	2-piridilo-	Cl
2.02	3-piridilo-	Cl
2.03	4-piridilo-	Cl
2.04	2-tiazolilo-	Cl
2.05	4-tiazolilo-	Cl
2.06	5-tiazolilo-	Cl

Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
2.07	pirazinilo-	Cl
2.08	2-pirimidinilo-	Cl
2.09	4-pirimidinilo-	Cl
2.10	5-pirimidinilo-	Cl
2.11		Cl
2.12		Cl
2.13		Cl
2.14		Cl
2.15	3-piridazinilo-	Cl
2.16	4-piridazinilo-	Cl
2.17		Cl
2.18		Cl

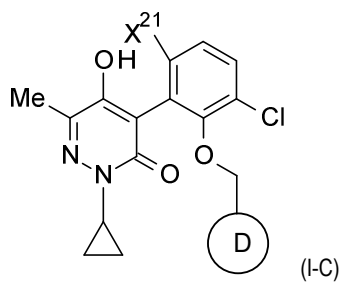
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
2.19		Cl
2.20		Cl
2.21		Cl
2.22	2-piridilo-	F
2.23	3-piridilo-	F
2.24	4-piridilo-	F
2.25	2-tiazolilo-	F
2.26	4-tiazolilo-	F
2.27	5-tiazolilo-	F
2.28	pirazinilo-	F
2.29	2-pirimidinilo-	F
2.30	4-pirimidinilo-	F
2.31	5-pirimidinilo-	F
2.32		F
2.33		F

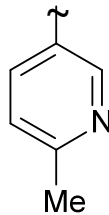


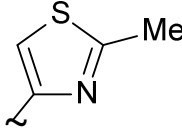
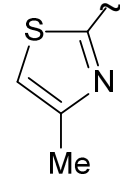
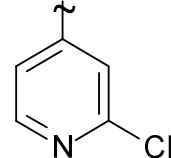
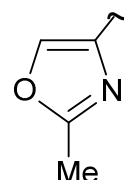
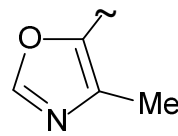
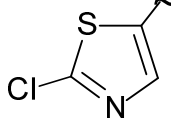
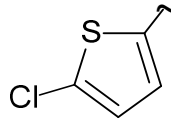
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
2.34	 <chem>Cc1ncc(s1)</chem>	F
2.35	 <chem>Clc1ccncc1</chem>	F
2.36	3-piridazinilo-	F
2.37	4-piridazinilo-	F
2.38	 <chem>Cc1ocn1</chem>	F
2.39	 <chem>Cc1ocn1</chem>	F
2.40	 <chem>Clc1ncc(s1)</chem>	F
2.41	 <chem>Clc1cc(s1)</chem>	F
2.42	 <chem>Cc1ncnc1</chem>	F

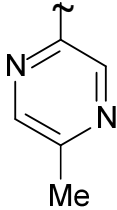
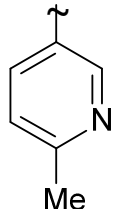
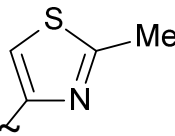
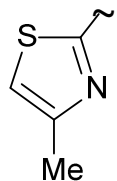
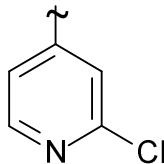
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
2.43		Cl
2.44		F

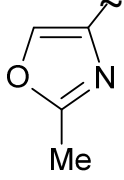
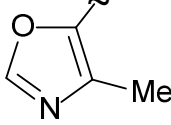
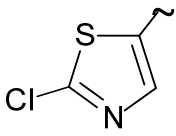
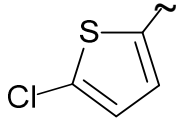
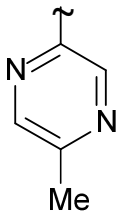
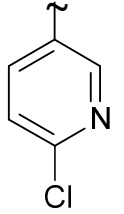
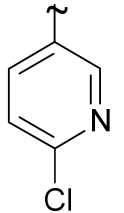
**TABLA 3** Compuestos herbicidas de la presente invención, en los que el compuesto de fórmula (I) tiene la fórmula mostrada a continuación como (I-C), en la que D y X<sup>21</sup> son como se indica en la tabla



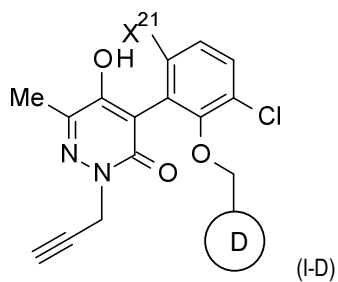
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
3.01	2-piridilo-	Cl
3.02	3-piridilo-	Cl
3.03	4-piridilo-	Cl
3.04	2-tiazolilo-	Cl
3.05	4-tiazolilo-	Cl
3.06	5-tiazolilo-	Cl
3.07	pirazinilo-	Cl
3.08	2-pirimidinilo-	Cl
3.09	4-pirimidinilo-	Cl
3.10	5-pirimidinilo-	Cl
3.11		Cl

Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
3.12		Cl
3.13		Cl
3.14		Cl
3.15	3-piridazinilo-	Cl
3.16	4-piridazinilo-	Cl
3.17		Cl
3.18		Cl
3.19		Cl
3.20		Cl

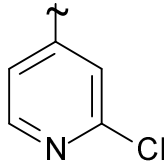
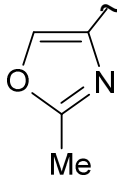
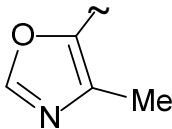
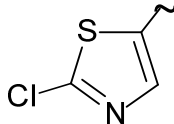
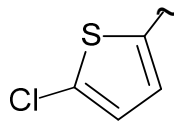
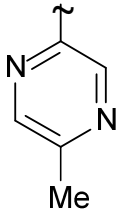
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
3.21		Cl
3.22	2-piridilo-	F
3.23	3-piridilo-	F
3.24	4-piridilo-	F
3.25	2-tiazolilo-	F
3.26	4-tiazolilo-	F
3.27	5-tiazolilo-	F
3.28	pirazinilo-	F
3.29	2-pirimidinilo-	F
3.30	4-pirimidinilo-	F
3.31	5-pirimidinilo-	F
3.32		F
3.33		F
3.34		F
3.35		F
3.36	3-piridazinilo-	F

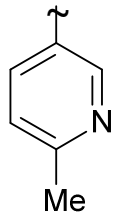
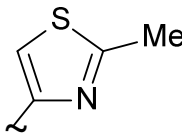
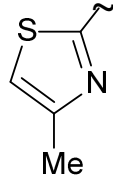
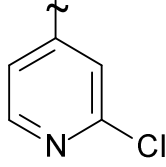
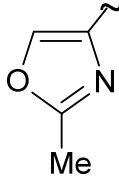
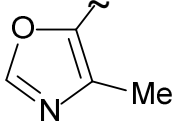
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
3.37	4-piridazino-	F
3.38		F
3.39		F
3.40		F
3.41		F
3.42		F
3.43		Cl
3.44		F

**TABLA 4** Compuestos herbicidas de la presente invención, en los que el compuesto de fórmula (I) tiene la fórmula mostrada a continuación como (I-D), en la que D y X<sup>21</sup> son como se indica en la tabla



Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
4.01	2-piridilo-	Cl
4.02	3-piridilo-	Cl
4.03	4-piridilo-	Cl
4.04	2-tiazolilo-	Cl
4.05	4-tiazolilo-	Cl
4.06	5-tiazolilo-	Cl
4.07	pirazinilo-	Cl
4.08	2-pirimidinilo-	Cl
4.09	4-pirimidinilo-	Cl
4.10	5-pirimidinilo-	Cl
4.11		Cl
4.12		Cl
4.13		Cl

Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
4.14		Cl
4.15	3-piridazinilo-	Cl
4.16	4-piridazinilo-	Cl
4.17		Cl
4.18		Cl
4.19		Cl
4.20		Cl
4.21		Cl
4.22	2-piridilo-	F
4.23	3-piridilo-	F
4.24	4-piridilo-	F
4.25	2-tiazolilo-	F
4.26	4-tiazolilo-	F
4.27	5-tiazolilo-	F
4.28	pirazinilo-	F

Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
4.29	2-pirimidinilo-	F
4.30	4-pirimidinilo-	F
4.31	5-pirimidinilo-	F
4.32		F
4.33		F
4.34		F
4.35		F
4.36	3-piridazinilo-	F
4.37	4-piridazinilo-	F
4.38		F
4.39		F



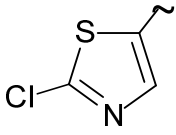
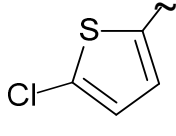
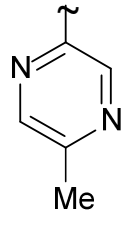
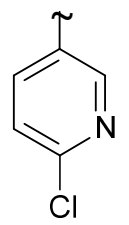
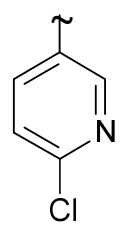
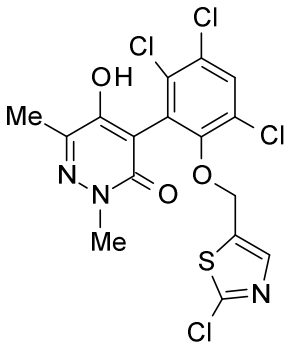
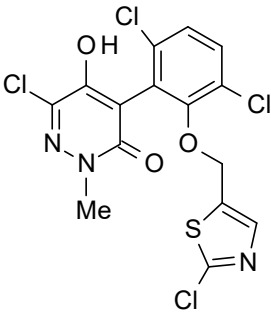
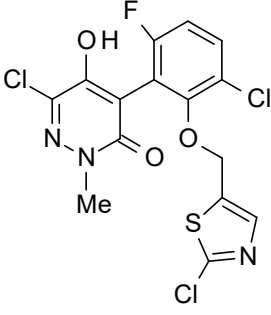
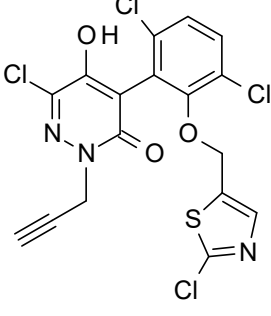
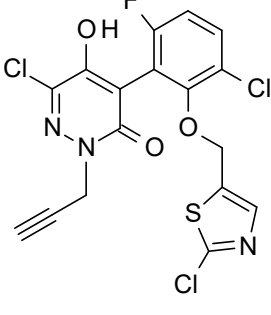
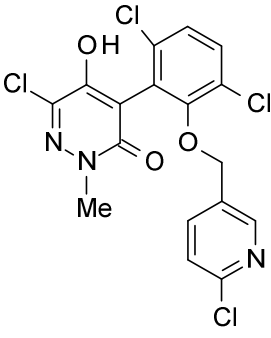
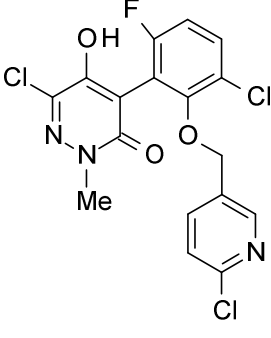
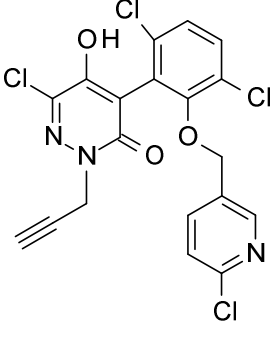
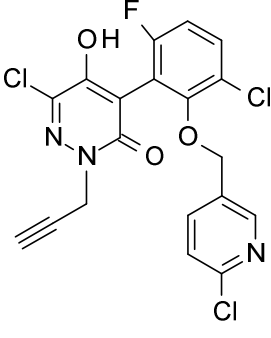
Compuesto n.º	D	X <sup>21</sup>
4.40		F
4.41		F
4.42		F
4.43		Cl
4.44		F

TABLA 5

Compuestos herbicidas de la presente invención

Compuesto n.º	Fórmula estructural
5.01	

Compuesto n.º	Fórmula estructural
5.02	 <chem>CN1C=NC(=O)C1=C(O)C2=CC=C(C=C2)Cl</chem> <chem>ClC1=CC=C(C=C1)OC2=CN=C(S2)Cl</chem>
5.03	 <chem>CN1C=NC(=O)C1=C(O)C2=CC(=C(C=C2)F)Cl</chem> <chem>ClC1=CC=C(C=C1)OC2=CN=C(S2)Cl</chem>
5.04	 <chem>CC#CCN1C=NC(=O)C1=C(O)C2=CC=C(C=C2)Cl</chem> <chem>ClC1=CC=C(C=C1)OC2=CN=C(S2)Cl</chem>
5.05	 <chem>CC#CCN1C=NC(=O)C1=C(O)C2=CC(=C(C=C2)F)Cl</chem> <chem>ClC1=CC=C(C=C1)OC2=CN=C(S2)Cl</chem>

Compuesto n.º	Fórmula estructural
5.06	
5.07	
5.08	
5.09	

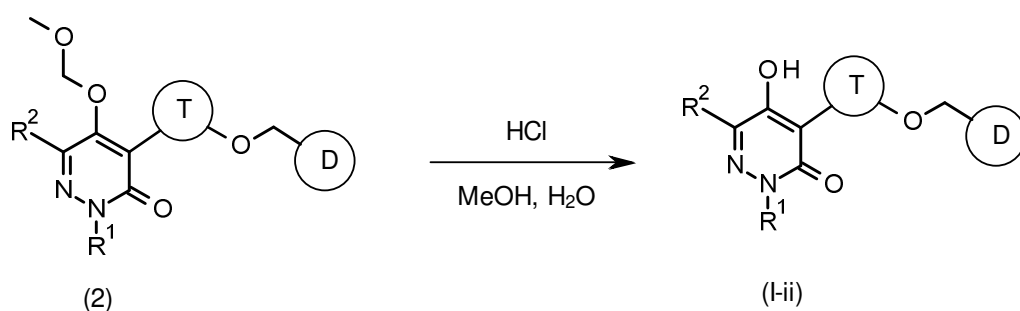
En un conjunto adicional de realizaciones preferidas, T es Tp, X<sup>21</sup> es halógeno, X<sup>22</sup> es hidrógeno o halógeno, X<sup>23</sup> es hidrógeno, X<sup>24</sup> es halógeno, R<sup>1</sup> es metilo o propargilo, R<sup>2</sup> es metilo o halógeno, G es hidrógeno y D es 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo, 2-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-metil-4-tiazolilo, 2-cloro-4-tiazolilo, 4-metil-2-tiazolilo, 2-cloro-4-piridina, 2-cloro-5-tiofeno o 2-metil-5-pirazina; más preferiblemente T es Tp, X<sup>21</sup> es cloro o flúor, X<sup>22</sup> es hidrógeno o flúor, X<sup>23</sup> es hidrógeno, X<sup>24</sup> es cloro, R<sup>1</sup> es metilo o propargilo, R<sup>2</sup> es metilo o cloro, G es hidrógeno y D es 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo, 2-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-metil-4-tiazolilo, 2-cloro-4-tiazolilo, 4-metil-2-tiazolilo, 2-cloro-4-piridina, 2-cloro-5-tiofeno o 2-metil-5-pirazina; mucho más preferiblemente T es Tp, X<sup>21</sup> es cloro o flúor, X<sup>22</sup> es hidrógeno o flúor, X<sup>23</sup> es hidrógeno, X<sup>24</sup> es cloro, R<sup>1</sup> es metilo o propargilo, R<sup>2</sup> es metilo, G es hidrógeno y D es 3-piridilo, 4-piridilo, 2-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-metil-4-tiazolilo, 2-cloro-4-tiazolilo, 4-metil-2-tiazolilo, 2-cloro-4-piridina, 2-cloro-5-tiofeno o 2-metil-5-pirazina.

Los compuestos de la presente invención pueden prepararse de acuerdo con los siguientes esquemas, en que los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$  y  $X^{24}$ , y los restos cíclicos T y D tienen (salvo que se indique otra cosa de forma explícita) las definiciones descritas en este documento.

- 5 Determinados compuestos (I-ii) de la presente invención pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (2) como se muestra en el esquema de reacción 1. Los compuestos (I-ii) son compuestos de fórmula (I) en que G es hidrógeno.

Determinados compuestos (I-iii) de la presente invención pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (21) como se muestra en el esquema de reacción 18. Los compuestos (I-iii) son compuestos de fórmula (I) en que G es hidrógeno y T es un anillo de fenilo sustituido de fórmula (Tp).

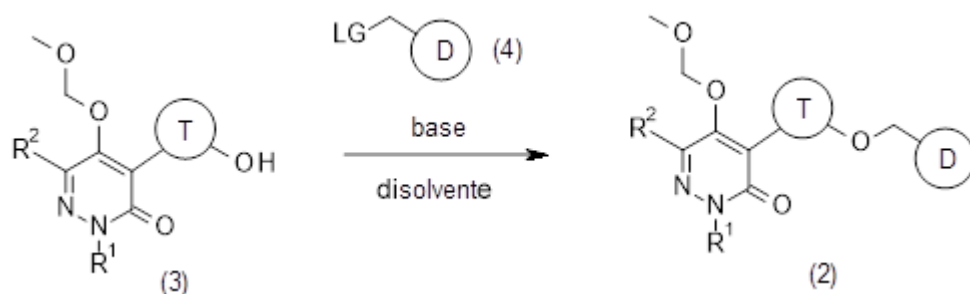
10 **Esquema de reacción 1**



Los compuestos de fórmula (I-ii) pueden prepararse por tratamiento de compuestos de fórmula (2) con ácido clorhídrico en una mezcla de agua y metanol a una temperatura entre 0 y 50 °C.

- 15 Los compuestos de fórmula (2) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (3) como se muestra en el esquema de reacción 2.

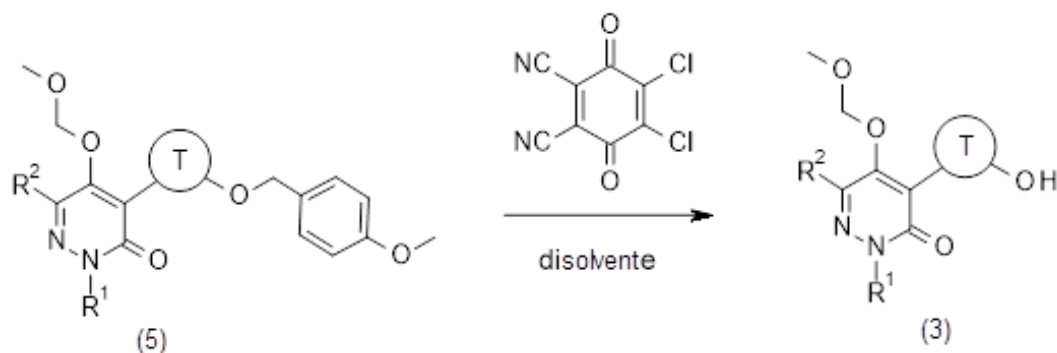
**Esquema de reacción 2**



- 20 Los compuestos de fórmula (2) pueden prepararse por tratamiento de compuestos (3) con electrófilos (4) [en los que LG es un grupo saliente tal como un haluro (por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro) o un sulfonato (por ejemplo, mesilato o tosilato)] en presencia de una base adecuada y disolvente a una temperatura entre 0 y 70 °C. Ejemplos de bases adecuadas son carbonato de potasio e hidruro de sodio. Ejemplos de disolventes adecuados son acetona y *N,N*-dimetilformamida. Muchos electrófilos (4), o sus sales, están disponibles en el mercado [tales como bromhidrato de 2-(bromometil)piridina y 2-cloro-5-clorometiltiazol].

Los compuestos (3) pueden prepararse a partir de compuestos (5) como se muestra en el esquema de reacción 3.

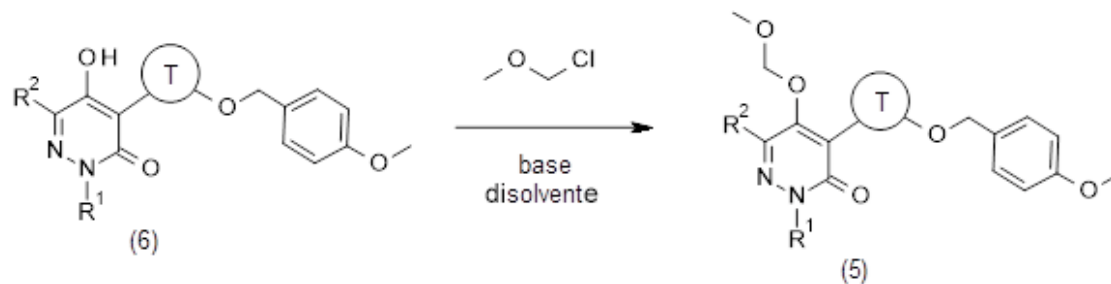
25 **Esquema de reacción 3**



Los compuestos de fórmula (3) pueden prepararse por tratamiento de compuestos (5) con 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona (DDQ) en un disolvente [tal como diclorometano o acetonitrilo acuoso] a una temperatura entre 0 y 50 °C.

5 Los compuestos (5) pueden prepararse a partir de compuestos (6) como se muestra en el esquema de reacción 4.

**Esquema de reacción 4**

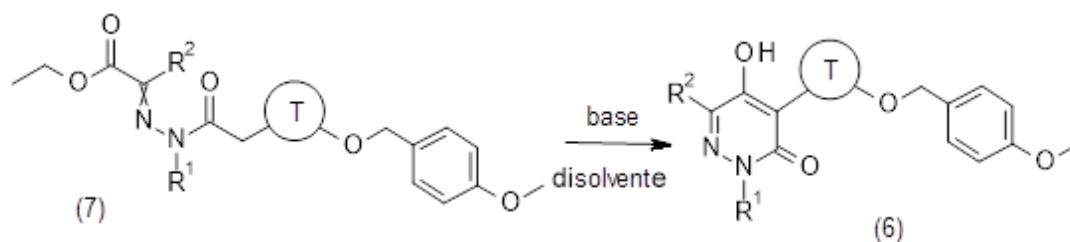


Los compuestos de fórmula (5) pueden prepararse por tratamiento de compuesto (6) con éter clorometil metílico en presencia de una base adecuada y disolvente, a una temperatura entre 0 y 40 °C. Ejemplos de bases adecuadas son hidruro de sodio y trietilamina. Ejemplos de disolventes adecuados son diclorometano y *N,N*-dimetilformamida.

10

Los compuestos (6) pueden prepararse a partir de compuestos (7) como se muestra en el esquema de reacción 5.

**Esquema de reacción 5**



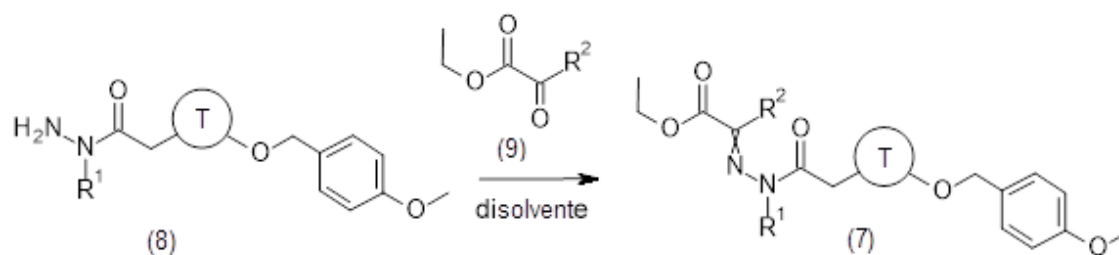
Los compuestos de fórmula (6) pueden prepararse por tratamiento de compuestos de éster (7) con una base adecuada, en un disolvente adecuado, a una temperatura entre 100 y 150 °C. Puede usarse calentamiento por microondas o calentamiento convencional. Ejemplos de bases adecuadas son 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e hidruro de sodio. Ejemplos de disolventes adecuados son acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida y tolueno.

15

Los compuestos (7) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmulas (8) y (9) como se muestra en el esquema de reacción 6 o a partir de compuestos de fórmulas (10) y (20) como se muestra en el esquema de reacción 16.

20

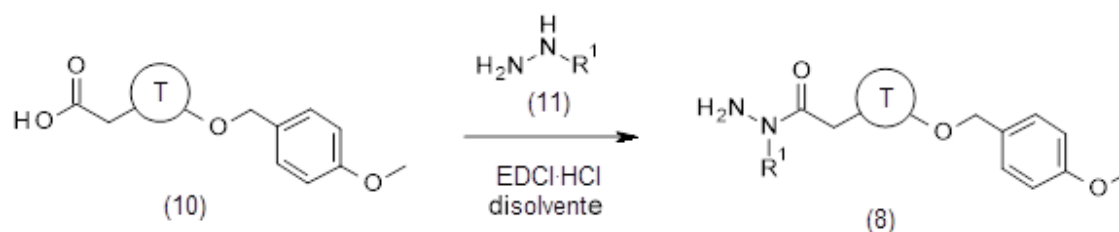
**Esquema de reacción 6**



5 Los compuestos de fórmula (7) pueden prepararse por condensación de compuestos (8) con  $\alpha$ -ceto ésteres (9) en presencia de un disolvente adecuado, a una temperatura entre 50 y 100 °C. Ejemplos de disolventes adecuados son metanol y etanol. Con referencia al esquema de reacción 6, muchos  $\alpha$ -ceto ésteres (9) están disponibles en el mercado. Ejemplos son piruvato de etilo y 3-metil-2-oxobutirato de etilo.

Los compuestos de fórmula (8) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmulas (10) y (11) como se muestra en el esquema de reacción 7.

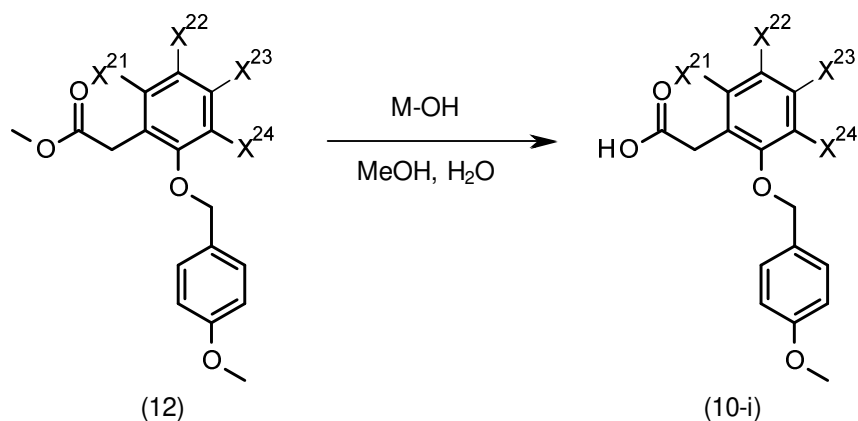
**Esquema de reacción 7**



10 Los compuestos de fórmula (8) pueden prepararse por reacción de compuestos de fórmula (10) y alquilhidrazinas (11) en presencia de clorhidrato de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida (EDCI-HCl) y un disolvente, a una temperatura entre 0 y 40 °C. Ejemplos de disolventes adecuados son diclorometano y *N,N*-dimetilformamida. Con referencia al esquema de reacción 7, muchas alquilhidrazinas (11) están disponibles en el mercado. Ejemplos son metilhidrazina y etilhidrazina.

15 Los compuestos de fórmula (10-i) son compuestos de fórmula (10) en que T es un anillo de fenilo sustituido de fórmula (Tp). Los compuestos (10-i) pueden prepararse a partir de compuestos (12) como se muestra en el esquema de reacción 8.

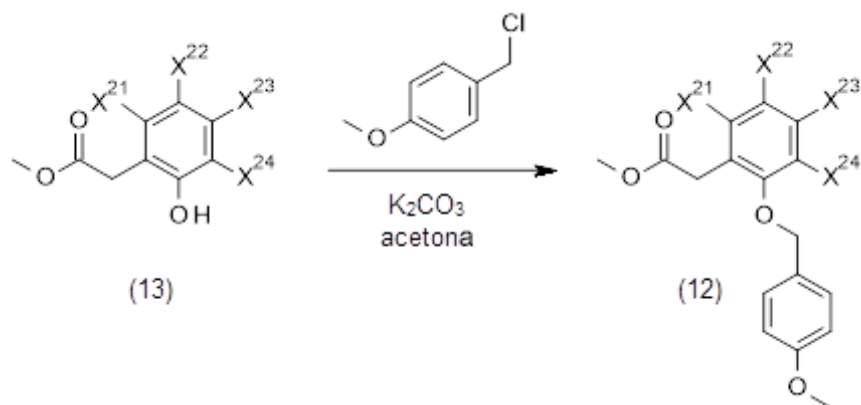
**Esquema de reacción 8**



20 Los compuestos de fórmula (10-i) pueden prepararse por hidrólisis de compuestos de fórmula (12) con un hidróxido de metal alcalino en una mezcla de metanol y agua a una temperatura entre 20 y 100 °C. Ejemplos de hidróxidos de metal alcalino adecuados son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Los compuestos de fórmula (12) pueden prepararse a partir de compuestos (13) como se muestra en el esquema de reacción 9.

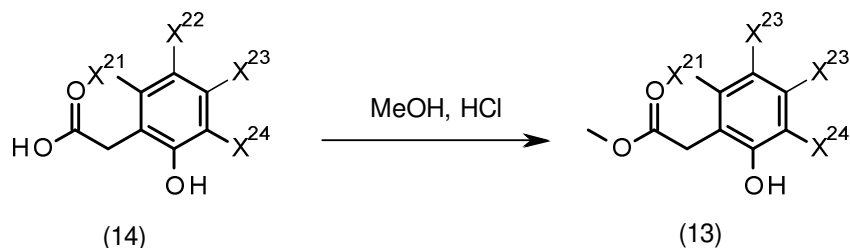
**Esquema de reacción 9**



Los compuestos de fórmula (12) pueden prepararse por alquilación de compuestos de fórmula (13) con cloruro de 4-metoxibencilo en presencia de carbonato de potasio en acetona a una temperatura entre 20 y 70 °C.

- 5 Los compuestos de fórmula (13) pueden prepararse a partir de compuestos (14) como se muestra en el esquema de reacción 10.

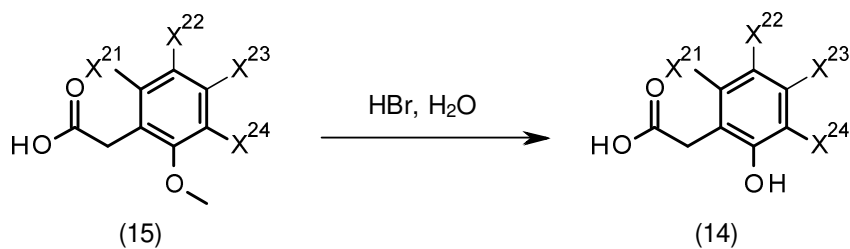
#### Esquema de reacción 10



Los compuestos de fórmula (13) pueden prepararse por esterificación de compuestos (14) con metanol en presencia de un ácido [tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico] a una temperatura entre 20 y 100 °C.

- 10 Con referencia al esquema de reacción 10, un ejemplo de compuestos (14) es ácido 2-(3,6-dicloro-2-hidroxifenil)acético, preparado de acuerdo con *Analytical Biochemistry*, **1966**, 16, 253. Otros compuestos (14) pueden sintetizarse de forma similar, de acuerdo con el esquema de reacción 11.

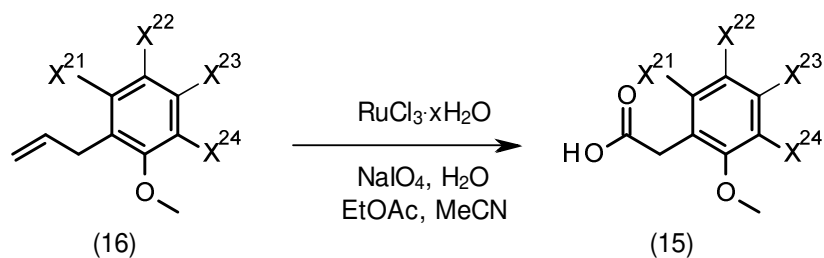
#### Esquema de reacción 11



- 15 Los compuestos de fórmula (14) pueden prepararse por tratamiento de compuestos (15) con ácido bromhídrico en agua a una temperatura entre 20 y 100 °C.

Los compuestos de fórmula (15) pueden prepararse a partir de compuestos (16) como se muestra en el esquema de reacción 12.

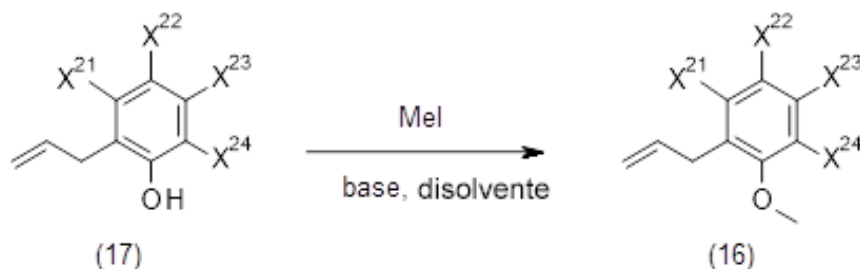
#### Esquema de reacción 12



Los compuestos de fórmula (15) pueden prepararse por tratamiento de compuestos (16) con tetróxido de rutenio, generado *in situ* a partir de tricloruro de rutenio hidratado y metaperiodato de sodio, en una mezcla de agua, acetato de etilo y acetonitrilo a una temperatura entre 0 y 40 °C.

- 5 Los compuestos de fórmula (16) pueden prepararse a partir de compuestos (17) como se muestra en el esquema de reacción 13.

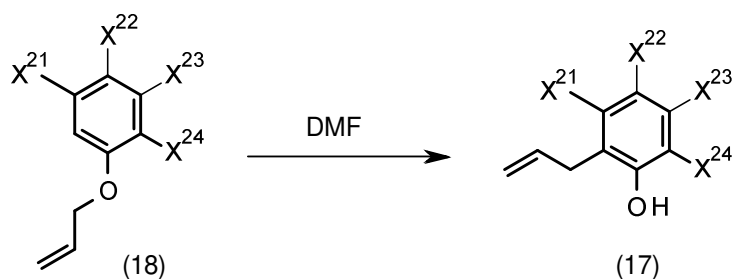
#### Esquema de reacción 13



- 10 Los compuestos de fórmula (16) pueden prepararse por tratamiento de compuestos (17) con yoduro de metilo en presencia de una base adecuada y disolvente a una temperatura entre 20 y 70 °C. Ejemplos de bases adecuadas son carbonato de potasio e hidróxido de sodio. Ejemplos de disolventes adecuados son acetona y *N,N*-dimetilformamida.

Los compuestos de fórmula (17) pueden prepararse como se muestra en el esquema de reacción 14.

#### Esquema de reacción 14

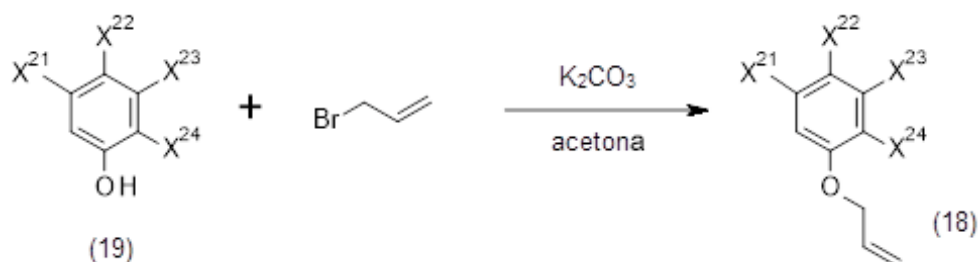


- 15 Los compuestos (17) pueden prepararse calentando compuestos (18) en presencia de *N,N*-dimetilformamida, a una temperatura entre 180 y 220 °C.

Con referencia al esquema de reacción 14, un ejemplo de compuestos (18) es 2-aliloxi-1,4-dicloro-benceno, preparado de acuerdo con *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1824. Otros compuestos (18) pueden sintetizarse de forma similar, de acuerdo con el esquema de reacción 15.

- 20 **Esquema de reacción 15**

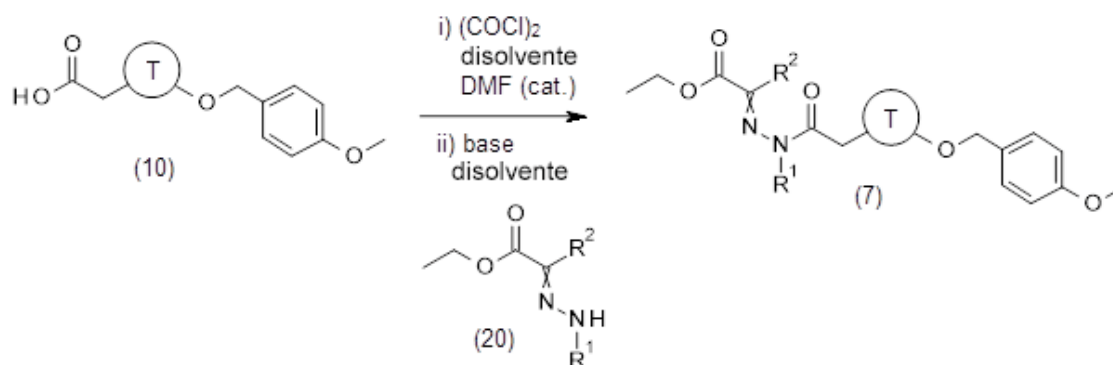




Los compuestos (18) pueden prepararse por tratamiento de compuestos (19) con bromuro de alilo en presencia de carbonato de potasio y acetona, a una temperatura entre 20 y 70 °C.

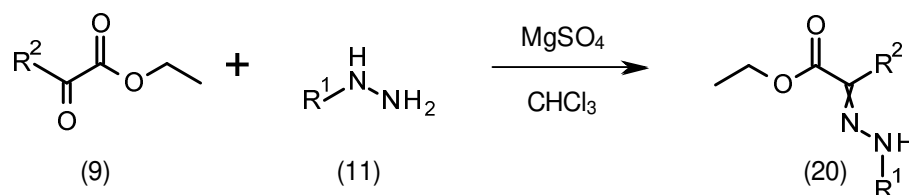
- 5 Con referencia al esquema de reacción 15, muchos compuestos de fenol (19) están disponibles en el mercado. Ejemplos son 2,5-diclorofenol y 2-cloro-5-fluorofenol.

#### Esquema de reacción 16

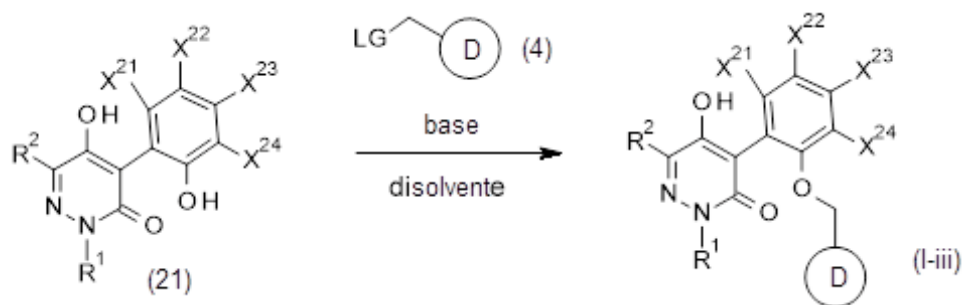


- 10 Los compuestos de fórmula (7) pueden prepararse por *N*-acilación de hidrazonas (20) con el derivado de cloruro de acilo de compuestos (10), en presencia de una base adecuada y disolvente, a una temperatura entre 0 y 25 °C. El cloruro de acilo se prepara por tratamiento de compuestos de fórmula (10) con cloruro de oxalilo en un disolvente adecuado, opcionalmente con inclusión de *N,N*-dimetilformamida como catalizador, a una temperatura entre 0 y 50 °C. Ejemplos de bases adecuadas son trietilamina y piridina. Ejemplos de disolventes adecuados son diclorometano y cloroformo. Los compuestos de fórmula (20) pueden prepararse a partir de alquilhidrazinas (11) y  $\alpha$ -ceto ésteres (9) como se muestra en el esquema de reacción 17.

#### 15 Esquema de reacción 17



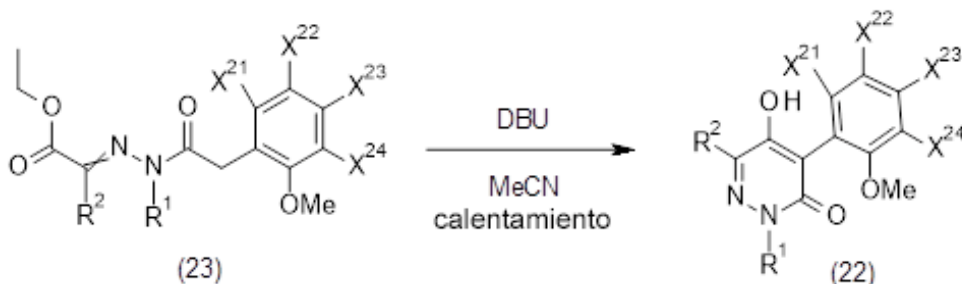
- 20 Los compuestos (20) pueden prepararse a partir de alquilhidrazinas (11) y  $\alpha$ -ceto ésteres (9) en presencia de MgSO<sub>4</sub> y cloroformo, a una temperatura entre 0 y 40 °C. Con referencia al esquema de reacción 17, muchas alquilhidrazinas (11) están disponibles en el mercado. Ejemplos son metilhidrazina y etilhidrazina. Con referencia al esquema de reacción 17, muchos  $\alpha$ -ceto ésteres (9) están disponibles en el mercado. Ejemplos son piruvato de etilo y 3-metil-2-oxobutirato de etilo.

**Esquema de reacción 18**

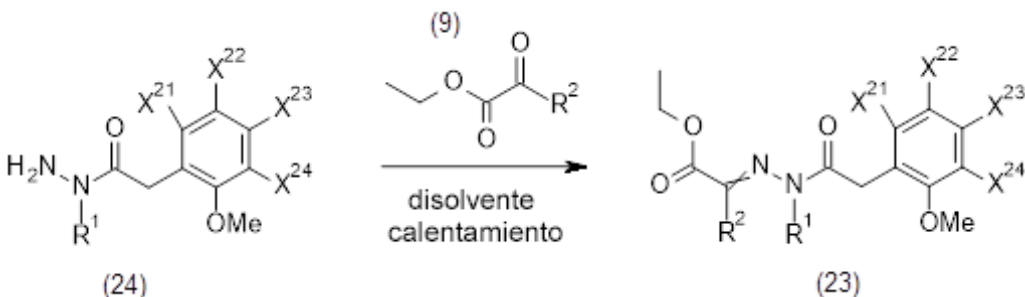
5 Los compuestos (I-iii) pueden prepararse por alquilación de compuestos de fórmula (21) con electrófilos (4) [en los que LG es un grupo saliente tal como un haluro (por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro) o un sulfonato (por ejemplo, mesilato o tosilato)] en presencia de una base adecuada y disolvente a una temperatura entre -50 y 70 °C. Ejemplos de bases adecuadas son hexametildisilazida de sodio, hexametildisilazida de potasio e hidruro de sodio. Ejemplos de disolventes adecuados son tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano y *N,N*-dimetilformamida. Muchos electrófilos (4), o sus sales, están disponibles en el mercado [tales como bromhidrato de 2-(bromometil)piridina y 2-cloro-5-clorometiltiazol]. Los compuestos de fórmula (21) se preparan de acuerdo con el esquema de reacción 19.

**Esquema de reacción 19**

10 Los compuestos de fórmula (21) pueden prepararse calentando compuestos (22) en ácido bromhídrico a reflujo. Los compuestos (22) se preparan de acuerdo con el esquema de reacción 20.

**Esquema de reacción 20**

15 Los compuestos de fórmula (22) pueden prepararse calentando hidrazonas de fórmula (23) con 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno [DBU] en acetonitrilo a una temperatura entre 50 °C y 150 °C. Las hidrazonas (23) se preparan de acuerdo con el esquema de reacción 21.

**Esquema de reacción 21**

Las hidrazonas de fórmula (23) pueden prepararse calentando compuestos de fórmula (24) con  $\alpha$ -ceto ésteres (9) en un disolvente [tal como metanol o etanol] a una temperatura entre 25 °C y 100 °C. Con referencia al esquema de reacción 21, muchos  $\alpha$ -ceto ésteres (9) están disponibles en el mercado. Ejemplos son piruvato de etilo y 3-metil-2-oxobutirato de etilo. Los compuestos de fórmula (24) se preparan de acuerdo con el esquema de reacción 22.

## 5 Esquema de reacción 22



Los compuestos de fórmula (24) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de fórmula (15) con alquilhidrazinas (11) en presencia de clorhidrato de EDC [clorhidrato de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N*-etilcarbodiimida, número CAS: 25952-53-8] en un disolvente [tal como diclorometano, tetrahidrofurano o acetonitrilo] a una temperatura entre 0 °C y 60 °C. Puede incluirse opcionalmente una base [tal como trietilamina o diisopropiletilamina]. Los compuestos de fórmula (15) se preparan de acuerdo con el esquema de reacción 12. Con referencia al esquema de reacción 22, muchas alquilhidrazinas (11) están disponibles en el mercado. Ejemplos son metilhidrazina y etilhidrazina.

Los expertos en la materia apreciarán que determinados intermedios descritos en este documento son novedosos y, por tanto, estos forman aspectos adicionales de la invención.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse como agentes herbicidas en forma inalterada, pero en general se formulan en composiciones de diversas formas usando adyuvantes de formulación, tales como vehículos, disolventes y sustancias tensioactivas. Las formulaciones pueden estar en diversas formas físicas, por ejemplo, en forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, miniesferas 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 o un disolvente orgánico miscible en agua como vehículo), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, del Manual sobre Desarrollo y Empleo de las Especificaciones de la FAO y la OMS para Plaguicidas, Naciones Unidas, quinta edición, segunda revisión (2010). Dichas formulaciones pueden usarse directamente o diluidas antes de su uso. Las diluciones pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones pueden prepararse, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con los adyuvantes de formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también pueden formularse con otros adyuvantes, tales como sólidos finamente divididos, aceites de vaselina, aceites de origen vegetal o animal, aceites modificados de origen vegetal o animal, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas o combinaciones de los mismos.

Los ingredientes activos también pueden estar contenidos en microcápsulas muy finas. Las microcápsulas contienen los ingredientes activos en un soporte poroso. Esto posibilita que los ingredientes activos se liberen al entorno en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Las microcápsulas habitualmente tienen un diámetro de 0,1 a 500 micrómetros. Contienen ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente un 25 a un 95 % en peso del peso de la cápsula. Los ingredientes 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 de encapsulación pueden comprender, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno, poliácridonitrilo, poliácridato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros que son conocidos por los expertos en la materia. Como alternativa, pueden formarse microcápsulas muy finas en que el ingrediente activo está contenido en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de sustancia de base, pero las microcápsulas no están en sí mismas encapsuladas.

Los adyuvantes de formulación que son adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención son conocidos por sí mismos. Como vehículos líquidos pueden usarse: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, anhídridos ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos de ácido acético, alcohol de diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, *N,N*-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, éter butílico de etilenglicol, éter metílico de etilenglicol,

5 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, metil isoamil cetona, metil isobutil cetona, 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, ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, p-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite de vaselina, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metílico de propilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de mayor peso molecular, tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-pirrolidona y similares.

10 Vehículos sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, diatomita, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita de calcio, cáscaras de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras de nuez molidas, lignina y sustancias similares.

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

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

35 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite de vaselina, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y derivados oleosos. La cantidad de aditivo oleoso en la composición de acuerdo con la invención es generalmente de un 0,01 a un 10 %, basada en la mezcla a aplicar. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir a un depósito de pulverización con la concentración deseada después de haber preparado una mezcla de pulverización. Los aditivos oleosos preferidos comprenden aceites de vaselina o un aceite de origen vegetal, por ejemplo, aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de vacuno. Los aditivos oleosos preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, especialmente los derivados metílicos de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico (laurato de metilo, palmitato de metilo y oleato de metilo, respectivamente). Muchos derivados oleosos son conocidos del Compendium of Herbicide Adjuvants, 10.<sup>a</sup> edición, Universidad del sur de Illinois, 2010.

45 Las composiciones herbicidas generalmente comprenden de un 0,1 a un 99 % en peso, especialmente de un 0,1 a un 95 % en peso, de compuestos de fórmula I, y de un 1 a un 99,9 % en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferiblemente de un 0 a un 25 % en peso de una sustancia tensioactiva. Las composiciones de la invención generalmente comprenden de un 0,1 a un 99 % en peso, especialmente de un 0,1 a un 95 % en peso, de compuestos de la presente invención, y de un 1 a un 99,9 % en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferiblemente de un 0 a un 25 % en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales se pueden formular preferiblemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

55 Las tasas de aplicación varían dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación, la planta de cultivo, la plaga a controlar, las condiciones climáticas predominantes, y otros factores regidos por el método de aplicación, el momento de la aplicación y el cultivo diana. Como directriz general, los compuestos pueden aplicarse a una tasa de 1 a 2000 l/ha, especialmente de 10 a 1000 l/ha.

## ES 2 760 546 T3

Formulaciones preferidas pueden tener las siguientes composiciones (% en peso):

### Concentrados emulsionables:

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

### Polvos:

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

### 10 Concentrados en suspensión:

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

### Polvos humectables:

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

### Gránulos:

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

Los siguientes ejemplos ilustran la invención adicionalmente pero sin limitarla:

#### **Polvos humectables**

	<b>a)</b>	<b>b)</b>	<b>c)</b>
ingredientes activos	25 %	50 %	75 %
lignosulfonato de sodio	5 %	5 %	-
laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6 %	10 %
éter fenólico de polietilenglicol (7-8 mol de óxido de etileno)	-	2 %	-
ácido silícico muy dispersado	5 %	10 %	10 %
caolín	62 %	27 %	-

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

#### **Polvos para el tratamiento de semillas en seco**

	<b>a)</b>	<b>b)</b>	<b>c)</b>
ingredientes activos	25 %	50 %	75 %
aceite de vaselina fluido	5 %	5 %	5 %
ácido silícico muy dispersado	5 %	5 %	-

## ES 2 760 546 T3

caolín	65 %	40 %	-
talco	-		20

La combinación se mezcla minuciosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele minuciosamente en un molino adecuado, produciendo polvos que pueden usarse directamente para el tratamiento de las semillas.

### Concentrado emulsionable

ingredientes activos	10 %
éter octilfenólico de polietilenglicol (4-5 mol de óxido de etileno)	3 %
dodecilbencenosulfonato de calcio	3 %
éter poliglicólico de aceite de ricino (35 mol de óxido de etileno)	4 %
ciclohexanona	30 %
mezcla de xilenos	50 %

Se pueden obtener emulsiones con cualquier dilución requerida, que se pueden usar para proteger plantas, a partir de este concentrado diluyendo con agua.

<b>Polvos</b>	<b>a)</b>	<b>b)</b>	<b>c)</b>
ingredientes activos	5 %	6 %	4 %
talco	95 %	-	-
caolín	-	94 %	-
relleno mineral	-	-	96 %

- 5 Se obtienen polvos listos para usar mezclando la combinación con el vehículo y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Dichos polvos también se pueden usar para revestimientos en seco de las semillas.

### Gránulos de extrusora

ingredientes activos	15 %
lignosulfonato de sodio	2 %
carboximetilcelulosa	1 %
caolín	82 %

La combinación se mezcla y se muele con los adyuvantes y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extruye y después se seca en una corriente de aire.

### Gránulos recubiertos

ingredientes activos	8 %
polietilenglicol (peso mol. 200)	3 %
caolín	89 %

- 10 La combinación finamente molida se aplica uniformemente, en una mezcladora, al caolín humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos que no generan polvo.

### Concentrado en suspensión

ingredientes activos	40 %
propilenglicol	10 %
éter nonilfenólico de polietilenglicol (15 mol de óxido de etileno)	6 %

lignosulfonato de sodio	10 %
carboximetilcelulosa	1 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75 % en agua)	1 %
agua	32 %

La combinación finamente molida se mezcla íntimamente con los adyuvantes, proporcionando un concentrado de suspensión a partir del que pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua. Usando dichas diluciones se pueden tratar y proteger contra la infestación por parte de microorganismos tanto plantas vivas como el material de propagación vegetal mediante pulverización, vertido o inmersión.

#### 5 Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

ingredientes activos	40 %
propilenglicol	5 %
copolímero de butanol OP/OE	2 %
triestirefenol con 10-20 moles de EO	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20 % en agua)	0,5 %
sal de calcio de pigmento monoazo	5 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75 % en agua)	0,2 %
agua	45,3 %

La combinación finamente molida se mezcla íntimamente con los adyuvantes, proporcionando un concentrado de suspensión a partir del que pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua. Usando dichas diluciones se pueden tratar y proteger contra la infestación por parte de microorganismos tanto plantas vivas como el material de propagación vegetal mediante pulverización, vertido o inmersión.

#### 10 Suspensión de cápsulas de liberación lenta

Se mezclan 28 partes de la combinación con 2 partes de un disolvente aromático y 7 partes de mezcla de diisocianato de tolueno/polimetileno-polifenilisocianato (8:1). Se emulsiona esta mezcla en una mezcla de 1,2 partes de poli(alcohol vinílico), 0,05 partes de un desespumante y 51,6 partes de agua, hasta que se consigue el tamaño de partícula deseado. Se añade a esta emulsión una mezcla de 2,8 partes de 1,6-diaminohexano en 5,3 partes de agua. Se agita la mezcla hasta que finaliza la reacción de polimerización. La suspensión de cápsulas obtenida se estabiliza añadiendo 0,25 partes de un espesante y 3 partes de un agente dispersante. La formulación de la suspensión de cápsulas contiene un 28 % de los ingredientes activos. El diámetro medio de las cápsulas es de 8-15 micrómetros. La formulación resultante se aplica a las semillas como una suspensión acuosa en un aparato adecuado para ese fin.

La composición de la presente puede comprender además al menos un plaguicida adicional. Por ejemplo, los compuestos de acuerdo con la invención también se pueden usar en combinación con otros herbicidas o reguladores del crecimiento de las plantas. En una realización preferida, el plaguicida adicional es un herbicida y/o un protector para herbicidas.

Por tanto, los compuestos de fórmula (I) pueden usarse en combinación con uno o más herbicidas distintos para proporcionar diversas mezclas herbicidas. Ejemplos específicos de dichas mezclas incluyen (en las que "I" representa un compuesto de fórmula (I)): - I + acetoclor; I + acifluorfén-sodio; I + aclonifén; I + alaclor; I + aloxidim; I + ametrina; I + amicarbazona; I + amidosulfurón; I + aminociclopiraclor; I + aminopirialid; I + amitrol; I + asulam; I + atrazina; I + bensulfurón-metilo; I + bentazona; I + biciclopirona; I + bifenox; I + bispiribac-sodio; I + bromacil; I + bromoxinil; I + butafenacil; I + cafenstrol; I + carfentrazona-etilo; I + clorimurón-etilo; I + clorotolurón; I + cinosulfurón; I + cletodim; I + clodinafop-propargilo; I + clomazona; I + clopiralid; I + cihalofop-butilo; I + 2,4-D (incluyendo la sal de colina y éster 2-etilhexílico del mismo); I + daimurón; I + desmedifam; I + dicamba (incluyendo las sales de aluminio, aminopropilo, bisaminopropilmetilo, colina, diglicolamina, dimetilamina, dimetilamonio, potasio y sodio del mismo); I + diclofop-metilo; I + difenzoquat; I + diflufenicán; I + diflufenzopir; I + dimetaclor; I + dimetenamid-P; I + dibromuro de diquat; I + diurón; I + esprocarb; I + etofumesato; I + fenoxaprop-P-etilo; I + fenquintotrina; I + flazasulfurón; I + florasulam; I + fluzifop-P-butilo; I + flucarbazona-sodio; I + flufenacet; I + flumetralín; I + flumetsulam; I + flumioxazina; I + flupirsulfurón-metilo-sodio; I + fluroxipir-metilo; I + flutiacet-metilo; I + fomesafén; I + foramsulfurón; I + glufosinato (incluyendo la sal de amonio del mismo); I + glifosato (incluyendo las sales de diamonio, isopropilamonio y potasio del mismo); I + halauxifén-metilo; I + halosulfurón-metilo; I + haloxifop-metilo; I + hexazinona; I + imazamox; I + imazapic; I + imazapir; I + imazaquin; I + imazetapir; I + indaziflam; I + yodosulfurón-metilo-sodio; I + iofensulfurón; I + iofensulfurón-sodio; I + ioxinil; I + ipfencarbazona; I + isoxabén; I + isoxaflutol; I + lactofén; I + linurón; I + mecoprop-P; I + mefenacet; I +

mesosulfurón; I + mesosulfurón-metilo; I + mesotriona; I + metamitrón; I + metobromurón; I + metolaclor; I + metoxurón; I + metribuzina; I + metsulfurón; I + molinato; I + napropamida; I + nicosulfurón; I + norflurazón; I + ortosulfamurón; I + oxadiargil; I + oxadiazón; I + oxifluorfén; I + dicloruro de paraquat; I + pendimetalina; I + penoxsulam; I + fenmedifam; I + picloram; I + picolinafén; I + pinoxadén; I + pretilaclor; I + primisulfurón-metilo; I + prodiamina; I + prometrin; I + propaclor; I + propanil; I + propaquizafop; I + profam; I + propizamida; I + prosulfocarb; I + prosulfurón; I + pirasulfotol; I + pirazolinato, I + pirazosulfurón-etilo; I + piribenzoxim; I + piridato; I + piriftalid; I + piritiobac-sodio; I + piroxasulfona; I + piroxsulam; I + quinclorac; I + quizalofop-P-etilo; I + rimsulfurón; I + saflufenacil; I + setoxidim; I + S-metolaclor; I + sulcotriona; I + sulfentrazona; I + tebutiurón; I + tefuriltriona; I + tembotriona; I + terbutilazina; I + terbutrin; I + tiencarbazona; I + tifensulfurón; I + tiafenacil; I + tolpiralato; I + topamezona; I + tralcoxidim; I + triafamona; I + triasulfurón; I + tribenurón-metilo; I + triclopir; I + trifloxisulfurón-sodio; I + trifludimoxazin y tritosulfurón.

Ejemplos especialmente preferidos de dichas mezclas incluyen: - I + ametrina; I + atrazina; I + biciclopirona; I + butafenacil; I + clorotolurón; I + clodinafop-propargilo; I + clomazona; I + 2,4-D (incluyendo la sal de colina y éster 2-etilhexílico del mismo); I + dicamba (incluyendo las sales de aluminio, aminopropilo, bis-aminopropilmetilo, colina, diglicolamina, dimetilamina, dimetilamonio, potasio y sodio del mismo); I + dimetaclor; I + dibromuro de diquat; I + fluazifop-P-butilo; I + flumetralín; I + fomesafén; I + glufosinato-amonio; I + glifosato (incluyendo las sales de diamonio, isopropilamonio y potasio del mismo); I + mesotriona; I + molinato; I + napropamida; I + nicosulfurón; I + dicloruro de paraquat; I + pinoxadén; I + pretilaclor; I + primisulfurón-metilo; I + prometrin; I + prosulfocarb; I + prosulfurón; I + piridato; I + piriftalid; I + pirazolinato, I + S-metolaclor; I + terbutilazina; I + terbutrin; I + tralcoxidim; I + triasulfurón y I + trifloxisulfurón-sodio.

Productos de mezcla de herbicidas preferidos para el control de malas hierbas en cereales (especialmente trigo y/o cebada) incluyen: - I + amidosulfurón; I + aminopirialid; I + bromoxinil; I + carfentrazona-etilo; I + clorotolurón; I + clodinafop-propargilo; I + clopiralid; I + 2,4-D (incluyendo la sal de colina y éster 2-etilhexílico del mismo); I + dicamba (incluyendo las sales de aluminio, aminopropilo, bis-aminopropilmetilo, colina, diglicolamina, dimetilamina, dimetilamonio, potasio y sodio del mismo); I + difenzoquat; I + diflufenicán; I + fenoxaprop-P-etilo; I + florasulam; I + flucarbazona-sodio; I + flufenacet; flupirsulfurón-metilo-sodio; I + fluroxipir-meptilo; I + halauxifén-metilo; I + yodosulfurón-metilo-sodio; I + iofensulfurón; I + iofensulfurón-sodio; I + mesosulfurón; I + mesosulfurón-metilo; I + metsulfurón; I + pendimetalina; I + pinoxadén; I + prosulfocarb; I + pirasulfotol; I + piroxasulfona; I + piroxsulam; I + topamezona; I + tralcoxidim; I + triasulfurón y I + tribenurón-metilo.

Productos de mezcla de herbicidas preferidos para el control de malas hierbas en maíz incluyen:- I + acetoclor; I + alaclor; I + atrazina; I + biciclopirona; I + 2,4-D (incluyendo la sal de colina y éster 2-etilhexílico del mismo); I + dicamba (incluyendo las sales de aluminio, aminopropilo, bis-aminopropilmetilo, colina, diglicolamina, dimetilamina, dimetilamonio, potasio y sodio del mismo); I + diflufenzopir; I + dimetenamid-P; I + flumioxazina; I + flutiacet-metilo; I + foramsulfurón; I + glufosinato (incluyendo la sal de amonio del mismo); I + glifosato (incluyendo las sales de diamonio, isopropilamonio y potasio del mismo); I + isoxaflutol; I + mesotriona; I + nicosulfurón; I + primisulfurón-metilo; I + prosulfurón; I + piroxasulfona; I + rimsulfurón; I + S-metolaclor, I + terbutilazina; I + tembotriona; I + tiencarbazona y I + tifensulfurón.

Productos de mezcla de herbicidas preferidos para el control de malas hierbas en arroz incluyen: - I + 2,4-D; I + 2,4-D sal de colina; I + 2,4-D-2-éster etilhexílico; I + bensulfurón-metilo; I + bispiribac-sodio; I + cafenstrol; I + cinosulfurón; I + clomazona; I + cihalofop-butilo; I + daimurón; I + dicamba (incluyendo las sales de aluminio, aminopropilo, bis-aminopropilmetilo, colina, diglicolamina, dimetilamina, dimetilamonio, potasio y sodio del mismo); I + esprocarb; I + fenoxaprop-P-etilo; I + florasulam; I + halauxifén-metilo; I + halosulfurón-metilo; I + iofensulfurón; I + ipfencarbazona; I + mefenacet; I + mesotriona; I + metsulfurón; I + molinato; I + ortosulfamurón; I + oxadiargil; I + oxadiazón; I + pendimetalina; I + penoxsulam; I + pretilaclor; I + pirazolinato, I + pirazosulfurón-etilo; I + piribenzoxim; I + piriftalid; I + quinclorac; I + tefuriltriona; I + triafamona y I + triasulfurón.

Mezclas de herbicidas preferidas para el control de malas hierbas en soja incluyen: - I + acifluorfén-sodio; I + ametrina; I + atrazina; I + bentazona; I + biciclopirona; I + bromoxinil; I + carfentrazona-etilo; I + clorimurón-etilo; I + cletodim; I + clomazona; I + 2,4-D (incluyendo la sal de colina y éster 2-etilhexílico del mismo); I + dicamba (incluyendo las sales de aluminio, aminopropilo, bis-aminopropilmetilo, colina, diglicolamina, dimetilamina, dimetilamonio, potasio y sodio del mismo); I + dibromuro de diquat; I + diurón; I + fenoxaprop-P-etilo; I + fluazifop-P-butilo; I + flufenacet; I + flumioxazina; I + fomesafén; I + glufosinato (incluyendo la sal de amonio del mismo); I + glifosato (incluyendo las sales de diamonio, isopropilamonio y potasio del mismo); I + imazetapir; I + lactofén; I + mesotriona; I + metolaclor; I + metribuzina; I + nicosulfurón; I + oxifluorfén; I + dicloruro de paraquat; I + pendimetalina; I + piroxasulfona; I + quizalofop-P-etilo; I + saflufenacil; I + setoxidim; I + S-metolaclor y I + sulfentrazona.

Los miembros de mezcla del compuesto de fórmula (I) también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en *The Pesticide Manual*, decimocuarta edición, Consejo Británico para la Protección de Cultivos, 2006.

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



El cociente de mezcla del compuesto de fórmula (I) respecto al miembro de mezcla es preferiblemente de 1: 100 a 1000:1.

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

5 Los compuestos de fórmula (I) de la presente invención también pueden combinarse con protectores para herbicidas. Combinaciones preferidas (en las que "I" representa un compuesto de fórmula (I)) incluyen: - I + benoxacor, I + cloquintocet-mexilo; I + ciprosulfamida; I + diclormid; I + fenclorazol-etilo; I + fenclorim; I + fluxofenim; I+ furilazol I + isoxadifén-etilo; I + mefenpir-dietilo; I + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida y I + oxabetrinil.

10 Particularmente se prefieren mezclas de un compuesto de fórmula I con ciprosulfamida, isoxadifeno-etilo, cloquintocet-mexilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metil-aminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

15 Los protectores del compuesto de fórmula (I) también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en *The Pesticide Manual*, 14.<sup>a</sup> edición (BCPC), 2006. 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.

Preferiblemente, el cociente de mezcla del compuesto de fórmula (I) respecto al protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

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

25 Los compuestos de fórmula (I) de esta invención son útiles como herbicidas. La presente invención, por lo tanto, comprende además un método para controlar plantas indeseadas, que comprende aplicar a dichas plantas o a un emplazamiento que las comprende, una cantidad eficaz de un compuesto de la invención o una composición herbicida que contiene dicho compuesto. "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.

30 Las tasas de aplicación de los compuestos de fórmula (I) pueden variar dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (antes o después de la germinación; riego superficial de las semillas; aplicación al surco de las semillas; aplicación a tierra no labrada, etc.), la planta de cultivo, la mala hierba o malas hierbas a controlar, las condiciones climáticas predominantes y otros factores regidos por el método de aplicación, el momento de la aplicación y el cultivo diana. Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se aplican generalmente a una tasa de 10 a 2000 g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.

35 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.

40 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.

45 Debe entenderse que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, 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 modificado para que sean tolerantes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes al glifosato y al glufosinato disponibles en el mercado con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®. En un aspecto particularmente preferido, la planta de cultivo se ha genomanipulado para que sobreexpresara la homogentisato solanesiltransferasa como se muestra en, por ejemplo, el documento  
50 WO 2010/029311.

También debe entenderse que los cultivos son aquellos que se han modificado para que sean resistentes a insectos nocivos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, el maíz Bt (resistente al barrenador 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 producida de  
55 manera natural por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas que pueden

5 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 por 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.

10 También debe entenderse que los cultivos incluyen aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética y que contienen los denominados rasgos productivos (por ejemplo, estabilidad mejorada en almacenamiento, mayor valor nutritivo y mejor sabor).

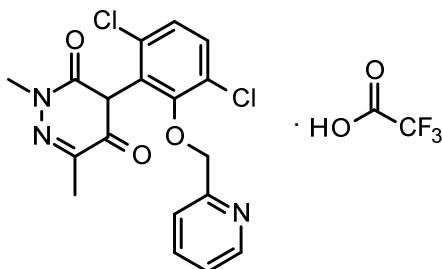
Otras plantas útiles incluyen pasto, por ejemplo, en campos de golf, praderas, parques y arcones, o que se cultivan comercialmente para obtener césped, y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

15 Los compuestos de fórmula I y composiciones de la invención típicamente pueden usarse para controlar una amplia diversidad de especies de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas. Ejemplos de especies monocotiledóneas que típicamente pueden controlarse incluyen *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Brachiaria plantaginea*, *Bromus tectorum*, *Cyperus esculentus*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium perenne*, *Lolium multiflorum*, *Panicum miliaceum*, *Poa annua*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi* y *Sorghum bicolor*. Ejemplos de especies dicotiledóneas que pueden controlarse incluyen *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Euphorbia heterophylla*, *Galium aparine*, *Ipomoea hederacea*, *Kochia scoparia*, *Polygonum convolvulus*, *Sida spinosa*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum*, *Stellaria media*, *Veronica persica* y *Xanthium strumarium*. Las malas hierbas también pueden incluir plantas que pueden considerarse 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.

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

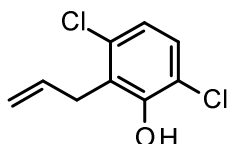
## EJEMPLOS DE PREPARACIÓN

### Ejemplo 1 Preparación de 4-[3,6-dicloro-2-(2-piridilmetoxi)fenil]-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona, sal del ácido trifluoroacético



#### 30 1.1 2-Alil-3,6-dicloro-fenol

Una mezcla de 2-aliloxi-1,4-dicloro-benceno (1,0 g, 4,9 mmol, 1,0 equiv.) y *N,N*-dimetilformamida (0,1 ml) se calentó a una temperatura externa de 220 °C durante 1 hora. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se concentró al vacío para proporcionar 2-alil-3,6-dicloro-fenol como un aceite pardo (0,99 g, 99 %).

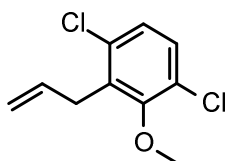


35 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>: 7,18-7,08 (1H, m) 6,95-6,85 (1H, m) 6,02-5,84 (1H, m) 5,71 (1H, s) 5,14-4,99 (2H, m) 3,59 (2H, dt).

#### 1.2 2-Alil-1,4-dicloro-3-metoxi-benceno

40 Se añadió yodometano (12,9 ml, 207 mmol) a una suspensión de 2-alil-3,6-dicloro-fenol (40,0 g, 197 mmol) y carbonato de potasio (30,2 g, 217 mmol) en acetona (490 ml) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla se filtró y el filtrado se concentró al vacío. El residuo se disolvió en una mezcla de éter dietílico (150 ml) y agua (150 ml), después se separó. Los extractos orgánicos se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se pasaron a través de una fritada

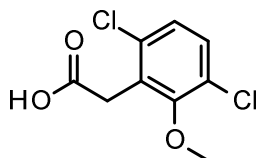
hidrófoba y se concentraron al vacío para proporcionar 2-alil-1,4-dicloro-3-metoxi-benceno (38,0 g, 89 %) como un aceite naranja.



$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7,23-7,17 (m, 1H), 7,14-7,07 (m, 1H), 6,03-5,90 (m, 1H), 5,12-4,96 (m, 2H), 3,86 (s, 3H), 3,58 (td, 2H).

### 5 1.3 Ácido 2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)acético

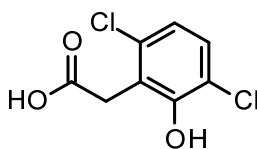
Se añadió cloruro de rutenio (III) hidratado (0,355 g, 1,71 mmol) a una solución de 2-alil-1,4-dicloro-3-metoxi-benceno (18,6 g, 85,7 mmol) en una mezcla de agua (250 ml), acetonitrilo (170 ml) y acetato de etilo (170 ml). Se añadió en partes metaperyodato de sodio (91,8 g, 428 mmol) durante un periodo de 30 minutos. La mezcla se agitó durante 10 minutos, después se enfrió hasta 5 °C. La mezcla se inactivó mediante la adición de una solución acuosa de metabisulfito de sodio (0,65 g/g) durante 2 horas. La mezcla se diluyó con salmuera (200 ml), después se separó. La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (3 x 200 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtraron y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar ácido 2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)acético (11,9 g, 59 %) como un sólido blanco.



$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7,28 (d, 1H), 7,14 (d, 1H), 3,93 (s, 2H), 3,88 (s, 3H).

### 15 1.4 Ácido 2-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)acético

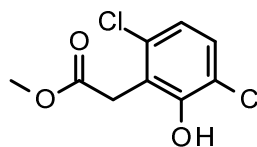
Se añadió ácido 2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)acético (11,8 g, 50,2 mmol) a ácido bromhídrico (solución acuosa al 48 %) (100 ml, 887 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante 9 horas. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. La mezcla se filtró y el filtrado se disolvió en una mezcla 1:1 de diclorometano y acetato de etilo (200 ml). La mezcla se secó sobre  $\text{MgSO}_4$ , se pasó a través de una frita hidrófoba y se concentró al vacío para proporcionar ácido 2-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)acético (10,2 g, 92 %) como un sólido amarillo.



$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 12,45 (s a, 1H), 9,91 (s a, 1H), 7,31 (d, 1H), 6,97 (d, 1H), 3,72 (s, 2H).

### 1.5 2-(3,6-Dicloro-2-hidroxi-fenil)acetato de metilo

Se añadió ácido sulfúrico (4,5 ml) a una solución de ácido 2-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)acético (10,1 g, 45,7 mmol) en metanol (45 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se diluyó con agua (100 ml). La mezcla se extrajo con diclorometano (3 x 100 ml) y los extractos orgánicos combinados se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ , se pasaron a través de una frita hidrófoba y se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar 2-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)acetato de metilo (10,6 g, 99 %) como un sólido blanco.

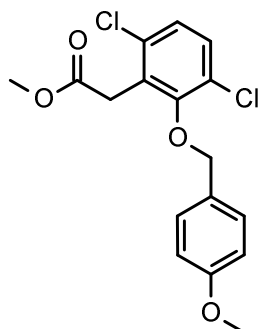


$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7,22 (d, 1H), 6,96 (d, 1H), 6,13 (s a, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,74 (s, 3H).

### 1.6 2-[3,6-Dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acetato de metilo

Se añadió 1-(clorometil)-4-metoxi-benceno (13,6 ml, 101 mmol) a una suspensión de 2-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)acetato de metilo (21,5 g, 91,5 mmol) y carbonato de potasio (14,0 g, 101 mmol) en acetona (230 ml). La mezcla

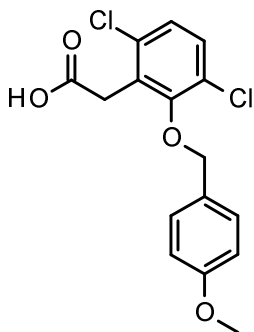
se agitó a temperatura ambiente durante 72 horas. La mezcla se filtró y el filtrado se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar 2-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acetato de metilo (22,5 g, 69 %) como un sólido amarillo.



5  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7,42-7,34 (m, 2H), 7,31 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 6,97-6,89 (m, 2H), 4,95 (s, 2H), 3,84 (s, 3H), 3,81 (s, 2H), 3,70 (s, 3H).

### 1.7 Ácido 2-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acético

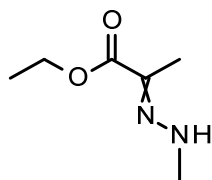
Una solución de hidróxido de sodio (12,7 g, 317 mmol) en agua (127 ml) se añadió a una solución de 2-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acetato de metilo (22,5 g, 63,3 mmol) en metanol (127 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se concentró al vacío. El residuo se diluyó con agua (100 ml) y la mezcla se acidificó hasta pH 1 mediante la adición de ácido clorhídrico (180 ml, 2,0 M) provocando la formación de un precipitado. La mezcla se filtró y el filtrado se disolvió en diclorometano (150 ml). La mezcla se secó sobre  $\text{MgSO}_4$ , se pasó a través de una frita hidrófoba y se concentró al vacío. El producto en bruto se recrystalizó en diclorometano - isohexano para proporcionar ácido 2-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acético (15,0 g, 69 %) como un sólido beis.



15  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7,40-7,34 (m, 2H), 7,32 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 6,95-6,86 (m, 2H), 4,96 (s, 2H), 3,83 (s, 2H), 3,82 (s, 3H).

### 1.8 (2E/Z)-2-(Metilhidrazono)propanoato de etilo

Una solución de metilhidrazina (5,00 g, 109 mmol) en cloroformo (20 ml) se añadió a una suspensión de 2-oxopropanoato de etilo (12,9 g, 111 mmol) y  $\text{MgSO}_4$  (13,3 g, 111 mmol) en cloroformo (60 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 16 horas más. La reacción se filtró y el filtrado se concentró al vacío para proporcionar etil-2-(metilhidrazono)propanoato (15,1 g, 96 %) como un aceite amarillo, como una mezcla de isómeros E/Z.

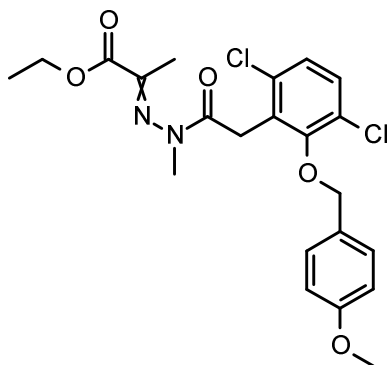


25 Datos de RMN de  $^1\text{H}$  para isómero principal: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 5,58 (s a, 1H), 4,30 (c, 2H), 3,24 (s, 3H), 1,92 (s, 3H), 1,34 (t, 3H).

### 1.9 2-[[2-[3,6-Dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acetil]-metil-hidrazono]propanoato de etilo

Se añadió gota a gota cloruro de oxalilo (0,15 ml, 1,8 mmol) a una solución de ácido 2-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acético (0,50 g, 1,5 mmol) en una mezcla de diclorometano (7,3 ml) y *N,N*-dimetilformamida (0,1 ml). La mezcla se agitó durante 30 minutos hasta que la efervescencia cesó. La mezcla se concentró al vacío y

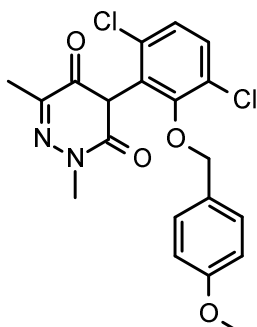
5 el residuo se disolvió en diclorometano (5,0 ml), después se añadió a una solución de (2*E/Z*)-2-(metilhidrazono)propanoato de etilo (0,21 g, 1,5 mmol) y piridina (0,40 ml, 3,2 mmol) en diclorometano (7,4 ml) a 0 °C. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente, después se agitó durante 16 horas. La mezcla se lavó con una solución acuosa de HCl (20 ml, 2,0 M) y una solución saturada acuosa de NaHCO<sub>3</sub> (20 ml). Los extractos orgánicos se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se pasaron a través de una frita hidrófoba y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar (2*E/Z*)-2-[[2-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acetil]-metil-hidrazono]propanoato de etilo (0,12 g, 17 %) como un aceite naranja.



<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>: 7,41-7,34 (m, 2H), 7,31-7,27 (m, 1H), 7,15 (d, 1H), 6,88 (d, 2H), 4,94 (s, 2H), 4,33 (c, 2H), 4,19 (s, 2H), 3,82 (s, 3H), 3,35 (s, 3H), 2,26 (s, 3H), 1,36 (t, 3H).

#### 10 1.10 4-[3,6-Dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona

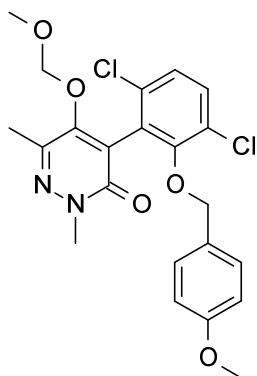
15 Se añadió 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno [DBU] (0,27 ml, 1,6 mmol) a una solución de (2*E/Z*)-2-[[2-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]acetil]-metil-hidrazono]propanoato de etilo (0,30 g, 0,64 mmol) en acetonitrilo (3,0 ml) en un vial de microondas. La mezcla se calentó a 125 °C durante 45 minutos, después se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla se diluyó con acetato de etilo (10 ml), después se lavó con ácido clorhídrico (10 ml, 2,0 M). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se pasaron a través de una frita hidrófoba y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar 4-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]-5-hidroxi-2,6-dimetil-piridazin-3-ona (0,14 g, 53 %) como una espuma blanca.



<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>: 7,44 (d, 1H), 7,26 (d, 1H), 7,10-7,03 (m, 2H), 6,82-6,76 (m, 2H), 6,02 (s a, 1H), 5,03 (d, 1H), 4,66 (d, 1H), 3,80 (s, 3H), 3,72 (s, 3H), 2,25 (s, 3H).

#### 20 1.11 4-[3,6-Dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]-5-(metoximatoxi)-2,6-dimetil-piridazin-3-ona

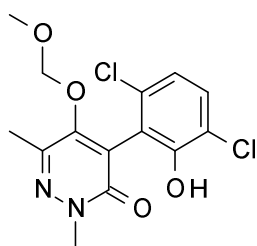
25 Se añadió hidruro de sodio (0,076 g, 1,9 mmol) a una solución de 4-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]-5-hidroxi-2,6-dimetil-piridazin-3-ona (0,40 g, 0,95 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (4,8 ml) a 0 °C y la mezcla se agitó durante 10 minutos. Se añadió éter clorometil metílico (0,15 g, 1,9 mmol) y la mezcla se dejó calentar hasta temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 30 minutos, después se diluyó con acetato de etilo (10 ml) y agua (10 ml), después se separó. Los extractos orgánicos se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se pasaron a través de una frita hidrófoba y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar 4-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]-5-(metoximatoxi)-2,6-dimetil-piridazin-3-ona (0,37 g, 83 %) como un aceite incoloro.



$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7,42 (d, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,10 (d, 2H), 6,81 (d, 2H), 5,07 (d, 1H), 4,73-4,70 (m, 1H), 4,69-4,67 (m, 1H), 4,65 (d, 1H), 3,80 (s, 3H), 3,71 (s, 3H), 3,29 (s, 3H), 2,30 (s, 3H).

### 1.12 4-(3,6-Dicloro-2-hidroxi-fenil)-5-(metoximatoksi)-2,6-dimetil-piridazin-3-ona

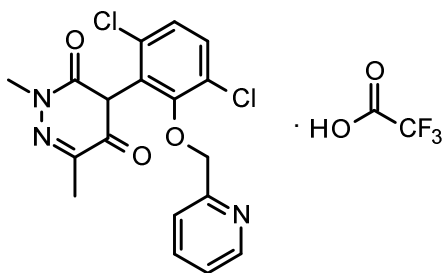
5 Se añadió 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona [DDQ] (0,11 g, 0,50 mmol) a una solución de 4-[3,6-dicloro-2-[(4-metoxifenil)metoxi]fenil]-5-(metoximatoksi)-2,6-dimetil-piridazin-3-ona (0,11 g, 0,24 mmol) en diclorometano (1,2 ml). La mezcla se agitó durante 24 horas. La mezcla se inactivó mediante la adición de agua (10 ml), después se separó. La capa acuosa se extrajo con diclorometano (2 x 10 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtraron y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar 4-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)-5-(metoximatoksi)-2,6-dimetil-piridazin-3-ona (0,055 g, 67 %) como un sólido rojo.



$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7,35 (d, 1H), 7,03 (d, 1H), 4,72 (d, 1H), 4,62 (d, 1H), 3,81 (s, 3H), 3,34 (s, 3H), 2,40 (s, 3H).

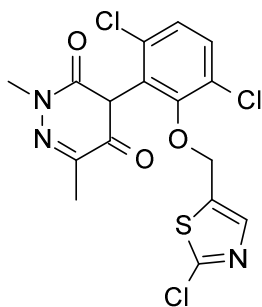
### 1.13 4-[3,6-Dicloro-2-(2-piridilmetoxi)fenil]-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona, sal del ácido trifluoroacético (compuesto 1.01 como se define en la tabla 1)

15 Se añadió carbonato de potasio (0,044 g, 0,32 mmol) a una solución de 4-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)-5-(metoximatoksi)-2,6-dimetil-piridazin-3-ona (0,050 g, 0,14 mmol) y bromhidrato de 2-(bromometil)piridina (0,073 g, 0,29 mmol) en acetona (2,0 ml) y la mezcla se calentó a 60 °C durante 4 horas. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, después se filtró y el filtrado se concentró al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar un aceite naranja (0,012 g). El material se disolvió en metanol (0,14 ml) y se añadió una solución acuosa de HCl (2,0 M, 0,041 ml, 0,083 mmol). La mezcla se agitó durante una noche, después se concentró al vacío. El material en bruto se purificó por HPLC preparativa (eluyendo con TFA al 0,1 % en  $\text{H}_2\text{O}$ -MeCN) para proporcionar trifluoroacetato de 4-[3,6-dicloro-2-(2-piridilmetoxi)fenil]-5-hidroxi-2,6-dimetil-piridazin-3-ona (0,0046 g, 6 %) como un aceite incoloro.



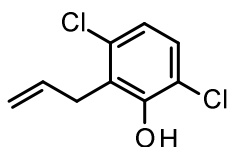
25  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz, metanol-*d*<sub>4</sub>):  $\delta_{\text{H}}$ : 8,65 (dd, 1H), 8,33 (dt, 1H), 7,84-7,73 (m, 2H), 7,58 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 5,37-5,29 (m, 1H), 5,26-5,16 (m, 1H), 3,55 (s, 3H), 2,25 (s, 3H).

**Ejemplo 2 Preparación de 4-[3,6-dicloro-2-[(2-clorotiazol-5-il)metoxi]fenil]-2,6-dimetilpiridazina-3,5-diona**



**2.1 2-Alil-3,6-dicloro-fenol**

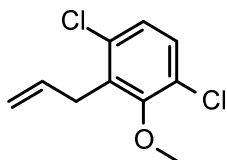
5 Una mezcla de 2-aliloxi-1,4-dicloro-benceno (1,0 g, 4,9 mmol, 1,0 equiv.) y *N,N*-dimetilformamida (0,1 ml) se calentó a una temperatura externa de 220 °C durante 1 hora. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se concentró al vacío para proporcionar 2-alil-3,6-dicloro-fenol como un aceite pardo (0,99 g, 99 %).



<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>: 7,18-7,08 (1H, m) 6,95-6,85 (1H, m) 6,02-5,84 (1H, m) 5,71 (1H, s) 5,14-4,99 (2H, m) 3,59 (2H, dt).

**2.2 2-Alil-1,4-dicloro-3-metoxi-benceno**

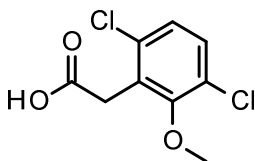
10 Se añadió yodometano (12,9 ml, 207 mmol) a una suspensión de 2-alil-3,6-dicloro-fenol (40,0 g, 197 mmol) y carbonato de potasio (30,2 g, 217 mmol) en acetona (490 ml) y la mezcla se agitó a 25 °C durante 24 horas. La mezcla se filtró y el filtrado se concentró al vacío. El residuo se disolvió en una mezcla de éter dietílico (150 ml) y agua (150 ml), después se separó. Los extractos orgánicos se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se pasaron a través de una frita hidrófoba y se concentraron al vacío para proporcionar 2-alil-1,4-dicloro-3-metoxi-benceno (38,0 g, 89 %) como un aceite naranja.



15 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>: 7,23-7,17 (m, 1H), 7,14-7,07 (m, 1H), 6,03-5,90 (m, 1H), 5,12-4,96 (m, 2H), 3,86 (s, 3H), 3,58 (td, 2H).

**2.3 Ácido 2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)acético**

20 Se añadió cloruro de rutenio (III) hidratado (0,355 g, 1,71 mmol) a una solución de 2-alil-1,4-dicloro-3-metoxi-benceno (18,6 g, 85,7 mmol) en una mezcla de agua (250 ml), acetonitrilo (170 ml) y acetato de etilo (170 ml). Se añadió en partes metaperyodato de sodio (91,8 g, 428 mmol) durante un periodo de 30 minutos. La mezcla se agitó durante 10 minutos, después se enfrió hasta 5 °C. La mezcla se inactivó mediante la adición de una solución acuosa de metabisulfito de sodio (65 % en peso) durante 2 horas. La mezcla se diluyó con salmuera (200 ml), después se separó. La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (3 x 200 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtraron y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar ácido 2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)acético (11,9 g, 59 %) como un sólido blanco.

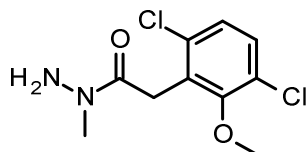


25 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>: 7,28 (d, 1H), 7,14 (d, 1H), 3,93 (s, 2H), 3,88 (s, 3H).

**2.4 2-(3,6-Dicloro-2-metoxi-fenil)-N-metil-acetohidrazida**

30 Se añadió clorhidrato de EDC [clorhidrato de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N*-etilcarbodiimida, número CAS: 25952-53-8] (0,98 g, 5,1 mmol) a una solución de ácido 2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)acético (1,0 g, 4,3 mmol) en diclorometano (21 ml). La mezcla se agitó durante 20 min y se añadió metilhidrazina (0,20 g, 0,22 ml, 4,3 mmol). La reacción se agitó durante 21 h.

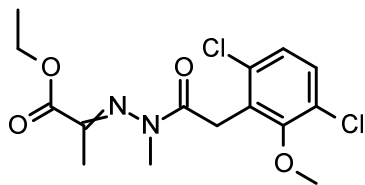
La mezcla se concentró al vacío y el producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida. La hidrazida deseada 2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)-N-metil-acetohidrazida (0,667 g, 60 %) se obtuvo como un aceite incoloro que solidificó después de un periodo de reposo.



5  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 7,26-7,19 (m, 1H), 7,17-7,06 (m, 1H), 4,52 (s a, 1H), 4,26-3,89 (m, 3H), 3,86 (s, 3H), 3,24 (s, 1H), 3,29-3,19 (m, 2H).

## 2.5 2-[[2-(3,6-Dicloro-2-metoxi-fenil)acetil]-metil-hidrazono]propanoato de etilo

10 Se añadió piruvato de etilo (0,29 g, 0,28 ml, 2,5 mmol) a una solución de 2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)-N-metil-acetohidrazida (0,65 g, 2,5 mmol) en etanol (12 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante 2 h. La mezcla se concentró al vacío para dar 2-[[2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)acetil]-metil-hidrazono]propanoato de etilo (0,866 g, 97 %) como un aceite incoloro.

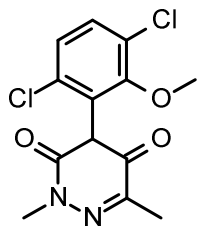


$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 7,27-7,21 (m, 1H), 7,12 (d, J = 8,7, 1H), 4,33 (c, J = 7,1, 2H), 4,20 (s, 2H), 3,84 (s, 3H), 3,42 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 1,37 (t, J = 7,2, 3H).

## 2.6 4-(3,6-Dicloro-2-metoxi-fenil)-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona

15 Se añadió 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno [DBU] (0,90 g, 0,89 ml, 5,9 mmol) a una solución de 2-[[2-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)acetil]-metil-hidrazono]propanoato de etilo (0,85 g, 2,4 mmol) en acetonitrilo (12 ml). La mezcla se calentó por radiación microondas a 125 °C durante 45 min, después se enfrió hasta temperatura ambiente.

20 La mezcla se diluyó con acetato de etilo (30 ml), después se lavó con ácido clorhídrico diluido (20 ml, 2,0 M). Los extractos orgánicos se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtraron y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar 4-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona (0,317 g, 43 %) como un sólido amarillo.

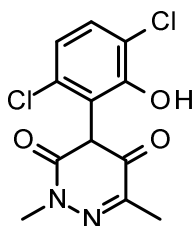


$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 10,70 (s a, 1H), 7,56 (d, J = 8,7, 1H), 7,36 (d, J = 8,7, 1H), 3,60 (s, 3H), 3,58 (s, 3H), 2,24 (s, 3H).

## 2.7 4-(3,6-Dicloro-2-hidroxi-fenil)-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona

25 Se añadió ácido bromhídrico (solución acuosa al 48 %) (0,94 g, 0,63 ml, 5,6 mmol) a 4-(3,6-dicloro-2-metoxi-fenil)-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona (0,10 g, 0,32 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante 4 h. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, después se extrajo con acetato de etilo (3 x 10 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtraron y se concentraron al vacío para proporcionar 4-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona (64 mg, 67 %) como una espuma naranja.

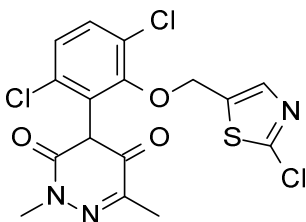




<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> (ppm): 10,49 (s a, 1H), 9,52 (s a, 1H), 7,40 (d, J = 8,7, 1H), 7,00 (d, J = 8,6, 1H), 3,56 (s, 3H), 2,21 (s, 3H).

**2.8 4-[3,6-Dicloro-2-[(2-clorotiazol-5-il)metoxi]fenil]-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona (compuesto 1.19 como se define en la tabla 1)**

- 5 Se suspendió hidruro de sodio (al 60 % en aceite mineral) (0,11 g, 2,8 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (6,6 ml) en atmósfera de N<sub>2</sub>. Se añadió una solución de 4-(3,6-dicloro-2-hidroxi-fenil)-2,6-dimetil-piridazina-3,5-diona (0,40 g, 1,3 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (6,6 ml) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 5 min, produciendo una solución amarilla. Se añadió una solución de 2-cloro-5-(clorometil)tiazol (0,25 g, 1,5 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (1,0 ml) y la mezcla se agitó durante 3 h, provocando la formación de un precipitado. La mezcla se vertió en una mezcla de agua (10 ml) y hielo (10 g), después se acidificó hasta pH 1 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido (10 ml, 2,0 M). La mezcla se extrajo con acetato de etilo (3 x 10 ml), los extractos orgánicos combinados se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se pasaron a través de una frita hidrófoba y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó parcialmente por cromatografía en columna ultrarrápida para proporcionar una espuma blanca. La purificación adicional por HPLC preparativa dio el producto 4-[3,6-dicloro-2-[(2-clorotiazol-5-il)metoxi]fenil]-5-hidroxi-2,6-dimetil-piridazin-3-ona (242 mg, 42 %) como un sólido blanco.

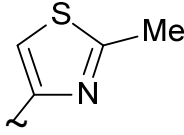
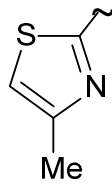
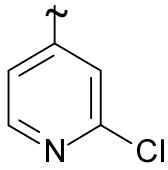
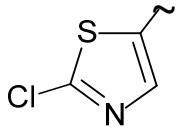
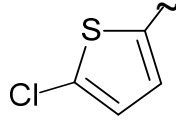
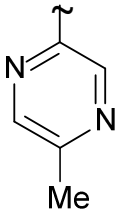


<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> (ppm): 10,76 (s, 1H), 7,61 (d, J = 8,7, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,42 (d, J = 8,7, 1H), 5,15-5,10 (m, 1H), 5,05-4,96 (m, 1H), 3,56 (s, 3H), 2,22 (s, 3H).

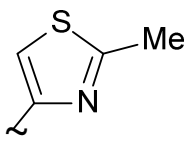
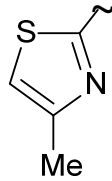
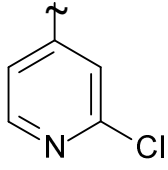
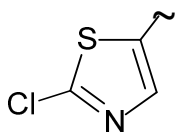
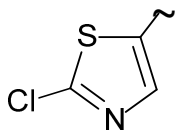
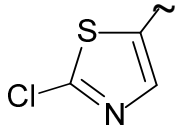
- Los compuestos 1.01, 1.02, 1.03, 1.04, 1.06, 1.12, 1.13, 1.14, 1.19, 1.20, 1.21, 1.23, 1.24, 1.25, 1.27, 1.33, 1.34, 1.35, 1.40, 4.19, 4.40, 5.01 y 5.02 se prepararon usando los métodos generales como se describe *supra*. La tabla 6 a continuación muestra la estructura de estos compuestos y los datos característicos de RMN.

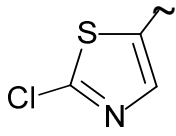
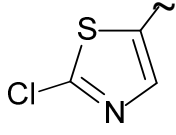
**Tabla 6** Datos físicos para compuestos de fórmula (I), en la que T es Tp, X<sup>23</sup> es H, X<sup>24</sup> es Cl y G es H, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y D son como se muestran en la tabla. Un guion o ~ indica el punto de adhesión al resto de la molécula.

Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	Detalles de RMN
1.01	Me	Me	Cl	H	2-piridilo-	(como sal trifluoroacetato) <sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d</i> 4-metanol) δ <sub>H</sub> : 8,65 (dd, 1H), 8,33 (dt, 1H), 7,84-7,73 (m, 2H), 7,58 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 5,37-5,29 (m, 1H), 5,26-5,16 (m, 1H), 3,55 (s, 3H), 2,25 (s, 3H).
1.02	Me	Me	Cl	H	3-piridilo-	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,87 (s a, 1H), 8,67 (s, 1H), 8,52 (s, 1H), 7,91 (d, J=7,84, 1H), 7,67-7,61 (m, 2H), 7,42 (d, J=8,72, 1H), 5,04 (d, J=12,3, 1H), 4,94 (d, J=12,3, 1H), 3,48 (s, 3H), 2,15 (s, 3H).
1.03	Me	Me	Cl	H	4-piridilo-	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,89 (s a, 1H), 8,69 (s, 2H), 7,64 (d, J=8,72, 1H), 7,45-7,43 (m, 3H), 5,11 (d, J=14,4, 1H), 4,97 (d, J=14,64, 1H), 3,41 (s, 3H), 2,13 (s, 3H).
1.04	Me	Me	Cl	H	2-tiazolilo-	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,82 (s a, 1H), 7,76 (s, 2H), 7,64 (d, J=8,7, 1H), 7,45 (d, J=8,7, 1H), 5,20 (d, J=12,2, 1H),

Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	Detalles de RMN
						5,10 (d, J=12,2, 1H), 3,53 (s, 3H), 2,20 (s, 3H).
1.06	Me	Me	Cl	H	5-tiazolilo-	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,77 (s a, 1H), 9,08 (s, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,60 (d, J=8,7, 1H), 7,41 (d, J=8,7, 1H), 5,17 (d, J=11,6, 1H), 5,04 (d, J=11,6, 1H), 3,57 (s, 3H), 2,21 (s, 3H).
1.12	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,63 (s a, 1H), 7,58 (d, J=8,7, 1H), 7,38 (d, J=8,7, 1H), 7,18 (s, 1H), 4,89 (d, J=11,6, 1H), 4,80 (d, J=11,5, 1H), 3,53 (s, 3H), 2,57 (s, 3H), 2,18 (s, 3H).
1.13	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,79 (s a, 1H), 7,63 (d, J=8,7, 1H), 7,44 (d, J=8,7, 1H), 7,26 (s, 1H), 5,13 (d, J=12,2, 1H), 5,03 (d, J=12,3, 1H), 3,53 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,19 (s, 3H).
1.14	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,85 (s a, 1H), 8,32 (d, J=5,0, 1H), 7,61 (d, J=8,7, 1H), 7,41 (d, J=8,7, 1H), 7,17 (d, J=4,4, 2H), 5,02 (d, J=14,2, 1H), 4,88 (d, J=14,1, 1H), 3,41 (s, 3H), 2,11 (s, 3H).
1.19	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,75 (s, 1H), 7,61 (d, J=8,64, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,42 (d, J=8,72, 1H), 5,13 (d, J=12,3, 1H), 5,01 (d, J=12,3, 1H), 3,56 (s, 3H), 2,22 (s, 3H).
1.20	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 10,75 (s, 1H), 7,60 (d, J = 8,8, 1H), 7,41 (d, J = 8,8, 1H), 6,97 (d, J = 3,8, 1H), 6,87 (d, J = 3,8, 1H), 5,08-4,97 (m, 1H), 4,92-4,82 (m, 1H), 3,57 (s, 3H), 2,23 (s, 3H).
1.21	Me	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,75 (s a, 1H), 8,42 (d, J = 0,9, 1H), 8,29 (d, J = 1,2, 1H), 7,61 (d, J = 8,7, 1H), 7,41 (d, J = 8,8, 1H), 5,05-4,95 (m, 1H), 4,94-4,84 (m, 1H), 3,47 (s, 3H), 2,48 (s, 3H), 2,13 (s, 3H).
1.23	Me	Me	F	H	3-piridilo-	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,88 (s a, 1H), 8,65 (d, J=3,9, 1H), 8,52 (s, 1H), 7,89 (d, J=7,6, 1H), 7,65-7,59 (m, 2H), 7,18 (t, J=8,7, 1H), 5,06 (d, J=12,2, 1H), 4,93 (d, J=12,2, 1H), 3,48 (s, 3H), 2,16 (s, 3H).

ES 2 760 546 T3

Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	Detalles de RMN
1.24	Me	Me	F	H	4-piridilo-	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,84 (s a, 1H), 8,74 (s a, 2H), 7,68-7,64 (m, 1H), 7,59 (m, 2H), 7,21 (t, J=8,7, 1H), 5,19 (d, J=14,8, 1H), 5,03 (d, J=14,8, 1H), 3,42 (s, 3H), 2,14 (s, 3H).
1.25	Me	Me	F	H	2-tiazolilo-	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,88 (s a, 1H), 7,75 (s, 2H), 7,67-7,63 (m, 1H), 7,21 (t, J=8,7, 1H), 5,24 (d, J=12,2, 1H), 5,12 (d, J=12,2, 1H), 3,53 (s, 3H), 2,20 (s, 3H).
1.27	Me	Me	F	H	5-tiazolilo-	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,84 (s a, 1H), 9,08 (s, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,61-7,58 (m, 1H), 7,18-7,14 (m, 1H), 5,21 (d, J=11,6, 1H), 5,06 (d, J=11,6, 1H), 3,55 (s, 3H), 2,19 (s, 3H).
1.33	Me	Me	F	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,67 (s a, 1H), 7,62-7,58 (m, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,15 (t, J=8,7, 1H), 4,92 (d, J=11,6, 1H), 4,79 (d, J=11,6, 1H), 3,53 (s, 3H), 2,57 (s, 3H), 2,19 (s, 3H).
1.34	Me	Me	F	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,84 (s a, 1H), 7,66-7,62 (m, 1H), 7,26 (s, 1H), 7,20 (t, J=8,7, 1H), 5,17 (d, J=12,2, 1H), 5,04 (d, J=12,2, 1H), 3,53 (s, 3H), 2,31 (s, 3H), 2,19 (s, 3H).
1.35	Me	Me	F	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,89 (s a, 1H), 8,32 (d, J=5, 1H), 7,66-7,62 (m, 1H), 7,21-7,17 (m, 3H), 5,04 (d, J=14, 1H), 4,87 (d, J=14, 1H), 3,44 (s, 3H), 2,14 (s, 3H).
1.40	Me	Me	F	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ <sub>H</sub> : 10,81 (s a, 1H), 7,64-7,60 (m, 1H), 7,53 (s, 1H), 7,17 (t, J=8,7, 1H), 5,16 (d, J=12,4, 1H), 5,03 (d, J=12,4, 1H), 3,55 (s, 3H), 2,21 (s, 3H).
4.19	-CH <sub>2</sub> C≡CH	Me	Cl	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 7,35 (d, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,20 (d, 1H), 5,18-5,10 (m, 1H), 5,01-4,87 (m, 2H), 4,73 (dd, 1H), 2,36-2,30 (m, 4H).
4.40	-CH <sub>2</sub> C≡CH	Me	F	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 7,50 (dd, J = 9,0 y 5,6, 1H), 7,36 (s, 1H), 7,02 (t, J = 8,6, 1H), 5,27 (d, J = 12,2, 1H), 5,02-4,82 (m, 3H), 2,37-2,32 (m, 4H).

Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>21</sup>	X <sup>22</sup>	D	Detalles de RMN
5.01	Me	Me	Cl	Cl		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 10,92 (s a, 1H), 8,04 (s, 1H), 7,54 (s a, 1H), 5,17-5,08 (m, 1H), 5,06-4,96 (m, 1H), 3,55 (s a, 3H), 2,21 (s a, 3H).
5.02	Me	Cl	Cl	H		<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> : 7,34 (d, J = 8,7, 1H), 7,28 (s, 1H), 7,18 (d, J = 8,7, 1H), 5,19 (dd, J = 12,3 y 0,6, 1H), 4,93 (d, J = 12,8, 1H), 3,71 (s, 3H).

## EJEMPLOS BIOLÓGICOS

## B1 Eficacia tras la germinación

Se siembran semillas de una diversidad de especies de ensayo en suelo convencional en macetas: - *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Ipomoea hederacea* (IPOHE), *Lolium perenne* (LOLPE). Después de 8 días de cultivo (después de la germinación) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizan con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona/agua (50:50) que contiene Tween 20 (monolaurato de polioxietilensorbitán, n.º de reg. CAS 9005-64-5) al 0,5 %. Los compuestos se aplican a 1000 y 62,5 g/ha. Las plantas de ensayo entonces se cultivan en un invernadero en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad) y se riegan dos veces al día. Después de 13 días, la prueba se evalúa con el fin de determinar el porcentaje de daños provocados en la planta. Las actividades biológicas se evalúan en una escala de cinco puntos (5 = 80-100 %, 4 = 60-79 %, 3 = 40-59 %, 2 = 20-39 %, 1 = 0-19 %).

Tabla 7 Control de especies de malas hierbas mediante compuestos de fórmula (I) después de aplicación tras la germinación

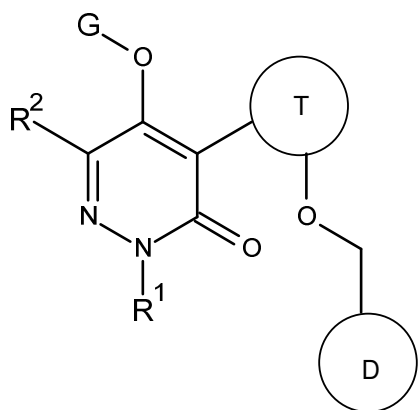
Compuesto	Tasa de aplicación (g/ha)	AMARE	SOLNI	SETFA	LOLPE	ECHCG	IPOHE
1.02	1000	4	5	5	4	4	5
	62,5	4	4	3	2	3	3
1.03	1000	4	5	5	4	5	4
	62,5	1	4	1	1	2	4
1.04	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	5	5	5	3	4	5
1.06	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	4	5	5	4	5	5
1.12	1000	5	5	5	4	4	5
	62,5	3	3	2	1	2	4
1.13	1000	4	5	5	4	5	5
	62,5	3	4	4	2	3	4
1.14	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	5	4	4	3	4	5
1.19	1000	5	5	5	5	5	5

## ES 2 760 546 T3

	62,5	5	5	5	5	3	5
1.20	1000	3	5	5	4	5	5
	62,5	1	5	2	2	2	5
1.21	1000	3	4	5	2	4	5
	62,5	2	3	3	1	1	4
1.23	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	4	4	2	2	2	4
1.24	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	2	4	1	1	3	4
1.25	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	5	5	5	4	4	5
1.33	1000	5	5	5	4	4	5
	62,5	3	4	2	2	3	4
1.34	1000	5	5	5	4	5	5
	62,5	4	5	4	3	4	5
1.40	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	5	5	5	5	5	5
4.19	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	5	5	5	5	5	5
4.40	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	4	5	5	5	5	5
5.01	1000	5	5	5	5	5	5
	62,5	3	5	2	2	2	5

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



(I), o una sal o N-óxido del mismo,

5 R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

10 R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)<sub>m</sub>-, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -C(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)=N-O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

G es hidrógeno o C(O)R<sup>3</sup>;

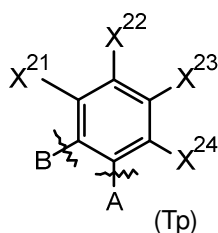
R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S-, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> y fenilo opcionalmente sustituido con uno o más R<sup>6</sup>;

15 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> juntos pueden formar un anillo de morfolinilo;

R<sup>6</sup> se selecciona del grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; y

20 T es un sistema de anillo heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho sistema de anillo de 5 miembros sustituido con uno o más radicales seleccionados de X, Y y R<sup>7</sup>, y estando dicho sistema de anillo de 6 miembros sustituido con uno o más radicales seleccionados de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup> y R<sup>7</sup>, y en el que el resto oxi-alquil-D y el resto piridazina-diona/piridazinona están unidos mediante el anillo T, de modo que están situados *orto* uno con respecto al otro;

25 o T es un anillo de fenilo sustituido de fórmula (Tp)



cada X, X<sup>3</sup>, X<sup>23</sup> y cada Y son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

X<sup>1</sup> es oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

X<sup>2</sup> y X<sup>4</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, oxo o halógeno;

X<sup>21</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

5 X<sup>22</sup> y X<sup>24</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno;

R<sup>7</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

A indica el punto de adhesión al resto oxi-alquil-D y B indica el punto de adhesión al resto de piridazina-diona/piridazinona; y

10 D es un anillo heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros sustituido o sin sustituir que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente de oxígeno, nitrógeno y azufre, y en el que, cuando D está sustituido, está sustituido en al menos un átomo de carbono del anillo con R<sup>8</sup> y/o en un átomo de nitrógeno del anillo con R<sup>9</sup>;

15 cada R<sup>8</sup> es independientemente oxígeno, hidroxilo, halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)<sub>m</sub>-, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, -C(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)=N-O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y haloalquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

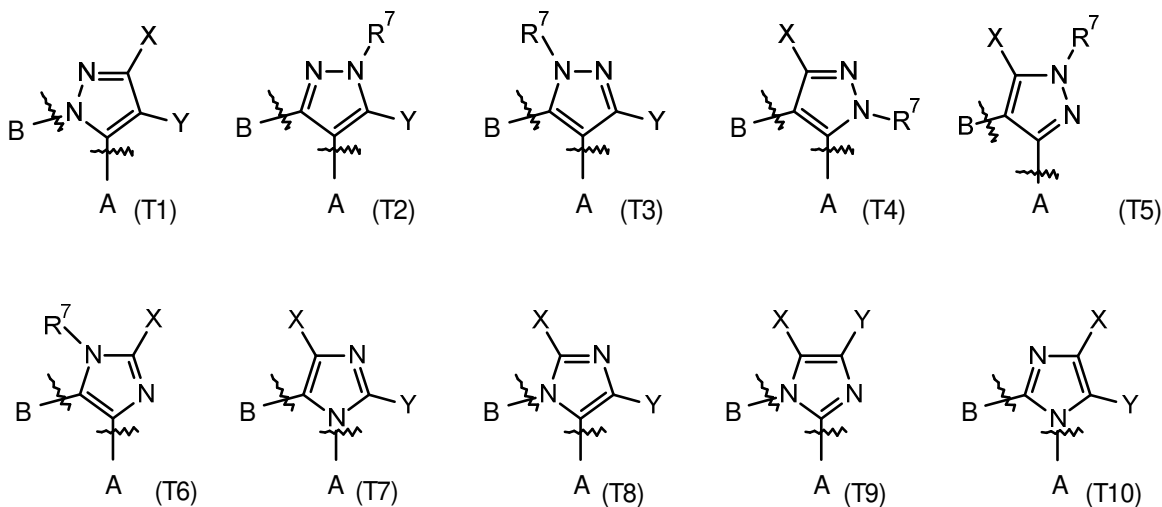
cada R<sup>9</sup> es independientemente, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; y

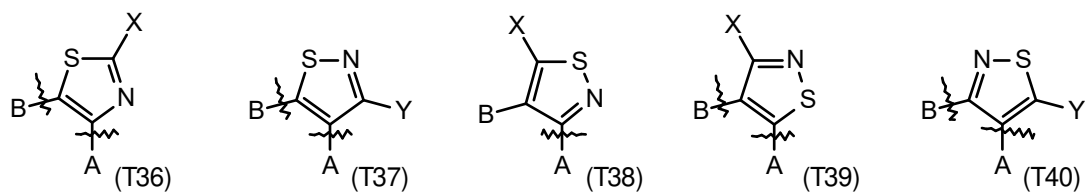
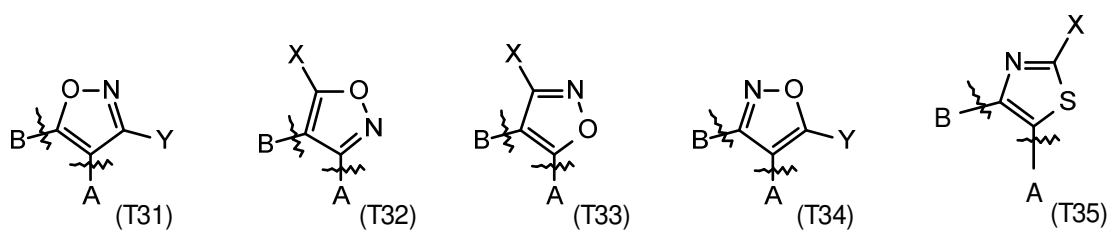
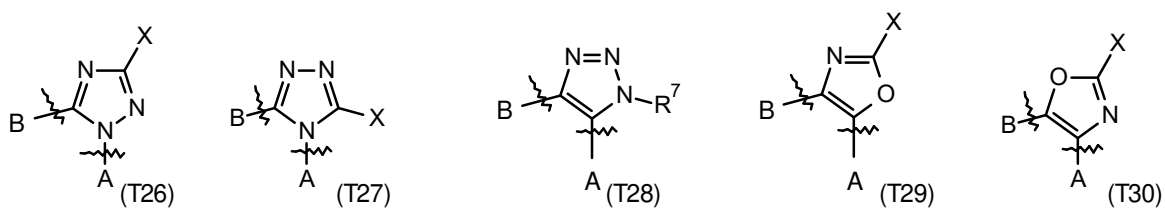
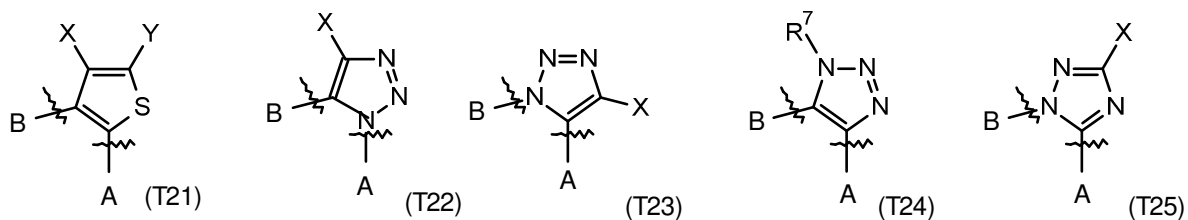
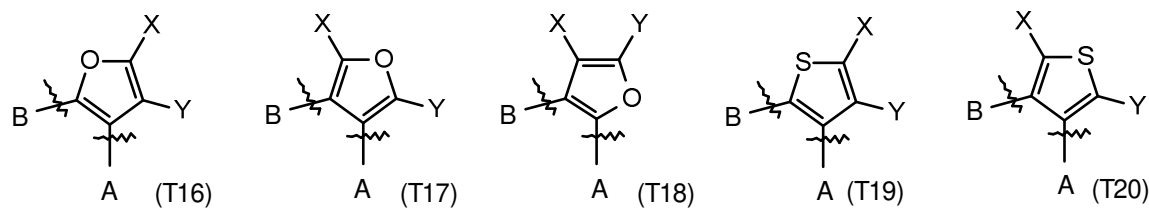
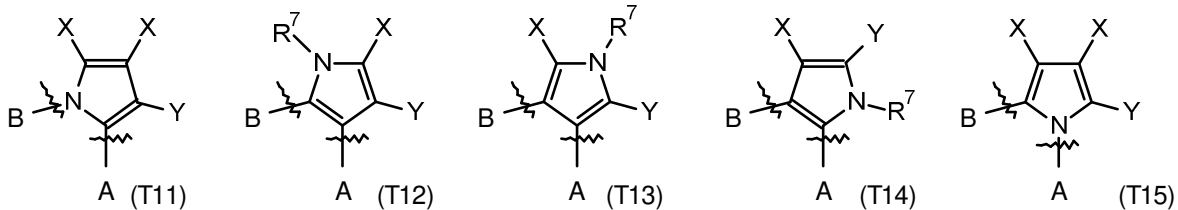
20 m es un número entero de 0, 1 o 2.

2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que G es hidrógeno o C(O)R<sup>3</sup> en el que R<sup>3</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> o alquino C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

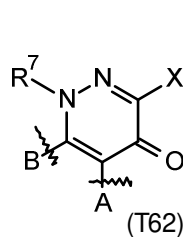
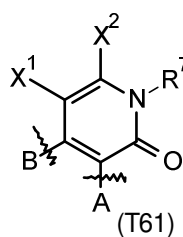
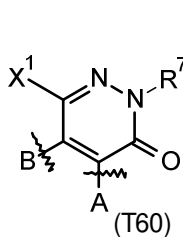
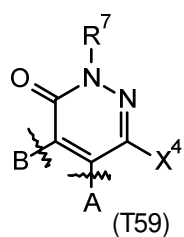
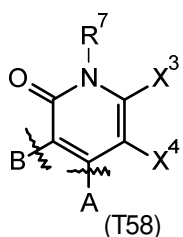
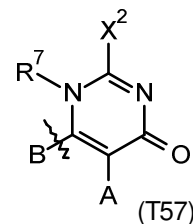
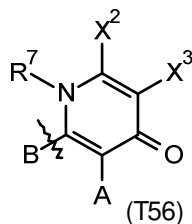
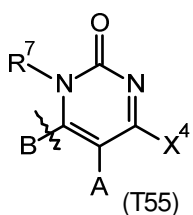
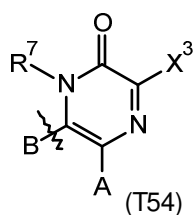
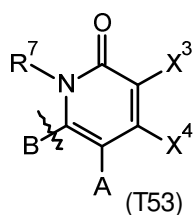
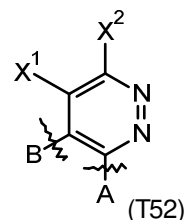
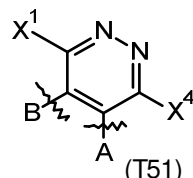
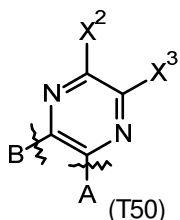
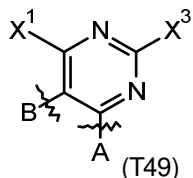
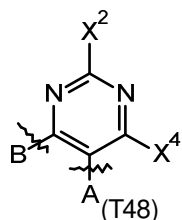
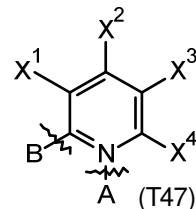
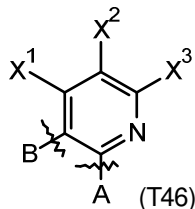
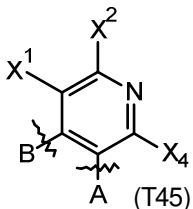
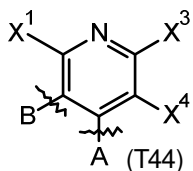
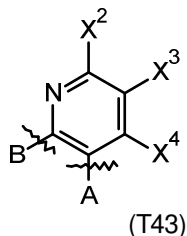
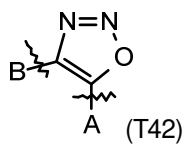
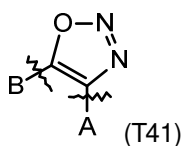
25 3. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que D es un anillo sustituido o sin sustituir de furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, piridilo, piridonilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo o 1,3,5-triazinilo, en el que, cuando D está sustituido, está sustituido en al menos un átomo de carbono del anillo con R<sup>8</sup> y/o en un átomo de nitrógeno del anillo con R<sup>9</sup>.

30 4. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que T se selecciona del grupo que consiste en (T<sub>p</sub>) y (T<sub>1</sub>) a (T<sub>62</sub>):





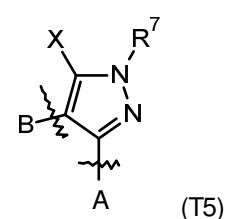
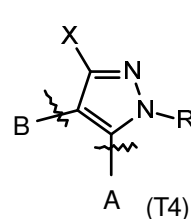
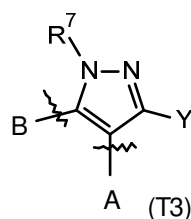
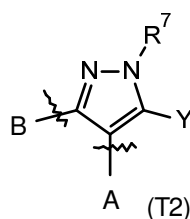
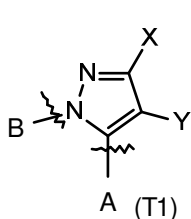




5

en el que en X, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, Y, R<sup>7</sup>, A y B son como se define en la reivindicación 1.

5. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que T es (Tp) o un anillo de pirazolilo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en:



10 en el que,

X, Y, R<sup>7</sup>, A y B son como se definen en la reivindicación 1,

A indica el punto de adhesión al resto oxi-alquil-D y B indica el punto de adhesión al resto de piridazinadiona/piridazinona.

6. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que T se selecciona de (T1), (T4) y (T5), y X es hidrógeno o halógeno.
- 5 7. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que T se selecciona de (T1), (T2) y (T3), e Y es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o halógeno.
8. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que T se selecciona de (T2), (T3), (T4) y (T5), en el que R<sup>7</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.
- 10 9. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que T es (Tp) y X<sup>21</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.
10. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que T es (Tp) y X<sup>24</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.
11. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R<sup>1</sup> es metilo, etilo, propilo o haloalquilo C<sub>1</sub>.
- 15 12. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.
13. Una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 y un adyuvante de formulación agronómicamente aceptable.
- 20 14. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende, además, al menos un plaguicida adicional.
15. Un método de control del crecimiento de plantas indeseadas, que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 13 o reivindicación 14, a las plantas indeseadas o al emplazamiento de las mismas.
- 25 16. Uso de un compuesto de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como herbicida.