

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 109**

51 Int. Cl.:

C07D 221/20 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01)
C07D 401/06 (2006.01)
C07D 401/08 (2006.01)
C07D 401/12 (2006.01)
C07D 405/06 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 35/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2019 PCT/EP2019/056049**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2019 WO19175117**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2019 E 19711543 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023 EP 3765445**

54 Título: **Derivados de espirociclohexanodiona como herbicidas**

30 Prioridad:

13.03.2018 GB 201804002

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENNESSY, ALAN, JOSEPH;
JONES, ELIZABETH, PEARL;
HACHISU, SHUJI;
WILLETTS, NIGEL, JAMES;
DALE, SUZANNA;
GREGORY, ALEXANDER, WILLIAM;
HOULSBY, IAN, THOMAS, TINMOUTH;
BHONOA, YUNAS y
COMAS-BARCELO, JULIA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 967 109 T3

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

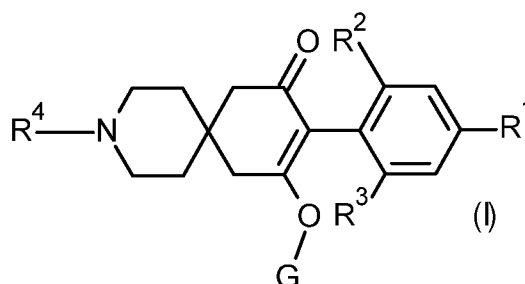
DESCRIPCIÓN

Derivados de espirociclohexanodiona como herbicidas

5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos de ciclohexanodiona herbicidas, a procedimientos para su preparación, a composiciones herbicidas que comprenden los nuevos compuestos, y a su uso para controlar malezas.

Se divulgan compuestos herbicidas de diona cíclica sustituidos con un fenilo que tiene diversos sustituyentes, por ejemplo, en el documento WO2008/110308. La presente invención se refiere a nuevos derivados herbicidas de ciclohexanodiona con propiedades mejoradas.

Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I)



15 en la que

R¹ se selecciona de entre metilo, fenilo y un heteroarilo de 5 o 6 miembros que comprende uno o dos heteroátomos de nitrógeno, estando dichos fenilo y heteroarilo opcionalmente sustituidos con uno o dos sustituyentes R¹⁵;

R² es metilo o metoxi;

R³ es metilo o metoxi;

25 R⁴ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, -C(=O)alquilo C₁-C₄, -C(=O)haloalquilo C₁-C₄, -S(O)_nalquilo C₁-C₆, -S(O)_nhaloalquilo C₁-C₆, -S(O)_n-(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆, -S(O)_nC(R¹¹)R¹²R¹³, -C(O)H, -C(O)-(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆, -C(O)C(R¹¹)R¹²R¹³, -C(O)alqueno C₂-C₄, -C(O)(CR⁹R¹⁰)CN, -C(O)(CR⁹R¹⁰)(CR⁹R¹⁰)CN, -C(O)CH₂C(O)-alquilo C₁-C₆, -C(O)CH₂OC(O)-alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)Ohaloalquilo C₁-C₆, -C(O)(R⁹R¹⁰)_nS(O)_nalquilo C₁-C₆, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alqueno C₂-C₆, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alquino C₂-C₆, -C(O)alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₆, -C(O)alcoxi C₁-C₃-cicloalquilo C₃-C₆, -C(O)Oalcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆, -C(O)(CH₂)_nNR⁵R⁶, -C(O)-(CH₂)_n-NR⁷C(O)R⁸, -C(O)-(CH₂)_n-O-N=CR⁵R⁵, -CN, -(CH₂)_n-fenilo, -C(O)-(CH₂)_n-fenilo, -S(O)_n-(CH₂)_n-fenilo, -heterociclilo, -C(O)-(CH₂)_n-heterociclilo, -C(O)(CH₂)_nO-(CH₂)_n-heterociclilo, -S(O)_n-(CH₂)_n-heterociclilo, en el que cada heterociclilo es un heterociclilo de 5 o 6 miembros que puede ser aromático, estar saturado o estar parcialmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en el que dichos grupos heterociclilo o fenilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquino C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro;

40 R⁵ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₆;

45 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, hidroxil-, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, -alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₆, -alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₆, -(CR⁹R¹⁰)haloalquilo C₁-C₆, -(CR⁹R¹⁰)C(O)NR⁵R⁵, fenilo, -piridilo, en el que el fenilo y el piridilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquino C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro; o

50 R⁵ y R⁶ forman conjuntamente -CH₂CH₂OCH₂CH₂-; y

R⁷ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₆;

55 R⁸ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, fenilo, -piridilo, en el que el fenilo y el piridilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃,

alquinilo C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro;

R⁹ es hidrógeno o metilo;

5 R¹⁰ es hidrógeno o metilo; o

R⁹ y R¹⁰ forman conjuntamente -CH₂CH₂-; y

R¹¹ es hidrógeno o metilo;

10

R¹² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, hidroxilo y alcoxi C₁-C₆;

R¹³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, hidroxilo y alcoxi C₁-C₆; o

15

R¹² y R¹³ forman conjuntamente -CH₂-X-CH₂-; y

X se selecciona del grupo que consiste en O, S y N-R¹⁴;

20

R¹⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃;

R¹⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano y halógeno;

G se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, -(CH₂)_n-R^a, -C(O)-R^a, -C(O)-(CR^cR^d)_n-O-R^b, -C(O)-(CR^cR^d)_n-S-R^b, -C(O)NR^aR^a, -S(O)₂-R^a y alcoxi C₁-C₃-alquil C₁-C₃;

25

R^a se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₃, alqueno C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₆, heterociclilo y fenilo, en el que dichos grupos heterociclilo y fenilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquinilo C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro;

30

R^b se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₃, alqueno C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₆, heterociclilo y fenilo, en el que dichos grupos heterociclilo y fenilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquinilo C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro;

35

R^c es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

R^d es hidrógeno o alquilo C₁-C₃; y

40

n es independientemente 0, 1 o 2;

o una sal agrícolamente aceptable del mismo.

45

Los grupos alquilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₆) incluyen, por ejemplo, metilo (Me, CH₃), etilo (Et, C₂H₅), *n*-propilo (*n*-Pr), isopropilo (*i*-Pr), *n*-butilo (*n*-Bu), isobutilo (*i*-Bu), *sec*-butilo (*s*-Bu) y *terc*-butilo (*t*-Bu).

Los restos alqueno y alquinilo pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y los restos alqueno, cuando sea apropiado, pueden tener la configuración (*E*) o (*Z*). Algunos ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los restos alqueno y alquinilo pueden contener uno o más dobles y/o triples enlaces en cualquier combinación.

50

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

55

Los grupos haloalquilo (por ejemplo, haloalquilo C₁-C₆) 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 (por ejemplo, alcoxi C₁-C₄-) son, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi o *terc*-butoxi, preferentemente metoxi y etoxi.

60

Los grupos alcoxialquilo (por ejemplo, alcoxialquilo C₁-C₈-alquil C₁-C₃-) incluyen, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, *n*-propoximetilo, *n*-propoxietilo, isopropoximetilo o isopropoxietilo.

65

Los grupos cicloalquilo (por ejemplo, cicloalquil C₃-C₆-) incluyen, por ejemplo, ciclopropilo (*c*-propilo, *c*-Pr), ciclobutilo (*c*-butilo, *c*-Bu), ciclopentilo (*c*-pentilo) y ciclohexilo (*c*-hexilo) y pueden estar sustituidos o sin sustituir según se indica.

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

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

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

10 Heterociclilo, a menos que se indique de otro modo, es un heterociclilo de 5 o 6 miembros que puede ser aromático, estar saturado o estar parcialmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre.

15 La invención también se refiere a sales agrícolamente aceptables de los compuestos de Fórmula (I). Dichas sales incluyen las que sean capaces de formar con aminas, bases de metales alcalinos y metales alcalinotérreos o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como formadores de sales, se deben mencionar en especial los hidróxidos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente los hidróxidos de sodio y potasio. Los compuestos de Fórmula (I) según la invención también incluyen los hidratos que puedan formarse durante la formación de las sales.

20 Los ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sales de amonio incluyen amoniaco así como también alquil C₁-C₁₈aminas, hidroxialquil C₁-C₄aminas y alcoxialquil C₂-C₄aminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de butilamina, *n*-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, diisopropilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, diisoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, isopropanolamina, *N,N*-dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enilamina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, triisopropilamina, tri-*n*-butilamina, triisobutilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenilendiamina, bencidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas; pero especialmente trietilamina, isopropilamina y diisopropilamina.

35 En una forma de realización de la presente invención, R¹ es metilo.

En otra forma de realización de la presente invención, R¹ es fenilo opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes R¹⁵, por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en ciano, cloro y flúor.

40 En otra forma de realización de la presente invención, R¹ es un heteroarilo de 5 o 6 miembros que comprende uno o dos heteroátomos de nitrógeno, estando dicho heteroarilo opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes R¹⁵, por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en ciano, cloro y flúor. En una forma de realización preferida, dicho heteroarilo se selecciona del grupo que consiste en piridilo, pirimidinilo, y pirazolilo.

45 En una forma de realización de la presente invención, R² es metilo.

En una forma de realización de la presente invención, R³ es metilo.

50 En otra forma de realización de la presente invención, R³ es metoxi.

En una forma de realización de la presente invención, R² es metilo y R³ es metilo.

55 En una forma de realización de la presente invención, R² es metilo y R³ es metoxi.

En una forma de realización de la presente invención, R² es metoxi y R³ es metoxi.

60 En una forma de realización de la invención, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-, haloalquilo C₁-C₄-, -C(=O)alquilo C₁-C₄-, -C(=O)haloalquilo C₁-C₄-, -S(O)_nalquilo C₁-C₆-, -S(O)_nhaloalquilo C₁-C₆-, -S(O)_n-(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆-, -S(O)_nC(R¹¹)R¹²R¹³-, -C(O)H-, -C(O)-(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆-, -C(O)C(R¹¹)R¹²R¹³-, -C(O)alquenilo C₂-C₄-, -C(O)(CR⁹R¹⁰)CN-, -C(O)Oalquilo C₁-C₆-, -C(O)Ohaloalquilo C₁-C₆-, -C(O)(CH₂)_nS(O)_nalquilo C₁-C₆-, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆-, -C(O)NR⁵R⁶-, -C(O)-(CH₂)_n-NR⁷C(O)R⁸-, -CN-, -(CH₂)_n-fenilo-, -C(O)-(CH₂)_n-fenilo-, -S(O)_n-(CH₂)_n-fenilo-, -heterociclilo-, -C(O)-(CH₂)_n-heterociclilo-, -S(O)_n-(CH₂)_n-heterociclilo, en el que cada heterociclilo es un heterociclilo de 5 o 6 miembros que puede ser aromático, estar saturado o estar parcialmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en el que dichos grupos heterociclilo o fenilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres

sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alquenilo C₂-C₃, alquinilo C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro.

En una forma de realización de la presente invención, R⁴ es alcoxi C₁-C₂- (por ejemplo metoxi o etoxi).

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(=O)alquilo C₁-C₃ (por ejemplo -C(=O)metilo, -C(=O)etilo, -C(=O)*i*-propilo).

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(=O)haloalquilo C₁-C₃, de forma más preferida -C(=O)fluoroalquilo C₁-C₂, por ejemplo -C(=O)CH₂F, -C(=O)CHF₂, -C(=O)CF₃.

En una forma de realización de la presente invención, R⁴ es -S(O)_nalquilo C₁-C₆, especialmente -S(O)₂metilo o -S(O)₂etilo.

En otra forma de realización, R⁴ es -S(O)_nhaloalquilo C₁-C₆, por ejemplo -S(O)₂clorometilo.

En otra forma de realización, R⁴ es -S(O)_n-(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆, por ejemplo -S(O)₂-(CH₂)-*c*-propilo.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(O)Oalquilo C₁-C₆, especialmente -C(O)-O-metilo.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -S(O)_nC(R¹¹)R¹²R¹³ o -C(O)C(R¹¹)R¹²R¹³ en los que R¹¹ es hidrógeno o metilo, y R¹²R¹³ tomados conjuntamente son -CH₂OCH₂-(oxetan-3-ilo).

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(O)-(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆, por ejemplo -C(O)-*c*-propilo o -C(O)-(CH₂)-*c*-propilo.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(O)(CR⁹R¹⁰)CN, por ejemplo -C(O)CH₂CN, -C(O)CH(CH₃)CN o -C(O)C(CH₃)₂CN.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(O)(CH₂)_nS(O)_nalquilo C₁-C₆, por ejemplo -C(O)CH₂S(O)₂metilo.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(O)alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆, por ejemplo -C(O)CH₂CH₂-O-CH₃ o -C(O)CH(CH₃)-O-CH₃.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(O)NR⁵R⁶, especialmente cuando R⁵ es hidrógeno y R⁶ es alquilo C₁-C₆, por ejemplo *t*-butilo.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es -C(O)-(CH₂)_n-NR⁷C(O)R⁸, por ejemplo -C(O)-(CH₂)-NR⁷C(O)R⁸ o -C(O)NR⁷C(O)R⁸, por ejemplo -C(O)NHC(O)-*t*-butilo.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en -fenilo, -C(O)-fenilo, -S(O)_nfenilo, en el que cada fenilo está opcionalmente sustituido tal como se ha definido anteriormente.

En otra forma de realización de la presente invención, R⁴ es heterociclilo, -C(O)-heterociclilo o -S(O)_n-heterociclilo. En otra forma de realización, cada heterociclilo mencionado anteriormente es un heterociclilo aromático (es decir, heteroarilo), de forma más preferida seleccionado del grupo que consiste en furanilo, pirrolilo, tiofenilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, piranilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, y triazolilo, de forma más preferida seleccionado del grupo que consiste en piridilo, piridazinilo, pirimidinilo y pirazinilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido tal como se ha definido anteriormente. En otra forma de realización, cada heterociclilo mencionado anteriormente es un heterociclilo parcialmente saturado, de forma más preferida seleccionado del grupo que consiste en imidazolinilo, isoxazolinilo y tiazolinilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido tal como se ha definido anteriormente. En otra forma de realización, cada heterociclilo mencionado anteriormente es un heterociclilo saturado, de forma más preferida seleccionado del grupo que consiste en morfolinilo, tetrahidrofurilo y tetrahidropiranilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido tal como se ha definido anteriormente.

En una forma de realización de la presente invención, G se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₈ (por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, -alquenilo C₂-C₃ (por ejemplo, vinilo), alquinilo C₂-C₃ (por ejemplo, propargilo), -C(O)alquilo C₁-C₃ (de forma más preferida -C(O)alquilo C₁-C₆, por ejemplo, -C(O)*i*-propilo y -C(O)*t*-butilo) y -C(O)-O-alquilo C₁-C₃ (de forma más preferida -C(O)-O-alquilo C₁-C₆, por ejemplo, -C(O)-O-metilo). En una forma de realización preferida, G es hidrógeno.

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, los compuestos de Fórmula (I) pueden existir en formas isoméricas diferentes. Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de Fórmula (I) pueden existir en formas tautómeras diferentes.

La presente invención abarca todos estos isómeros y tautómeros, y sus mezclas en todas las proporciones. Asimismo, cuando los sustituyentes contienen dobles enlaces, pueden existir isómeros *cis* y *trans*. Estos isómeros también se encuentran dentro del alcance de los compuestos de Fórmula (I) reivindicados. Los compuestos de Fórmula (I) pueden contener centros asimétricos y pueden estar presentes como un único enantiómero, pares de enantiómeros en cualquier proporción o, cuando haya más de un centro asimétrico presente, pueden contener diastereoisómeros en todas las proporciones posibles. Habitualmente, uno de los enantiómeros tiene una actividad biológica potenciada en comparación con las otras posibilidades.

Los compuestos de Fórmula (I) según la invención se pueden utilizar como herbicidas por sí mismos, pero generalmente se formulan en composiciones herbicidas utilizando adyuvantes de formulación, tales como vehículos, disolventes y agentes tensioactivos (AT). Por lo tanto, la presente invención proporciona además una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un adyuvante de formulación agrícola aceptable. La composición puede estar en forma de concentrados que se diluyen antes de su uso, aunque también se pueden preparar composiciones listas para su uso. La dilución final se suele llevar a cabo con agua, pero se puede llevar a cabo, en lugar de con agua, o además de con la misma, con, por ejemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las composiciones herbicidas generalmente comprenden del 0,1 al 99% en peso, especialmente del 0,1 al 95% en peso, de compuestos de Fórmula (I), y del 1 al 99,9% en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferentemente del 0 al 25% en peso de una sustancia tensioactiva.

Las composiciones se pueden elegir entre varios tipos de formulaciones, muchas de las cuales se describen en el Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5ª edición, 1999. Estas incluyen polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultrabajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, suspensiones de cápsulas (CS) y formulaciones para el tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cada caso dependerá del objetivo específico previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de Fórmula (I).

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

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

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

Los gránulos (GR) pueden formarse mediante granulación de una mezcla de un compuesto de Fórmula (I) y uno o más diluyentes o vehículos sólidos en polvo, o a partir de gránulos en bruto preformados absorbiendo un compuesto de Fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de Fuller, kieselgur, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo un compuesto de Fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) sobre un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando si es necesario. Los agentes que se utilizan habitualmente para facilitar la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como alcoholes, éteres, cetonas, ésteres y disolventes de petróleo aromáticos y alifáticos) y agentes aglutinantes (tales como poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o más aditivos diferentes en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

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

Los concentrados emulsionables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar disolviendo un

compuesto de Fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contenga opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los disolventes orgánicos adecuados para su uso en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, por ejemplo, SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca comercial registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de un ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto de tipo EC puede emulsionarse espontáneamente al añadir agua, con el fin de producir una emulsión con una estabilidad suficiente como para permitir la aplicación por pulverización con un equipo adecuado.

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

Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más AT para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Inicialmente, está presente un compuesto de Fórmula (I) en el agua o en la mezcla de disolventes/AT. Los disolventes adecuados para emplear en las ME incluyen los descritos anteriormente en el presente documento para su uso en EC o en EW. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (se puede determinar qué sistema está presente mediante mediciones de la conductividad) y puede ser adecuada para mezclar plaguicidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para su dilución en agua, en cuyo caso se puede mantener como una microemulsión o puede formar una emulsión de aceite en agua convencional.

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

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de Fórmula (I) y un propulsor adecuado (por ejemplo, *n*-butano). Un compuesto de Fórmula (I) también se puede disolver o dispersar en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible con agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para su uso en bombas de pulverización accionadas manualmente sin presión.

Las suspensiones de cápsulas (CS) se pueden preparar de forma similar a la preparación de formulaciones EW pero con una etapa de polimerización adicional de manera que se obtenga una dispersión acuosa de gotas de aceite, en la que cada gotita de aceite está encapsulada por una cubierta polimérica y contiene un compuesto de Fórmula (I) y, opcionalmente, un vehículo o diluyente para el mismo. La cubierta polimérica se puede producir tanto mediante una reacción de policondensación interfacial como mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto de Fórmula (I) y se pueden utilizar para el tratamiento de semillas. Un compuesto de Fórmula (I) también se puede formular en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

La composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición, por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución en superficies; la resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o la captación o movilidad de un compuesto de Fórmula (I). Estos aditivos incluyen agentes tensioactivos (AT), aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo, determinados aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como el aceite de soja y de colza) y mezclas de los mismos con otros adyuvantes biopotenciadores (ingredientes que pueden propiciar o modificar la acción de un compuesto de Fórmula (I)).

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

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

Los AT aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, laurilsulfato sódico), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecibencenosulfonato sódico, dodecibencenosulfonato cálcico, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de di-*isopropil*- y tri-*isopropil*-naftalenosulfonatos sódicos), etersulfatos, alcoholetersulfatos (por ejemplo, laureth-3-sulfato

sódico), etercarboxilatos (por ejemplo, laureth-3-carboxilato sódico), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente mono-ésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo, la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, parafina o sulfonatos de olefina, tauratos y lignosulfonatos.

5

Los AT del tipo anfótero adecuados incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

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

10

15

Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas hinchables (tales como bentonita o atapulgita).

20

La composición de la presente puede comprender además al menos un plaguicida adicional. Por ejemplo, los compuestos según la invención también se pueden utilizar en combinación con otros herbicidas o reguladores del crecimiento de las plantas. En una forma de realización preferida, el plaguicida adicional es un herbicida y/o un protector para herbicidas. Son ejemplos de dichas mezclas (en las que 'I' representa un compuesto de Fórmula (I)): I

25

+ acetoclor, I + acifluorfenol, I + acifluorfenol-sodio, I + aclonifeno, I + acroleína, I + alaclor, I + aloxidim, I + ametrina, I + amicarbazona, I + amidosulfurón, I + aminopirialid, I + amitrol, I + anilofós, I + asulam, I + atrazina, I + azafenidina, I + azimsulfurón, I + BCPC, I + beflubutamida, I + benazolina, I + bencarbazona, I + benfluralina, I + benfuresato, I + bensulfurón, I + bensulfurón-metilo, I + bensulida, I + bentazona, I + benzfendizona, I + benzobiciclón, I + benzofenap, I + biciclopirona, I + bifenox, I + bilanafós, I + bispiribac, I + bispiribac-sodio, I + bórax, I + bromacilo, I + bromobutida, I + bromoxinilo, I + butaclor, I + butamifós, I + butralina, I + butroxidim, I + butilato, I + ácido cacodílico, I + clorato de calcio, I + cafenstrol, I + carbetamida, I + carfentrazona, I + carfentrazona-etilo, I + clorflurenol, I + clorflurenol-metilo, I + cloridazón, I + clorimurón, I + clorimurón-etilo, I + ácido cloroacético, I + clorotolurón, I + clorprofam, I + clorsulfurón, I + clortal, I + clortal-dimetilo, I + cinidón-etilo, I + cinmetilina, I + cinosulfurón, I + cisanilida, I + cletodim, I + clodinafop, I + clodinafop-propargilo, I + clomazona, I + clomeprop, I + clopiralid, I + cloransulam, I + cloransulam-metilo, I + cianazina, I + cicloato, I + ciclopiranilo, I + ciclosulfamurón, I + cicloxidim, I + cihalofop, I + cihalofop-butilo, I + 2,4-D, I + daimurón, I + dalapón, I + dazomet, I + 2,4-DB, I + I + desmedifam, I + dicamba, I + diclobenilo, I + diclorprop, I + diclorprop-P, I + diclofop, I + diclofop-metilo, I + diclosulam, I + difenzoquat, I + metilsulfato de difenzoquat, I + diflufenicán, I + diflufenzopir, I + dimefurón, I + dimepiperato, I + dimetaclor, I + dimetametrina, I + dimetenamida, I + dimetenamida-P, I + dimetipina, I + ácido dimetilarsínico, I + dinitramina, I + dinoterb, I + difenamida, I + dipropetrina, I + diquat, I + dibromuro de diquat, I + ditiopir, I + diurón, I + endotal, I + EPTC, I + esprocarb, I + etalfuralina, I + etametsulfurón, I + etametsulfurón-metilo, I + etefón, I + etofumesato, I + etoxifeno, I + etoxisulfurón, I + etobenzanida, I + fenoxaprop-P, I + fenoxaprop-P-etilo, I + fenquinotriona, I + fentrazamida, I + sulfato ferroso, I + flamprop-M, I + flazasulofón, I + florpiauxifeno, I + florasulam, I + fluazifop, I + fluazifop-butilo, I + fluazifop-P, I + fluazifop-P-butilo, I + fluzolato, I + flucarbazona, I + flucarbazona-sodio, I + flucetosulfurón, I + flufenacet, I + flufenacet, I + flufenpir, I + flufenpir-etilo, I + flumetralina, I + flumetsulam, I + flumiclorac, I + flumiclorac-pentilo, I + flumioxazina, I + flumipropina, I + fluometurón, I + fluoroglicofeno, I + fluoroglicofeno-etilo, I + fluoxaprop, I + flupoxam, I + flupropacilo, I + flupropanato, I + flupirsulfurón, I + flupirsulfurón-metil-sodio, I + flurenol, I + fluridona, I + fluorecloridona, I + fluoxipir, I + flurtamona, I + flutiacet, I + flutiacet-metilo, I + fomesafeno, I + foramsulfurón, I + fosamina, I + glufosinato, I + glufosinato-amonio, I + glifosato, I + halauxifeno, I + halosulfurón, I + halosulfurón-metilo, I + haloxifop, I + haloxifop-P, I + hexazinona, I + imazametabenz, I + imazametabenz-metilo, I + imazamox, I + imazapic, I + imazapir, I + imazaquina, I + imazetapir, I + imazosulfurón, I + indanofano, I + indaziflam, I + yodometano, I + yodosulfurón, I + yodosulfurón-metil-sodio, I + ioxinilo, I + isoproturón, I + isourón, I + isoxabeno, I + isoxaclortol, I + isoxaflutol, I + isoxapirifop, I + karbutilato, I + lactofeno, I + lenacilo, I + linurón, I + mecoprop, I + mecoprop-P, I + mefenacet, I + mefluidida, I + mesosulfurón, I + mesosulfurón-metilo, I + mesotriona, I + metam, I + metamifop, I + metamitrón, I + metazaclor, I + metabenztiarurón, I + metazol, I + ácido metilarsónico, I + metildimrón, I + isotiocianato de metilo, I + metolaclor, I + S-metolaclor, I + metosulam, I + metoxurón, I + metribuzina, I + metsulfurón, I + metsulfurón-metilo, I + molinato, I + monolinurón, I + naproanilida, I + napropamida, I + napropamida-M, I + naptalam, I + neburón, I + nicosulfurón, I + glifosato de n-metilo, I + ácido nonanoico, I + norflurazón, I + ácido oleico (ácidos grasos), I + orbencarb, I + ortosulfamurón, I + orizalina, I + oxadiargilo, I + oxadiazona, I + oxasulfurón, I + oxaziclomefona, I + oxifluorfenol, I + paraquat, I + dicloruro de paraquat, I + pebulato, I + pendimetalina, I + penoxsulam, I + pentaclorofenol, I + pentanoclor, I + pentoxazona, I + petoxamida, I + fenmedifam, I + picloram, I + picolinafeno, I + pinoxadeno, I + piperofós, I + pretilaclor, I + primisulfurón, I + primisulfurón-metilo, I + prodiamina, I + profoxidim, I + prohexadionacalcio, I + prometón, I + prometrina, I + propaclor, I + propanilo, I + propaquizafop, I + propazina, I + profam, I + propisoclor, I + propoxicarbazona, I + propoxicarbazona-sodio, I + propizamida, I + prosulfocarb, I + prosulfurón, I + piraclofenol, I + pirafufeno, I + pirafufeno-etilo, I + pirasulfotol, I + pirazolinol, I + pirazosulfurón, I + pirazosulfurón-etilo, I + pirazoxifeno, I + piribenzoxim, I + piributicarb, I + piridafol, I + piridato, I + piriftalida, I + piriminobac, I + piriminobac-metilo, I + pirimisulfano, I + piritiobac, I + piritiobac-sodio, I + piroxasulfona, I + piroxulam, I + quinclorac,

60

65

5 I + quinmerac, I + quinclamina, I + quizalofop, I + quizalofop-P, I + rimsulfurón, I + saflufenacilo, I + setoxidim, I + sidurón, I + simazina, I + simetrina, I + clorato de sodio, I + sulcotriona, I + sulfentazona, I + sulfometurón, I + sulfometurón-metilo, I + sulfosato, I + sulfosulfurón, I + ácido sulfúrico, I + tebutiurón, I + tefuiltriona, I + tembotriona, I + tepraloxidim, I + terbacilo, I + terbumetona, I + terbutilazina, I + terbutrina, I + tenilclor, I + tiazopir, I + tifensulfurón, I + tiencarbazona, I + tifensulfurón-metilo, I + tiobencarb, I + tolpiralato, I + topamezona, I + tralkoxidim, I + tri-alato, I + triasulfurón, I + triaziflam, I + tribenurón, I + tribenurón-metilo, I + tricopir, I + trietazina, I + trifloxisulfurón, I + trifloxisulfurón-sodio, I + trifludimoxazina, I + trifluralina, I + triflusulfurón, I + triflusulfurón-metilo, I + trihidroxitriazina, I + trinexapac-etilo, I + tritosulfurón, I + éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético) (N.º de reg CAS 353292-31-6). Los compuestos de la presente invención también se pueden combinar con compuestos herbicidas divulgados en los documentos WO06/024820 y/o WO07/096576.

15 Los asociados de mezcla del compuesto de Fórmula (I) también pueden estar en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, por ejemplo, en The Pesticide Manual, decimosexta edición, British Crop Protection Council, 2012.

El compuesto de Fórmula (I) también se puede utilizar en mezclas con otros agentes agroquímicos tales como fungicidas, nematocidas o insecticidas, ejemplos de los cuales se proporcionan en The Pesticide Manual.

20 La relación de mezcla del compuesto de Fórmula (I) con respecto al asociado de mezcla está comprendida preferentemente entre 1: 100 y 1000:1.

Las mezclas se pueden utilizar convenientemente en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso el "principio activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de Fórmula (I) con el asociado de mezcla).

25 Los compuestos de Fórmula (I) según la invención también se pueden utilizar en combinación con uno o más protectores. Asimismo, también se pueden utilizar mezclas de un compuesto de Fórmula (I) según la invención con uno o más herbicidas adicionales en combinación con uno o más protectores. Los protectores pueden ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida (N.º de reg. CAS 221667-31-8), diclormida, fenclorazol-etilo, fenclorim, fluxofenim, furilazol y el isómero *R* correspondiente, isoxadifeno-etilo, mafenpir-dietilo, oxabetrinilo, N-isopropil-4-(2-metoxibenzoilsulfamoil)benzamida (N.º de reg. CAS 221668-34-4). Otras posibilidades incluyen los compuestos protectores descritos, por ejemplo, en el documento EP0365484, por ejemplo, N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Se prefieren particularmente las mezclas de un compuesto de Fórmula (I) con ciprosulfamida, isoxadifeno-etilo, cloquintocet-mexilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

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

40 Preferentemente, la relación de mezcla del compuesto de Fórmula (I) con respecto al protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

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

50 Además, la presente invención proporciona también un procedimiento para controlar malezas en un emplazamiento que comprende plantas de cultivo y malezas, comprendiendo el procedimiento aplicar al emplazamiento una cantidad de una composición según la presente invención que controle las malezas. "Controlar" significa destruir, reducir o retrasar el crecimiento o prevenir o reducir la germinación. En general, las plantas que se han de controlar son plantas no deseadas (malezas). "Emplazamiento" significa la zona en la que las plantas crecen o crecerán.

55 Las tasas de aplicación de los compuestos de Fórmula (I) pueden variar dentro de amplios límites y dependen de la naturaleza del suelo, el procedimiento de aplicación (pre o post-emergente; tratamiento de las semillas; aplicación al surco de semillas; ausencia de labranza, etc.), la planta de cultivo, la maleza o las malezas que se han de controlar, las condiciones climáticas predominantes, y otros factores determinados por el procedimiento de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo diana. Los compuestos de Fórmula (I) según la invención se aplican generalmente a una tasa de 10 a 2000 g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.

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

65 Las plantas útiles en las que se puede utilizar la composición según la invención incluyen cultivos tales como cereales, por ejemplo, cebada y trigo, algodón, colza oleaginosa, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar

y pasto.

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

Debe entenderse que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que se han hecho tolerantes a los herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) mediante procedimientos convencionales de reproducción o mediante ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante procedimientos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas mediante procedimientos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

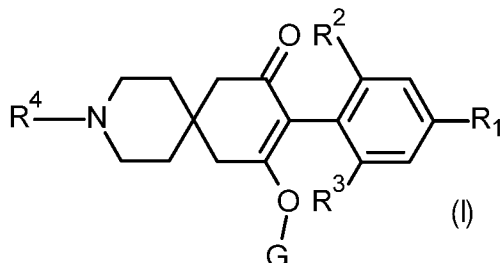
Por cultivos debe entenderse también aquellos que se han modificado para que sean resistentes a insectos nocivos mediante procedimientos de ingeniería genética, por ejemplo, el maíz Bt (resistente al barrenador de maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma de forma natural por las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Se describen ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas, 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. Los ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia a insecticida 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 su material seminal pueden ser resistentes a herbicidas y, 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.

También debe entenderse que los cultivos incluyen aquellos que se obtienen mediante procedimientos convencionales de fitomejoramiento o ingeniería genética y que contienen los denominados rasgos externos (por ejemplo, mejor estabilidad en almacenamiento, mayor valor nutricional y mejor sabor).

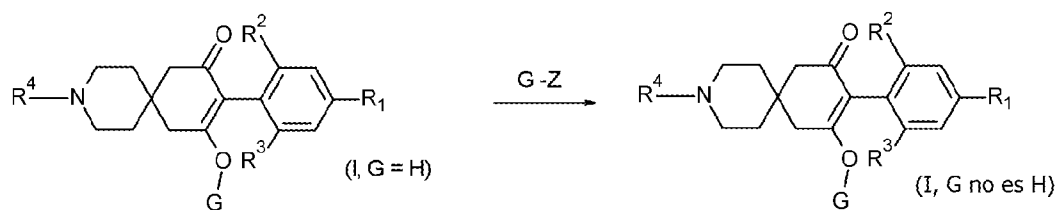
Otras plantas útiles incluyen el pasto, por ejemplo, en campos de golf, praderas, parques y cunetas, o que se cultiva comercialmente para obtener césped, y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

Las composiciones se pueden emplear para controlar plantas no deseadas (colectivamente, "malezas"). Las malezas que se han de controlar pueden ser especies monocotiledóneas, por ejemplo, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* y *Sorghum*, y especies dicotiledóneas, por ejemplo, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* y *Xanthium*. Se ha demostrado que los compuestos de la presente invención muestran una actividad particularmente buena contra determinadas especies de malezas de gramíneas, especialmente *Lolium Perenne*. Las malezas también pueden incluir plantas que se pueden considerar plantas de cultivo pero que crecen fuera de una zona de cultivo ("escapes") o que crecen a partir de semillas abandonadas de una plantación previa de un cultivo diferente ("voluntarios"). Tales voluntarios o escapes pueden ser tolerantes a otros herbicidas determinados.

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

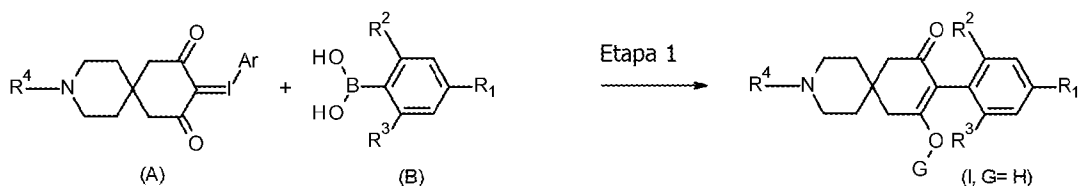


Los compuestos de fórmula (I) en los que G es distinto de hidrógeno pueden prepararse tratando un compuesto de fórmula (I) en el que G es hidrógeno con un reactivo G-Z, en el que G-Z es un agente alquilante tal como un haluro de alquilo, un agente de acilación tal como un cloruro o anhídrido de ácido, un agente de sulfonilación tal como un cloruro de sulfonilo, un agente de carbamiloación tal como un cloruro de carbamoilo, o un agente de carbonatación tal como un cloroformiato, usando procedimientos conocidos.



Esquema 1

5 Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar haciendo reaccionar un iluro de yodonio de fórmula (A), en el que Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido, y un ácido aril borónico de fórmula (B), en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base y en un disolvente adecuado.



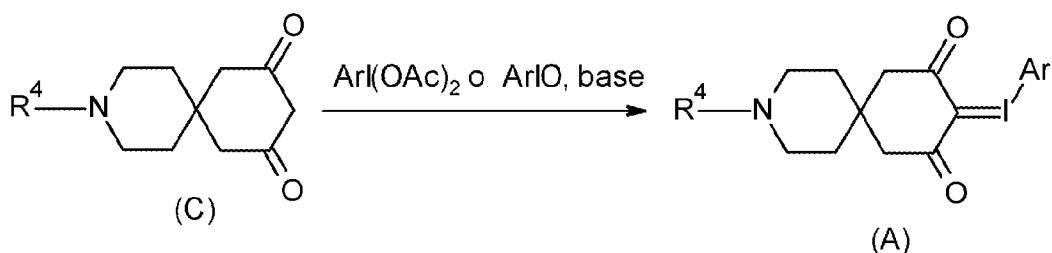
Esquema 2

10 Los catalizadores de paladio adecuados son, por lo general, complejos de paladio (II) o paladio (0), por ejemplo dihaluros de paladio (II), acetato de paladio (II), sulfato de paladio (II), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II), dicloruro de bis(triciclopentilfosfina)paladio (II), dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)paladio (II), bis(dibencilidenaetona)paladio (0) o tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0). El catalizador de paladio también se puede preparar *in situ* a partir de compuestos de paladio (II) o paladio (0) mediante la complejación con los ligandos deseados, por ejemplo combinando la sal de paladio (II) que se ha de complejar, por ejemplo dicloruro de paladio (II) (PdCl₂) o acetato de paladio (II) (Pd(OAc)₂), junto con el ligando deseado, por ejemplo trifenilfosfina (PPh₃), triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo o 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropilbifenilo y el disolvente seleccionado, con un compuesto de fórmula (N), el ácido arilborónico de fórmula (O) y una base. También son adecuados los ligandos bidentados, por ejemplo, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno o 1,2-bis(difenilfosfino)etano. Al calentar el medio de reacción, el complejo de paladio (II) o el complejo de paladio (0) deseado para la reacción de acoplamiento C-C se forma de este modo *in situ* y a continuación inicia la reacción de acoplamiento C-C.

25 Los catalizadores de paladio se utilizan en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 50% en moles, preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 15% en moles, con respecto al compuesto de fórmula (N). La reacción también se puede llevar a cabo en presencia de otros aditivos tales como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo bromuro de tetrabutilamonio. Preferentemente, el catalizador de paladio es acetato de paladio, la base es hidróxido de litio y el disolvente es 1,2-dimetoxietano acuoso.

30 Un compuesto de fórmula (A) se puede preparar a partir de un compuesto de 1,3 diona de fórmula (C) mediante tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como un (diacetoxi)yodobenceno o un yodosilbenceno y una base tal como carbonato sódico acuoso, hidróxido de litio o hidróxido de sodio en un disolvente tal como agua o un alcohol acuoso tal como etanol acuoso usando procedimientos conocidos.

35

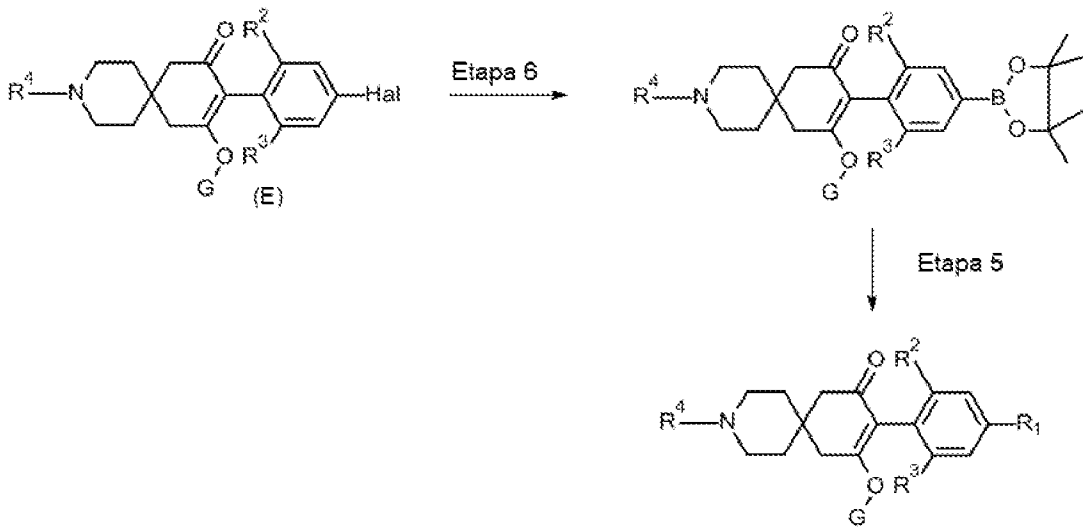
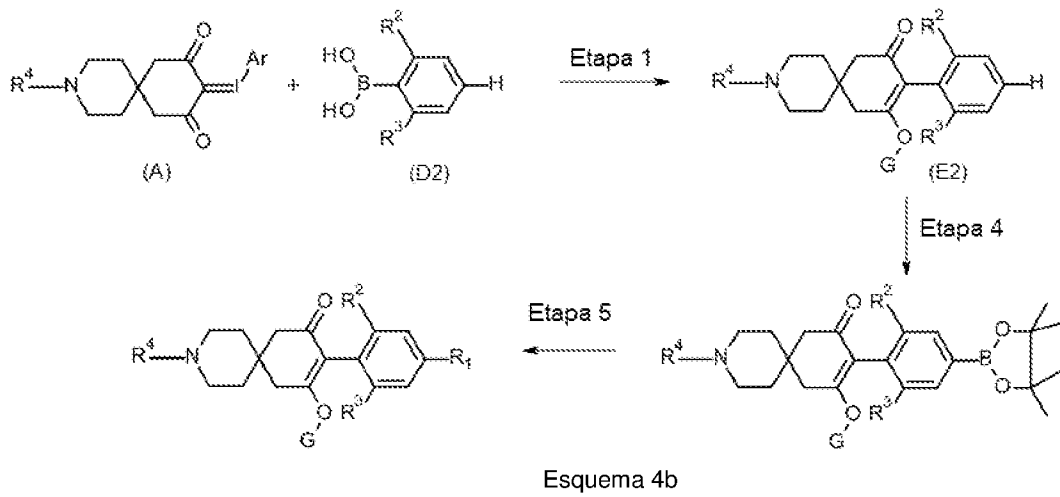
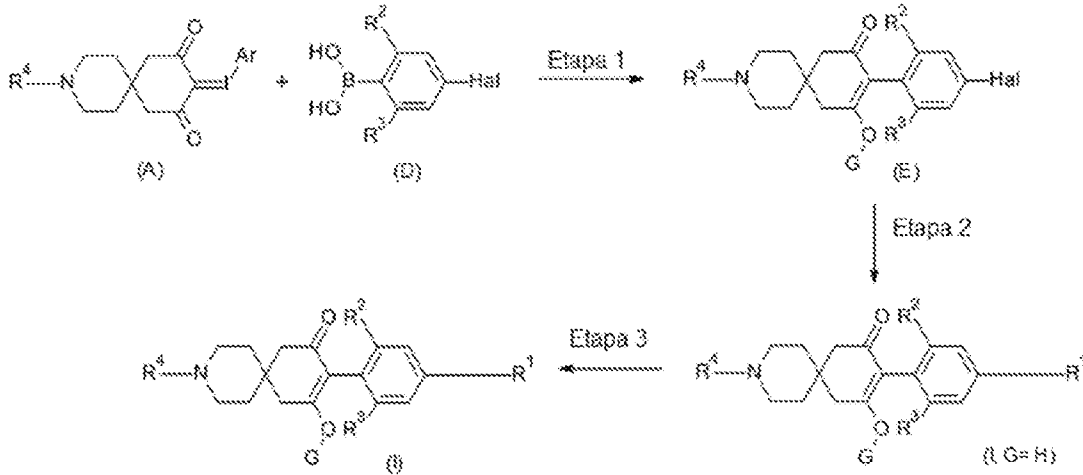


Esquema 3

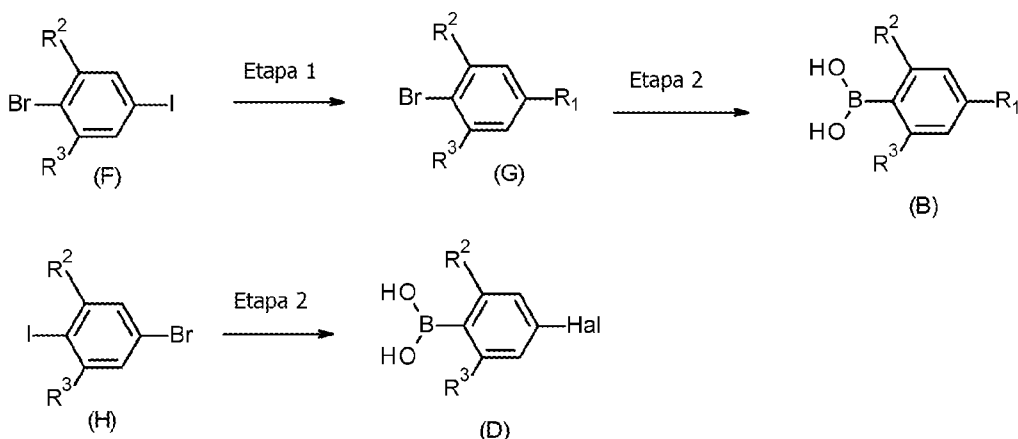
40 Como alternativa, el grupo R¹ puede añadirse posteriormente en la secuencia sintética por acoplamiento de Suzuki o Stille a un ácido borónico apropiado o estannano respectivamente, tal como en la etapa 2 a continuación, Esquema 4a. O una borilación catalizada por iridio de un intermedio de tipo E2 puede proporcionar un boronato que, tras el acoplamiento de Suzuki, puede proporcionar los compuestos de tipo I, Esquema 4b. O el halógeno en el compuesto

E puede convertirse en un boronato, y después un acoplamiento de Suzuki puede proporcionar el producto, Esquema 4c.

5 Como alternativa, un acoplamiento de pirazol catalizado por cobre con intermedios de tipo E puede proporcionar compuestos en los que R¹ es un pirazol sustituido adecuadamente.



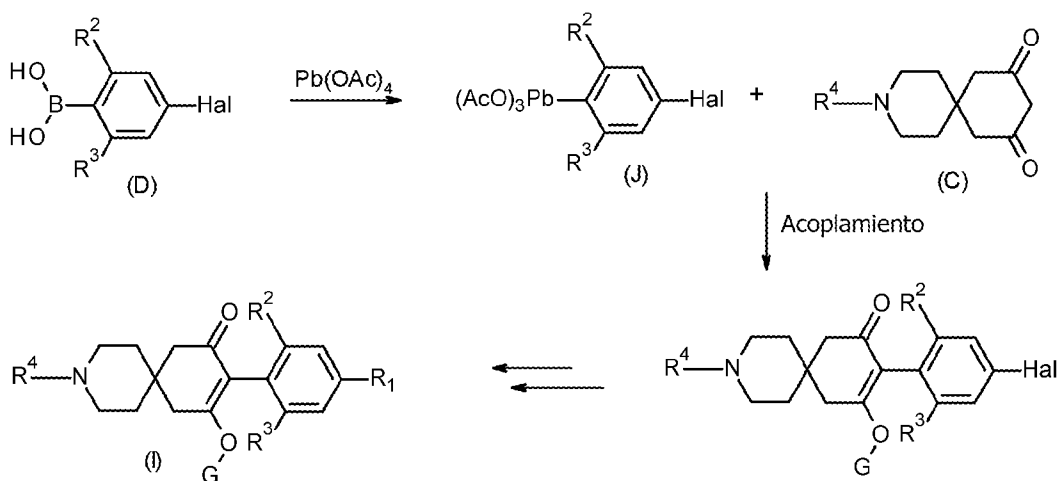
5 Los ácidos borónicos se pueden preparar mediante procedimientos tales como los que se ilustran a continuación en el Esquema 5. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (B) o (D) se puede preparar a partir de un haluro de arilo de fórmula (F) o (H) mediante procedimientos conocidos. Por ejemplo, un haluro de arilo de fórmula (F o H) puede tratarse con un haluro de alquil-litio o alquilmagnesio en un disolvente adecuado, preferentemente dietil éter o tetrahidrofurano, a una temperatura de entre -80 °C y 30 °C, y el reactivo de arilmagnesio o aril-litio obtenido se puede hacer reaccionar después con borato de triarilo (preferentemente trimetilborato) para dar un dialquilboronato de arilo que se puede hidrolizar para proporcionar un ácido borónico de fórmula (B) o (D) en condiciones ácidas.



Esquema 5

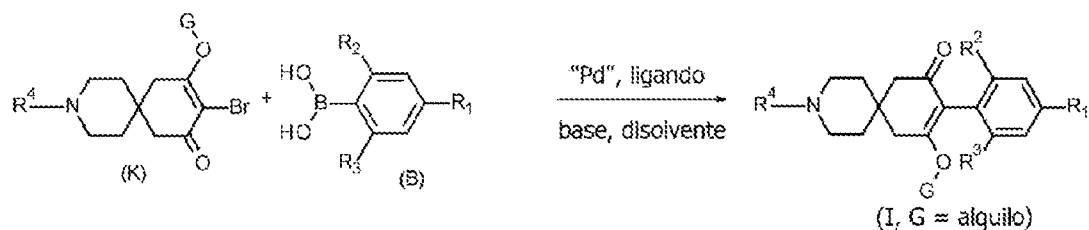
15 Los compuestos de fórmula (I) también se pueden preparar mediante acoplamiento de Pb tal como se muestra en el siguiente esquema haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (D) para formar un reactivo de organoplomo de fórmula (J) y reacción posterior con 1,3 diona (C) en las condiciones descritas, por ejemplo, por J. Pinhey, Pure and Appl. Chem., (1996), 68 (4), 819 y por M. Moloney et al., Tetrahedron Lett., (2002), 43, 3407. Un compuesto de triarilbismuto adecuado en las condiciones descritas, por ejemplo, por A. Yu. Fedorov *et al.*, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., (2005), 54 (11), 2602, y por P. Koech y M. Krische, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126 (17), 5350 y referencias en los mismos se pueden utilizar como un procedimiento relacionado.

20



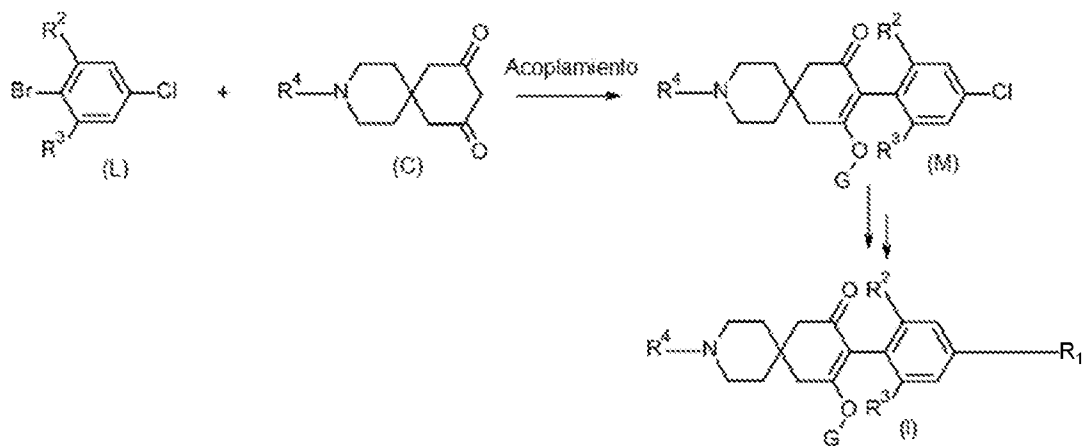
Esquema 6

25 Los compuestos de tipo (I) también pueden prepararse por medio del acoplamiento de paladio tal como se muestra en el siguiente esquema, en el que el ácido borónico de tipo (B) se acopla al halo-alqueno adecuadamente protegido de tipo (K) en un acoplamiento de tipo Suzuki.

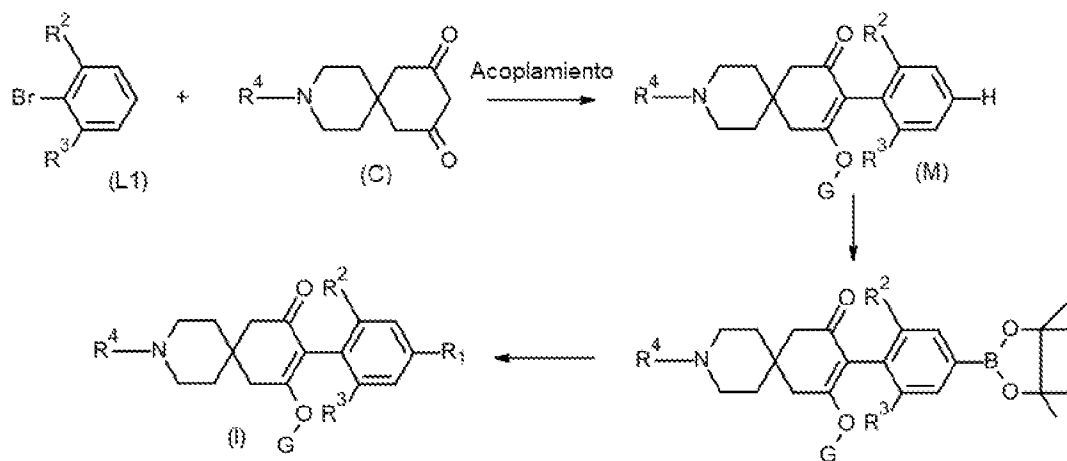


Esquema 7

- 5 Con las condiciones adecuadas, una 1,3 diona adecuada también se puede acoplar directamente a un compuesto de halógeno (por ejemplo, de fórmula (L)) con catálisis de paladio. La arilación del intermedio (M), tal como se ha descrito anteriormente, proporciona compuestos de tipo (I). Como alternativa, un compuesto de tipo L1 puede acoplarse, borilarse tal como se ha descrito anteriormente, y acoplarse de nuevo para dar el producto deseado, Esquema 8b.

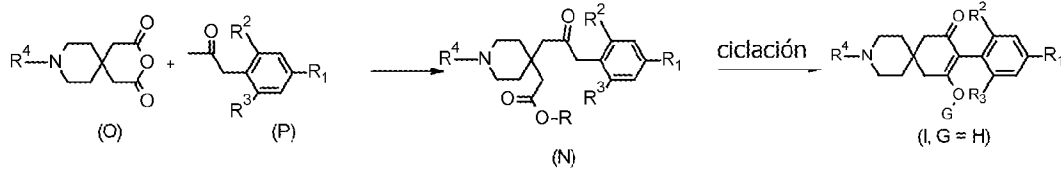


Esquema 8a



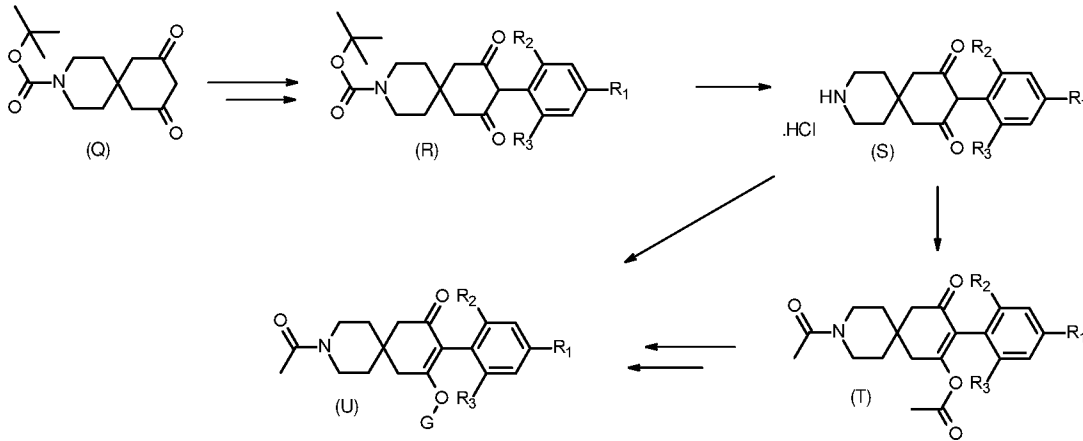
Esquema 8b

- 15 Un compuesto de fórmula (I, G = H) se puede preparar mediante la ciclación de un compuesto de fórmula (N) en el que R es hidrógeno o un grupo alquilo, preferentemente en presencia de un ácido o base, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, por procedimientos análogos a los descritos por T. Wheeler, US 4,209,532. Los compuestos de fórmula (N) se han diseñado particularmente como intermedios en la síntesis de los compuestos de Fórmula (I). Un compuesto de fórmula (N) en el que R es hidrógeno puede ciclarse en condiciones ácidas, preferentemente en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano.
- 20



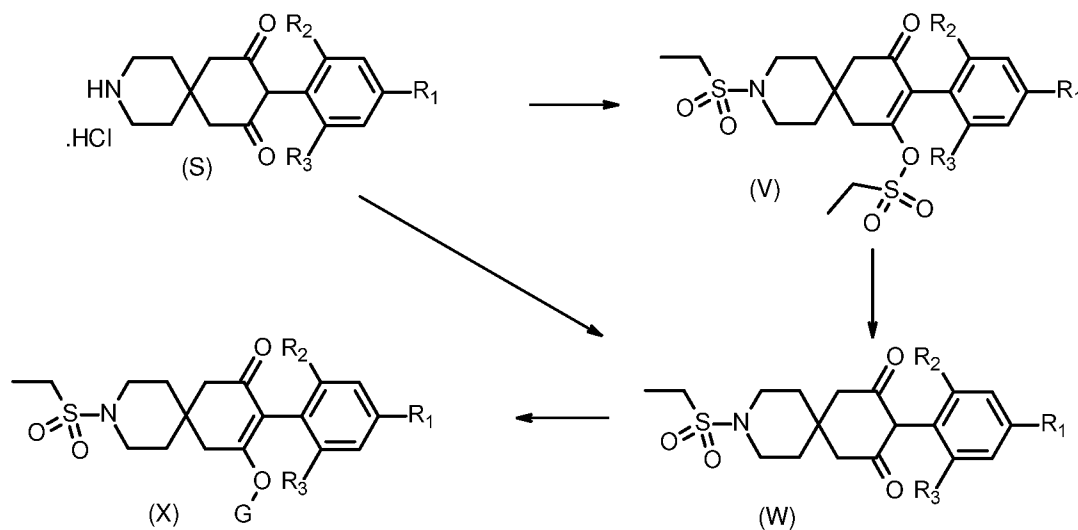
Esquema 9

Los compuestos de tipo (I) también pueden prepararse mediante una funcionalización en etapa tardía utilizando un grupo protector adecuado, tal como se muestra en el siguiente esquema. El compuesto (Q) se puede convertir en el intermedio (R) mediante los procedimientos descritos y después se puede eliminar el grupo protector (tal como el grupo BOC mostrado) (en condiciones ácidas en este ejemplo). El intermedio (S) puede convertirse entonces directamente en compuestos (por ejemplo, (U) o hacerse reaccionar doblemente tanto en átomos de oxígeno como de nitrógeno para obtener compuestos de tipo (T). Los compuestos de tipo (T) se pueden convertir fácilmente en cualquier compuesto de tipo (I); por ejemplo, el enol-éster de (T) se puede hidrolizar selectivamente para dar (U, G = H), que después se puede convertir en (U, G es diferente de H) mediante los procedimientos descritos anteriormente.



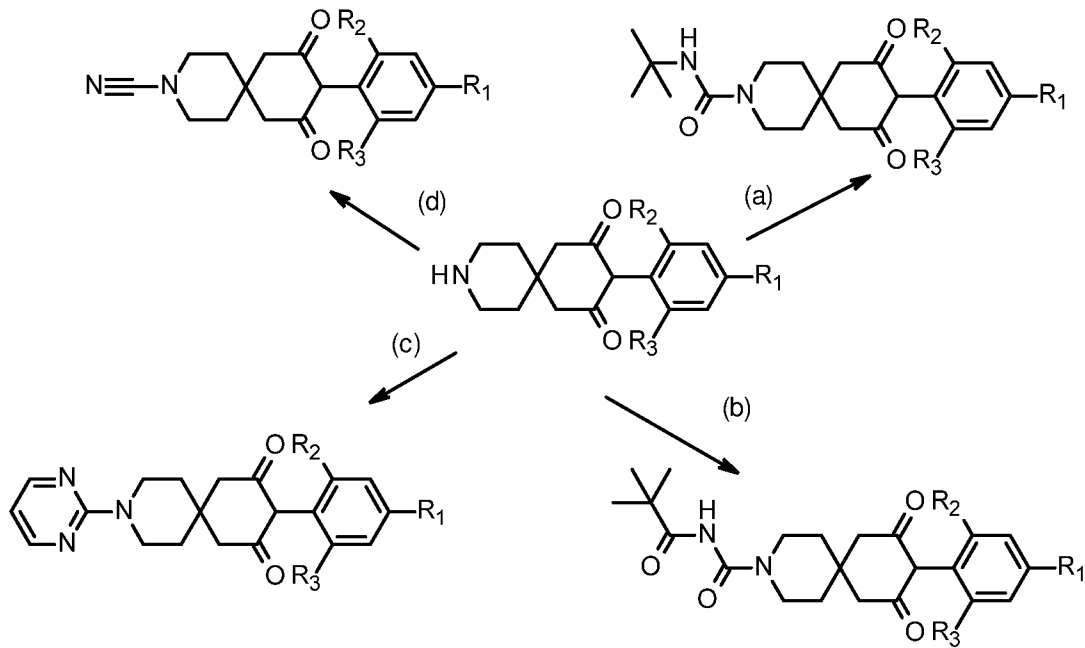
Esquema 10

Como alternativa, la secuencia se puede realizar con sulfonilación en lugar de acilación, tal como sabe un experto en la técnica.



Esquema 11

Los compuestos de ureas, acilureas, N-heteroarilo y N-ciano pueden prepararse a partir del intermedio (S), también mediante procedimientos estándar de la literatura conocidos por los expertos en la técnica, tal como en el esquema 12.

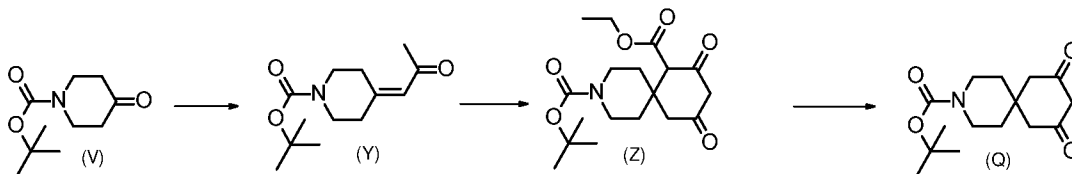


(a) 2-isocianato-2-metil-propano, NEt₃, DCM; (b) isocianato de 2,2-dimetilpropanoílo, NEt₃, DCM; (c) 2-fluoropirimidina, NEt₃, DMSO, 180 °C, microondas; (d) bromuro de cianógeno, DIPEA, DCM.

Esquema 12

5 Pueden prepararse 1,3 dionas tales como estas usando procedimientos tales como el que se muestra a continuación. Por lo tanto, las cetonas disponibles en el mercado (por ejemplo, del tipo (V)) se pueden convertir en el intermedio (Y) y después convertirse en el intermedio (Z) y, finalmente, la descarboxilación proporciona el intermedio (Q) (estos procedimientos se describen en el documento WO2008/110308).

10



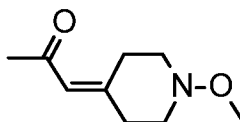
Esquema 13

15 Los ejemplos no limitantes siguientes proporcionan procedimientos de síntesis específicos para compuestos representativos de la presente invención, tal como se indican en las Tablas 1 y 2 a continuación.

Ejemplo 1: Síntesis de 9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona (Compuesto A2).

20

Etapa 1: Síntesis de 1-(1-metoxi-4-piperidiliden)propan-2-ona

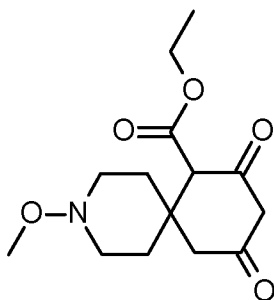


25 A una solución agitada de KOH (30,4 g, 542 mmol) en etanol (440,0 ml) y agua (115,0 ml) se añadió gota a gota 1-dimetoxifosforilpropan-2-ona (75,0 ml, 542 mmol) a 0-5 °C. Después, se añadió en porciones 1-metoxipiperidin-4-ona

(50,0 g, 387 mmol) manteniendo la temperatura interna constante. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. La mayor parte del disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se diluyó con DCM y agua y la capa acuosa se extrajo dos veces con DCM. Los productos orgánicos combinados se lavaron con salmuera, se secaron sobre Na_2SO_4 , se filtraron y se evaporaron a presión reducida para obtener un residuo bruto, que se sometió a cromatografía en columna ultrarrápida para obtener 1-(1-metoxi-4-piperidiliden)propan-2-ona (60 g)

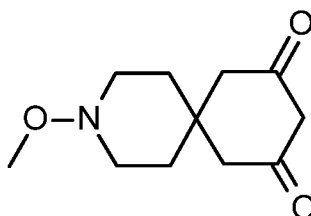
RMN de ^1H (CDCl_3) δ 6,02 (s, 1H), 3,53 (s, 3H), 3,44-3,16 (m, 3H), 2,69-2,62 (m, 3H), 2,36-2,35 (m, 2H), 2,17 (s, 3H).

Etapa 2: Síntesis de 3-metoxi-8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-11-carboxilato de etilo



A una solución agitada de 1-(1-metoxi-4-piperidiliden)propan-2-ona (20,0 g, 118 mmol) en etanol seco (164,0 ml) se añadió propanodioato de dietilo (18,0 ml, 118 mmol) a temperatura ambiente seguido de la adición gota a gota de etóxido sódico (21,0 %, 49,8 g, 275 ml, 154 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 h, después se calentó a reflujo durante 2 h y después se dejó a temperatura ambiente durante una noche. Después, el disolvente se eliminó por evaporación a presión reducida, el producto bruto se diluyó con agua y se lavó con acetato de etilo. Después, la capa acuosa se acidificó con ácido cítrico acuoso (al 10%), se saturó con NaCl sólido y se extrajo con acetato de etilo. Los productos orgánicos combinados se lavaron con salmuera, se secaron sobre Na_2SO_4 , se filtraron y se concentraron para obtener un residuo bruto, que se trituró con n-hexano, se decantó, y el residuo obtenido se secó para obtener una goma de color marrón, que se usó en bruto en la etapa siguiente.

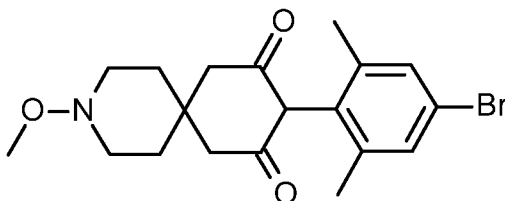
Etapa 3: Síntesis de 3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona



Se recogió 3-metoxi-8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-11-carboxilato de etilo (27,8 g, 98,1 mmol) en etanol (70,0 ml). Se añadió hidróxido sódico (12,0 M, 140 ml, 1685 mmol) a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante el fin de semana. Después, la mezcla de reacción se evaporó y se acidificó con una solución al 10% de ácido cítrico a 0 °C a pH 5-6, se lavó con NaCl saturado, y se extrajo varias veces con acetato de etilo. Los productos orgánicos combinados se lavaron con salmuera, se secaron sobre Na_2SO_4 , se filtraron y se concentraron para dar un sólido pegajoso de color marrón. Este se trituró con n-hexano, después de decantar el hexano el sólido resultante se secó a presión reducida para obtener 3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona en forma de un sólido de color marrón claro; (16 g).

RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) δ 11,06 (s a, 1H), 5,17 (s, 1H), 3,39 (s, 3H), 3,05 (s a, 4H), 2,31-2,13 (m, 4H), 1,63 (s a, 2H), 1,40 (s a, 2H).

Etapa 4: Síntesis de 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona

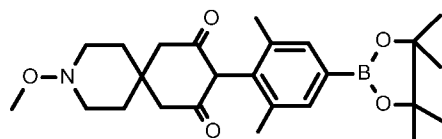


A una solución agitada de 3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona (7,36 g, 34,8 mmol) en cloroformo (200 ml) en una atmósfera de nitrógeno se añadió 4-dimetilaminopiridina (21,3 g, 174 mmol). La mezcla de reacción se agitó

durante 15 min a temperatura ambiente, después se añadió tolueno (99,0 ml) seguido de la adición de acetato de [diacetoxi-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)plumbilo] (19,8 g, 34,8 mmol) en cloroformo (130 ml). La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 3 h y después se dejó en reposo a temperatura ambiente durante una noche. La mezcla de reacción se acidificó con ácido cítrico al 10% y la mezcla se filtró a través de celite. El celite se lavó con cloroformo y la capa acuosa se extrajo dos veces con cloroformo. Los productos orgánicos combinados se lavaron con salmuera, se secaron sobre Na₂SO₄, se filtraron y se evaporaron para obtener una goma de color marrón. Ésta se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida para dar 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona en forma de un sólido de color blanco (7,5 g)

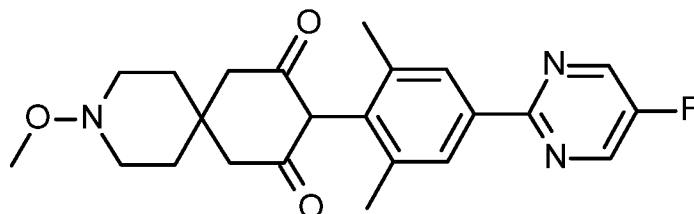
RMN de ¹H (DMSO-D6): δ 10,53 (s a, 1H), 7,18 (s, 2H), 3,41 (s, 3H), 3,11-3,02 (m, 2H), 2,67 (m, 2H), 2,33-2,28 (m, 4H), 1,95 (s, 6H), 1,79 (s a, 2H), 1,50 (s a, 2H).

Etapas 5: Síntesis de 9-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona



Se combinó 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-8-hidroxi-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undec-8-en-10-ona (1,00 g, 2,54 mmol) con 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (1,93 g, 7,61 mmol), acetato potásico (0,747 g, 7,61 mmol), Pd₂dba₃ (0,232 g, 0,254 mmol) y ligando S-Phos (0,208 g, 0,507 mmol) en 1,4-dioxano (20 ml). La mezcla se desgasificó mediante agitación con burbujeo de nitrógeno durante 15 min, después se calentó en un baño de aceite a 120 °C durante 4 h. El tratamiento y la purificación por cromatografía en columna ultrarrápida proporcionaron 9-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona (LC-MS: M+H=442).

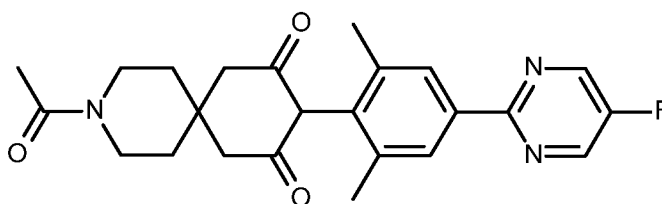
Etapas 6: Síntesis de 9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona (Compuesto A2).

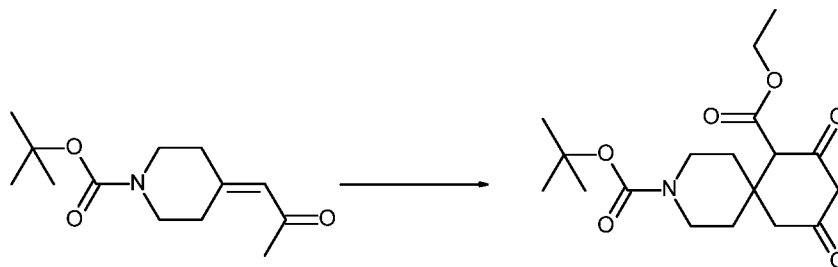


Se recogieron 9-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona (3,60 g, 6,48 mmol), 2-bromo-5-fluoro-pirimidina (1,15 g, 6,48 mmol), PdCl₂(dppf).DCM (1,06 g, 1,30 mmol), y K₃PO₄ (5,50 g, 25,9 mmol) en 1,2-dimetoxietano (50,0 ml). Después, se añadió agua (25,0 ml). La solución se desgasificó con nitrógeno durante 30 min. La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 100 °C durante 3 h. La mezcla de reacción se filtró y se evaporó para obtener un residuo bruto, que se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida y la posterior trituración y captación de metales (resina de propano-tiol soportada en sílice) proporcionó 9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-3-metoxi-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona en forma de un sólido de color blanco.

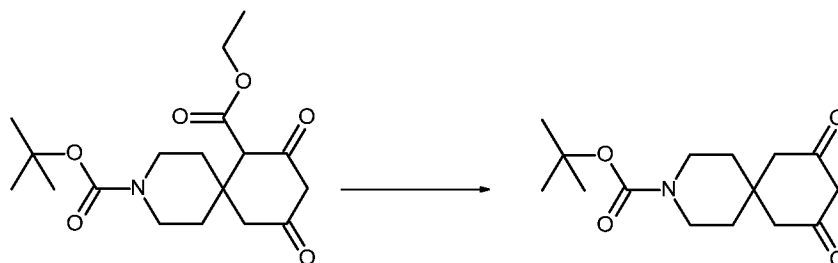
RMN de ¹H (400 MHz, Metanol-d₄) δ = 8,77 - 8,68 (m, 2H), 8,07 - 8,00 (m, 2H), 3,56 - 3,46 (m, 3H), 3,25 - 3,11 (m, 2H), 2,77 - 2,60 (m, 4H), 2,57 - 2,39 (m, 2H), 2,17 - 2,08 (m, 6H), 2,04 - 1,92 (m, 2H), 1,75 - 1,58 (m, 2H).

Ejemplo 2: Síntesis de 3-acetil-9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona (Compuesto A13).

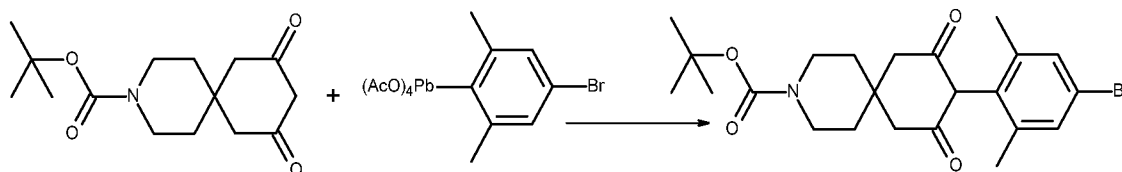


Etap 1: Síntesis de O11-etil-8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3,11-dicarboxilato de O3-terc-butilo

Se disolvió 4-acetonilidenpiperidin-1-carboxilato de *terc*-butilo (12,9 g, 54,0 mmol) en etanol (100 ml) y se añadió propanodioato de dietilo (54,12 mmol). La mezcla de reacción se trató con una solución de etóxido sódico que se había preparado mediante la adición de sodio (54,1 mmol) a etanol (30 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas y después se calentó a reflujo durante 1 hora. Tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se concentró al vacío para dar O11-etil-8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3,11-dicarboxilato de O3-terc-butilo en forma de un aceite, que se usó en la etapa siguiente sin purificación adicional.

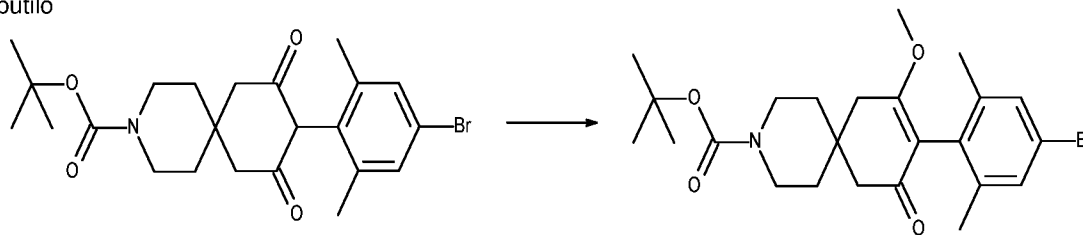
Etap 2: Síntesis de 8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3-carboxilato de *terc*-butilo

Se disolvió O11-etil-8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3,11-dicarboxilato de O3-terc-butilo de la etapa 1 en NaOH acuoso (12 M, 5 ml) y se agitó durante 5 horas. La mezcla de reacción se acidificó a pH 6 mediante la adición de HCl conc. a 0 °C, y se extrajo con EtOAc. Los productos orgánicos se secaron y se concentraron al vacío para dar un sólido de color amarillo que tras su trituración proporcionó un polvo de color rosa pálido de 8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3-carboxilato de *terc*-butilo. La capa acuosa se acidificó adicionalmente a pH 2 mediante la adición de HCl conc. y se extrajo con EtOAc. Los productos orgánicos se secaron y se concentraron al vacío para dar un sólido de color amarillo pálido que, tras su trituración con éter, proporcionó un lote adicional de polvo de color amarillo pálido de 8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3-carboxilato de *terc*-butilo (3,914 g, 13,91 mmol). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) 3,51 - 3,25 (m, 4H), 2,69 - 2,54 (m, 4H), 1,47 - 1,43 (m, 9H), 1,44 - 1,39 (m, 4H).

Etap 3: Síntesis de 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3-carboxilato de *terc*-butilo

Se disolvieron 8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3-carboxilato de *terc*-butilo (0,5 g, 1,8 mmol) y DMAP (1,1 g, 8,9 mmol) en cloroformo (20 ml). La mezcla de reacción se agitó en atmósfera de nitrógeno durante 10 minutos y se añadió tolueno (5 ml) seguido de acetato de [diacetoxi-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)plumbilo] (1,2 g, 2,1 mmol). La suspensión resultante se calentó en una atmósfera de nitrógeno a 75 °C durante 3 horas y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se trató con HCl 2 M (50 ml) y se formó un precipitado de color blanco en agitación. La mezcla se filtró y la fase orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con DCM. Los productos orgánicos combinados se secaron (MgSO₄), se evaporaron y se purificaron por cromatografía en columna ultrarrápida (gradiente de elución: 5 - 100% de EtOAc:iso-hexano) para dar 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3-carboxilato de *terc*-butilo (0,51 g, 1,1 mmol). RMN de ¹H (400 MHz, Metanol-d₄) 7,25 - 7,10 (m, 2H), 3,54 - 3,43 (m, 4H), 2,61 - 2,52 (m, 4H), 2,05 - 1,98 (m, 6H), 1,72 - 1,56 (m, 4H), 1,48 - 1,39 (m, 9H).

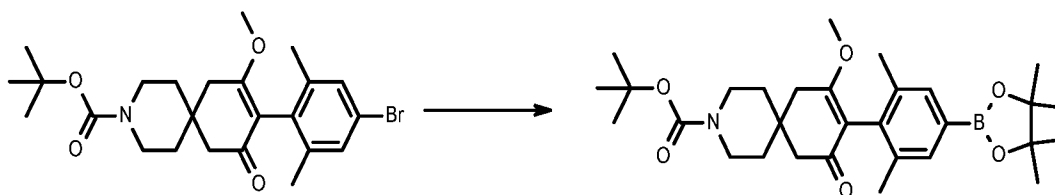
Etapla 4: Síntesis de 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *tert*-butilo



Se suspendió 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-8,10-dioxo-3-azaespiro[5.5]undecano-3-carboxilato de *tert*-butilo (1,150 g, 2,476 mmol) en acetona (50 ml) y después se añadió carbonato potásico (1,500 equiv., 3,714 mmol) seguido de yodometano (5 equiv., 12,38 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después, la mezcla de reacción se concentró al vacío, después se inactivó mediante dilución cuidadosa en HCl 2 M (efervescencia) y se extrajo dos veces con EtOAc. Los productos orgánicos se secaron y se concentraron al vacío para dar 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *tert*-butilo (1,180 g, 2,467 mmol, 99%) en forma de una espuma de color naranja.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ = 7,20 - 7,13 (m, 2H), 3,64 - 3,53 (m, 5H), 3,38 - 3,28 (m, 2H), 2,64 - 2,49 (m, 4H), 2,05 - 2,01 (m, 6H), 1,72 - 1,63 (m, 4H), 1,48 - 1,43 (m, 9H)

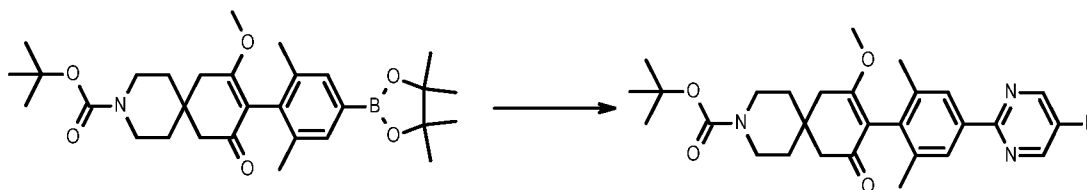
Etapla 5: Síntesis de 9-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *tert*-butilo



Se combinó 9-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *tert*-butilo con 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (1,500 equiv., 3,700 mmol), acetato potásico (1,500 equiv., 3,700 mmol), (1E,4E)-1,5-difenilpenta-1,4-dien-3-ona paladio (0,04 equiv., 0,09866 mmol) y dicalohexil-[2-(2,6-dimetoxifenil)fenil]fosfano (0,08 equiv., 0,1973 mmol) en 1,4-dioxano (21 ml), y el matraz se purgó con 2 ciclos de vacío/ N_2 . La mezcla se calentó a 100 °C durante una noche. Después, se añadieron 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (1,500 equiv., 3,700 mmol), (1E,4E)-1,5-difenilpenta-1,4-dien-3-ona paladio (0,04 equiv., 0,09866 mmol) y dicalohexil-[2-(2,6-dimetoxifenil)fenil]fosfano (0,08 equiv., 0,1973 mmol) y la mezcla de reacción se calentó durante 6 h adicionales. Después, se añadieron 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (1,500 equiv., 3,700 mmol), (1E,4E)-1,5-difenilpenta-1,4-dien-3-ona paladio (0,04 equiv., 0,09866 mmol) y dicalohexil-[2-(2,6-dimetoxifenil)fenil]fosfano (0,08 equiv., 0,1973 mmol) y la mezcla de reacción se calentó durante el fin de semana. Tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se diluyó con HCl 2 M y se extrajo dos veces con EtOAc. Los productos orgánicos se secaron y se concentraron al vacío para dejar un sólido de color naranja, que se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida (elución en gradiente: 5 - 60% de EtOAc:iso-hexano) para dar 9-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *tert*-butilo (0,133 g, 0,253 mmol) en forma de una goma de color naranja.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,53 - 7,46 (m, 2H), 3,62 - 3,56 (m, 2H), 3,56 - 3,47 (m, 3H), 3,42 - 3,28 (m, 2H), 2,62 - 2,53 (m, 4H), 2,10 - 2,05 (m, 6H), 1,74 - 1,62 (m, 4H), 1,49 - 1,44 (m, 9H), 1,28 - 1,25 (m, 12H)

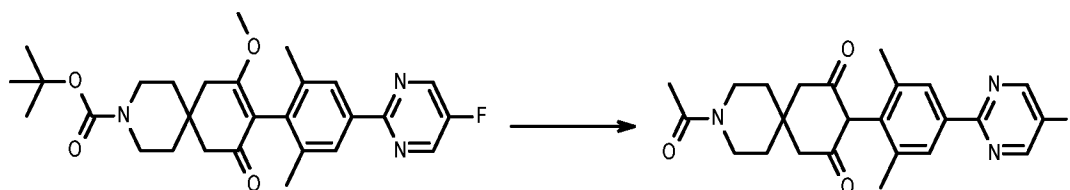
Etapa 6: Síntesis de 9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *terc*-butilo



Se recogieron 9-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil]-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *terc*-butilo (0,460 g, 0,875 mmol) y 2-cloro-5-fluoro-pirimidina (1,2 equiv., 1,05 mmol) en 1,2-dimetoxietano (6,15 ml/mmol) en un vial para microondas. Se añadió PdCl₂(dppf).DCM (0,2 equiv., 0,175 mmol) seguido de una solución de fosfato tripotásico (4,0 equiv., 3,50 mmol) disuelta en agua (1,54 ml/mmol, 75 mmol). La mezcla se calentó a 100 °C durante 45 min en el microondas. Tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se diluyó con agua y se extrajo dos veces con EtOAc. Los productos orgánicos se separaron, después se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron al vacío para dar una goma de color marrón oscuro, que se purificó mediante cromatografía en columna ultrarrápida para dar 9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *terc*-butilo (0,214 g, 0,432 mmol).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8,68 - 8,52 (m, 2H), 8,10 - 7,96 (m, 2H), 3,68 - 3,53 (m, 5H), 3,42 - 3,30 (m, 2H), 2,68 - 2,49 (m, 4H), 2,19 - 2,00 (m, 6H), 1,76 - 1,60 (m, 4H), 1,51 - 1,41 (m, 9H)

Etapa 7: Síntesis de 3-acetil-9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona (Compuesto A13).



Se agitó 9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-8-metoxi-10-oxo-3-azaespiro[5.5]undec-8-eno-3-carboxilato de *terc*-butilo (0,187 g, 0,377 mmol) durante 1 hora a temperatura ambiente en cloruro de hidrógeno (4 M en 1,4-dioxano, 5 ml, 20 mmol), después de este tiempo la mezcla de reacción se concentró al vacío para dar un sólido de color amarillo pálido. Este material se suspendió en diclorometano (5 ml). Se añadió N,N-dietiletanamina (2 equiv., 0,754 mmol) seguido de cloruro de acetilo (2,5 equiv., 0,942 mmol), después de lo cual todos los sólidos se pusieron en solución, y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se diluyó con HCl 2 M y se extrajo dos veces con DCM. Los productos orgánicos se concentraron al vacío para dar un sólido de color amarillo que se recogió en acetona (5,89 ml/mmol). Se añadió HCl (solución 2 M) (5,89 ml/mmol, 4,44 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante 3 horas, tiempo durante el cual se extrajo un sólido de color pálido de la solución. El enfriamiento de la mezcla de reacción, la filtración y el secado en el sinterizador proporcionaron 3-acetil-9-[4-(5-fluoropirimidin-2-il)-2,6-dimetil-fenil]-3-azaespiro[5.5]undecano-8,10-diona (0,1100 g, 0,2597 mmol) en forma de un polvo de color crema.

RMN de ¹H (400 MHz, Metanol-d₄) δ = 8,78 - 8,68 (m, 2H), 8,08 - 8,03 (m, 2H), 3,68 - 3,55 (m, 4H), 2,70 - 2,57 (m, 4H), 2,17 - 2,14 (m, 6H), 2,13 - 2,11 (m, 3H), 1,83 - 1,64 (m, 4H)

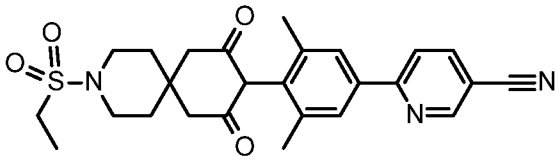
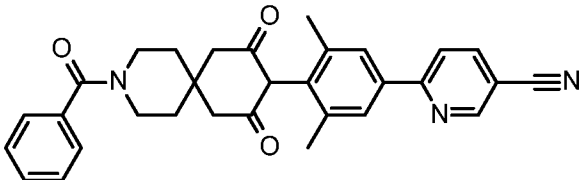
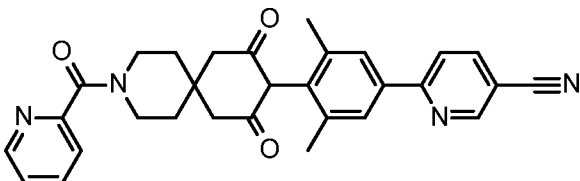
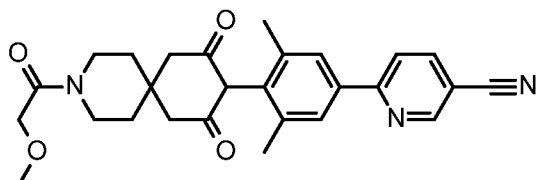
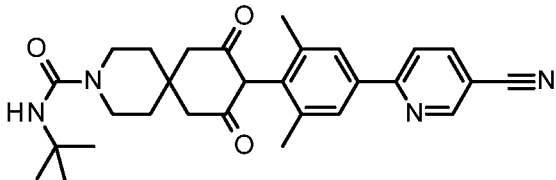
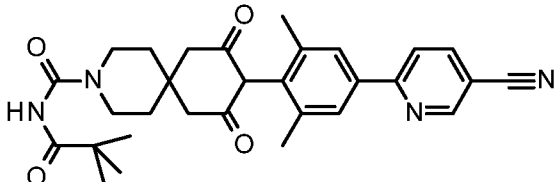
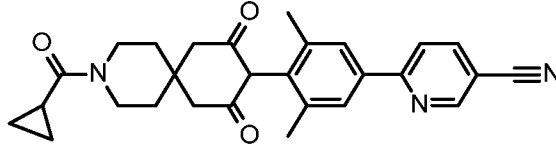
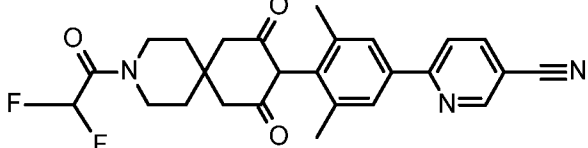
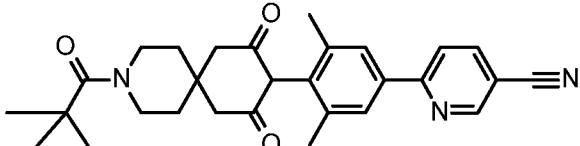
Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

Tabla 1

COMP	Estructura	RMN
A1		^1H DMSO-D6: 8,94 (s, 2H), 7,92 (s, 2H), 3,41 (s, 3H), 3,32 (s a, 2H), 3,10 (s a, 2H), 2,39 (s a, 2H), 2,19 (s a, 2H), 2,06 (s, 6H), 1,81 (s a, 2H), 1,45 (s a, 2H)
A2		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,77 - 8,68 (m, 2H), 8,07 - 8,00 (m, 2H), 3,56 - 3,46 (m, 3H), 3,25 - 3,11 (m, 2H), 2,77 - 2,60 (m, 4H), 2,57 - 2,39 (m, 2H), 2,17 - 2,08 (m, 6H), 2,04 - 1,92 (m, 2H), 1,75 - 1,58 (m, 2H)
A3		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,95 - 8,84 (m, 1H), 8,19 - 8,12 (m, 1H), 8,07 - 7,95 (m, 1H), 7,81 - 7,60 (m, 2H), 3,57 - 3,46 (m, 3H), 3,26 - 3,07 (m, 2H), 2,77 - 2,59 (m, 4H), 2,56 - 2,36 (m, 2H), 2,18 - 2,05 (m, 6H), 2,02 - 1,87 (m, 2H), 1,73 - 1,54 (m, 2H)
A4		^1H DMSO-D6 a 100°C: 9,67 (s a, 1H), 6,77 (s, 2H), 3,44 (s, 3H), 2,85 (s a, 4H), 2,45 (s, 4H), 2,22 (s, 3H), 1,94 (s, 6H), 1,68 (s a, 4H).
A5		^1H DMSO-D6 a 100°C: 8,55 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 7,44 (s, 2H), 3,46 (s, 3H), 3,01 (s a, 4H), 2,42 (s a, 4H), 2,02 (s, 6H), 1,73 (s a, 4H).
A6		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,65 - 7,47 (m, 2H), 7,29 - 7,20 (m, 2H), 7,18 - 6,97 (m, 2H), 3,55 - 3,48 (m, 3H), 3,26 - 3,09 (m, 2H), 2,74 - 2,57 (m, 4H), 2,54 - 2,41 (m, 2H), 2,01 - 1,85 (m, 2H), 1,72 - 1,55 (m, 2H)
A7		RMN de ^1H : (400MHz, DMSO-D6) δ 9,99 (s, 1H), 7,77-7,74 (m, 2H), 7,31-7,27 (m, 2H), 6,79-6,77 (2H), 3,69 (s, 6H), 3,41 (s, 3H), 3,11 (s a, 2H), 2,66-2,61 (m, 2H), 2,32 (2H), 2,18 (s a, 2H), 1,86 (s a, 2H), 1,45 (s a, 2H).

COMP	Estructura	RMN
A8		RMN de ^1H : (400MHz Metanol-d4) δ 8,78 (s, 2H), 7,71 (s, 2H), 3,80 (s, 6H), 3,60 (s, 3H), 3,30 (s a, 2H), 2,82 (m, 2H), 2,63 (s a, 2H), 2,46 (s a, 2H), 2,03 (m, 2H), 1,66 (m, 2H)
A9		RMN de ^1H (400MHz DMSO-D6) δ 10,23 (s, 1H), 7,73-7,69 (m, 2H), 7,30-7,26 (m, 2H), 7,03 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,68 (s, 3H), 3,42 (s, 3H), 3,12 (s a, 2H), 2,69-2,67 (m, 2H), 2,33-2,18 (m, 2H), 2,02 (s, 3H), 1,94-1,92 (s a, 2H), 1,78 (s a, 2H), 1,49 (s a, 2H).
A10		RMN de ^1H : (400MHz, Metanol-d4) δ 8,75 (s, 2H), 7,89 (s, 1H), 7,81 (s, 1H), 3,78 (s, 3H), 3,52 (s, 3H), 3,19 (m, 2H), 2,65-2,63 (m, 4H), 2,46-2,43 (m, 2H), 2,14 (s, 3H), 2,06 (1H), 1,89 (1H), 1,63 (2H)
A11		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,63 - 7,54 (m, 2H), 7,30 - 7,24 (m, 2H), 7,17 - 7,05 (m, 2H), 3,52 - 3,43 (m, 5H), 2,63 - 2,59 (m, 4H), 2,15 - 2,07 (m, 6H), 1,71 - 1,60 (m, 4H), 1,51 - 1,40 (m, 9H)
A12		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,63 - 7,54 (m, 2H), 7,29 - 7,24 (m, 2H), 7,17 - 7,05 (m, 2H), 3,69 - 3,53 (m, 4H), 2,65 - 2,61 (m, 4H), 2,15 - 2,08 (m, 9H), 1,81 - 1,74 (m, 2H), 1,70 - 1,65 (m, 2H)
A13		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,78 - 8,68 (m, 2H), 8,08 - 8,03 (m, 2H), 3,68 - 3,55 (m, 4H), 2,70 - 2,57 (m, 4H), 2,17 - 2,14 (m, 6H), 2,13 - 2,11 (m, 3H), 1,83 - 1,64 (m, 4H)
A14		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,97 - 8,89 (m, 1H), 8,23 - 8,13 (m, 1H), 8,08 - 7,99 (m, 1H), 7,82 - 7,68 (m, 2H), 3,67 - 3,59 (m, 4H), 2,68 - 2,61 (m, 4H), 2,17 - 2,15 (m, 6H), 2,13 - 2,11 (m, 3H), 1,83 - 1,66 (m, 4H)

COMP	Estructura	RMN
A15		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4): δ 8,77 (s, 2H), 7,71 (s, 2H), 3,81 (s, 6H), 3,63 (t, 2H), 3,57 (t, 2H), 2,57 (s, 4H), 2,11 (s, 3H), 1,77 (t, 2H), 1,68 (t, 2H)
A16		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4): 8,94 (d, 1H), 8,21-8,18 (m, 1H), 8,11 (d, 1H), 7,37 (s, 2H), 3,81 (s, 6H), 3,62 (t, 2H), 3,57 (t, 2H), 2,55 (s, 4H), 2,11 (s, 3H), 1,77 (t, 2H), 1,68 (t, 2H)
A17		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4): 8,76 (s, 2H), 7,89 (s, 1H), 7,82 (s, 1H), 3,79 (s, 3H), 3,63 (t, 2H), 3,58 (t, 2H), 2,61 (s, 4H), 2,15-2,11 (6H), 1,83-1,65 (m, 4H).
A18		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4): δ 8,94 (d, 1H), 8,19-8,17 (m, 1H), 8,08 (d, 1H), 7,56 (s, 2H), 3,80 (s, 3H), 3,63 (t, 2H), 3,58 (t, 2H), 2,61 (s, 4H), 2,16-2,11 (6H), 1,83-1,65 (m, 4H)
A19		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,36 - 8,32 (m, 1H), 7,68 - 7,64 (m, 1H), 7,46 - 7,39 (m, 2H), 3,87 - 3,76 (m, 1H), 3,69 - 3,61 (m, 1H), 3,59 - 3,54 (m, 1H), 3,53 - 3,44 (m, 1H), 2,91 - 2,86 (m, 2H), 2,69 - 2,64 (m, 2H), 2,14 - 2,12 (m, 6H), 2,12 - 2,11 (m, 3H), 1,91 - 1,87 (m, 4H)
A20		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,67-7,64 (m, 2H), 7,18-7,14 (m, 2H), 6,81 (s, 2H), 3,78 (s, 6H), 3,62-3,57 (m, 4H), 2,57 (s, 4H), 2,11 (s, 3H), 1,76-1,68 (m, 4H)
A21		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,67 - 7,59 (m, 2H), 7,19 - 7,10 (m, 2H), 7,06 (m, 1H), 6,97 (m, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,64 - 3,57 (m, 4H), 2,60 (s, 4H), 2,12 (m, 6H), 1,86 - 1,61 (m, 4H)

COMP	Estructura	RMN
A22		RMN de ^1H (DMSO- D_6 , 400MHz): δ = 9,06 (s, 1H), 8,36-8,33 (m, 1H), 8,15 (d, 1H), 7,79 (s, 2H), 3,23 (t, 4H), 3,11-3,05 (m, 2H), 2,08 (s, 6H), 1,68 (t, 4H), 1,22 (t, 3H)
A23		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,91 (s, 1H), 8,17-8,14 (m, 1H), 8,02 (d, 1H), 7,76 (s, 2H), 7,48-7,42 (m, 5H), 3,82 (t, 2H), 3,49 (t, 2H), 2,65 (s, 4H), 2,17-2,13 (6H), 1,83-1,70 (m, 4H)
A24		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,90 (d, 1H), 8,60 (d, 1H), 8,16-8,14 (m, 1H), 8,02 (d, 1H), 7,98-7,94 (m, 1H), 7,77-7,76 (2H), 7,59 (d, 1H), 7,52-7,49 (m, 1H), 3,85 (t, 2H), 3,48 (t, 2H), 2,71-2,61 (m, 4H), 2,17 (s, 3H), 2,12 (s, 3H), 1,85 (t, 2H), 1,75 (t, 2H).
A25		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,91 (d, 1H), 8,17-8,14 (m, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,77 (s, 2H), 4,17 (s, 2H), 3,65 (t, 2H), 3,52 (t, 2H), 3,40 (s, 3H), 2,61 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,76 (t, 2H), 1,71 (t, 2H).
A26		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,91 (d, 1H), 8,17-8,14 (m, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,77 (s, 2H), 3,41 (t, 4H), 2,59 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,69 (t, 4H), 1,33 (s, 9H).
A27		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,91 (d, 1H), 8,17-8,14 (m, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,77 (s, 2H), 3,55 (t, 4H), 2,62 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,77 (t, 4H), 1,24 (s, 9H),
A28		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,91 (d, 1H), 8,17-8,14 (m, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,77 (s, 2H), 3,83 (t, 2H), 3,65 (t, 2H), 2,63 (s, 4H), 2,17 (s, 6H), 1,99-1,96 (m, 1H), 1,80 (t, 2H), 1,69 (t, 2H), 0,88-0,79 (m, 4H)
A29		RMN de ^1H (DMSO- D_6 , 400MHz): δ = 9,06 (d, 1H), 8,36-8,33 (m, 1H), 8,14 (d, 1H), 7,79 (s, 2H), 6,73 (t, 1H), 3,54 (t, 4H), 2,52 (s, 4H), 2,08 (s, 6H), 1,66-1,61 (m, 4H).
A30		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,91 (d, 1H), 8,17-8,14 (m, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,77 (s, 2H), 3,71 (t, 4H), 2,62 (s, 4H), 2,17 (s, 6H), 1,72 (t, 4H), 1,29 (s, 9H),

COMP	Estructura	RMN
A31		RMN de ^1H (DMSO-D ₆ , 400MHz): δ = 9,03 (d, 1H), 8,70 (d, 1H), 8,33-8,29 (m, 1H), 8,13-8,04 (m, 3H), 7,75 (s, 2H), 7,70-7,67 (m, 1H), 3,49 (t, 4H), 2,41 (s, 4H), 2,08 (s, 6H), 1,65 (t, 4H).
A32		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d ₄) δ = 8,74 (s, 2H), 8,06 (s, 2H), 3,37 (t, 4H), 3,09-3,04 (m, 2H), 2,63 (s, 4H), 2,14 (s, 6H), 1,81 (t, 4H), 1,33 (t, 3H).
A33		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d ₄) δ = 8,73 (s, 2H), 8,04 (s, 2H), 7,48-7,42 (m, 5H), 3,83 (s a, 2H), 3,49 (s a, 2H), 2,65 (s, 4H), 2,16-2,12 (6H), 1,83 (s a, 2H), 1,71 (s a, 2H).
A34		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d ₄) δ = 8,72 (s, 2H), 8,59 (d, 1H), 8,04-8,02 (2H), 7,97-7,94 (m, 1H), 7,59 (d, 1H), 7,51-7,48 (m, 1H), 3,85 (t, 2H), 3,47 (t, 2H), 2,68-2,59 (m, 4H), 2,17 (s, 3H), 2,12 (s, 3H), 1,84 (t, 2H), 1,74 (t, 2H).
A35		RMN de ^1H (DMSO-D ₆ , 400MHz): δ = 10,55 (s a, 1H), 8,95 (s, 2H), 7,96 (s, 2H), 4,08 (s, 2H), 3,48 (2H), 3,39 (2H), 3,29 (s, 3H), 2,54 (4H), 2,07 (s, 6H), 1,62 (t, 2H), 1,56 (t, 2H).
A36		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d ₄) δ = 8,74 (s, 2H), 8,05 (s, 2H), 3,42 (t, 4H), 2,59 (s, 4H), 2,15 (s, 6H), 1,69 (t, 4H), 1,33 (s, 9H).
A37		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d ₄) δ = 8,73 (s, 2H), 8,05 (s, 2H), 3,55 (t, 4H), 2,62 (s, 4H), 2,15 (s, 6H), 1,77 (t, 4H), 1,24 (s, 9H).
A38		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d ₄) δ = 8,74 (s, 2H), 8,05 (s, 2H), 3,83 (t, 2H), 3,66 (t, 2H), 2,64 (s, 4H), 2,15 (s, 6H), 2,0-1,96 (m, 1H), 1,81 (t, 2H), 1,69 (t, 2H), 0,89-0,84 (m, 2H), 0,83-0,79 (m, 2H).

COMP	Estructura	RMN
A39		RMN de ¹ H (DMSO-D6, 400MHz): δ = 10,61 (s a, 1H), 8,95 (s, 2H), 7,96 (s, 2H), 6,74 (t, 1H), 3,54 (t, 4H), 2,56 (s, 4H), 2,08 (s, 6H), 1,67-1,62 (m, 4H).
A40		RMN de ¹ H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,72 (s, 2H), 8,04 (s, 2H), 3,71 (t, 4H), 2,56 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,71 (t, 4H), 1,29 (s, 9H).
A41		RMN de ¹ H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,73 (s, 2H), 8,68 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 8,05 (s, 2H), 8,01 (d, 1H), 7,65-7,62 (m, 1H), 3,67 (t, 4H), 2,64 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,83 (t, 4H).
A42		RMN de ¹ H (400MHz, Metanol-d4) δ = 6,90 - 6,78 (m, 2H), 3,70 - 3,47 (m, 4H), 2,92 - 2,80 (m, 2H), 2,69 - 2,61 (m, 2H), 2,30 - 2,20 (m, 3H), 2,14 - 2,08 (m, 3H), 2,04 - 1,96 (m, 6H), 1,90 - 1,83 (m, 3H), 1,81 - 1,55 (m, 4H).
A43		RMN de ¹ H (DMSO-D6, 400MHz): δ = 8,94 (s, 2H), 7,96 (s, 2H), 4,03 (s, 2H), 3,51 (s a, 2H), 3,37 (s a, 2H), 2,54 (s, 4H), 2,07 (s, 6H), 1,65 (t, 2H), 1,57 (t, 2H).
A44		RMN de ¹ H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,91 (d, 1H), 8,17-8,14 (m, 1H), 8,02 (d, 1H), 7,77 (s, 2H), 3,89-3,88 (2H), 3,66 (t, 2H), 3,51 (t, 2H), 2,62 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,79 (t, 2H), 1,72 (t, 2H).
A45		RMN de ¹ H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,62 (d, J=2,0 Hz, 1H), 8,01 - 7,95 (m, 1H), 7,94 - 7,88 (m, 1H), 7,64 (s, 2H), 3,70 - 3,52 (m, 4H), 2,65 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 2,12 (s, 3H), 1,82 - 1,63 (m, 4H).
A46		RMN de ¹ H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,54 (d, J=2,9 Hz, 1H), 7,95 (dd, J=4,5, 8,8 Hz, 1H), 7,77 (dt, J=2,9, 8,6 Hz, 1H), 7,61 (s, 2H), 3,70 - 3,53 (m, 4H), 2,65 (s, 4H), 2,16 (s, 6H), 2,12 (s, 3H), 1,85 - 1,62 (m, 4H).

COMP	Estructura	RMN
A47		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,17 (d, J=4,5 Hz, 1H), 7,59 (d, J=3,7 Hz, 1H), 7,38 (s, 2H), 3,71 - 3,49 (m, 4H), 2,64 (s, 4H), 2,13 (s, 6H), 2,12 (s, 3H), 1,82 - 1,65 (m, 4H)
A48		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,43 (d, J=2,3 Hz, 1H), 7,63 (ddd a, J=2,3, 8,4, 10,7 Hz, 1H), 7,54 (s, 2H), 3,70 - 3,55 (m, 4H), 2,69 - 2,60 (m, 4H), 2,15 (s, 6H), 2,12 (s, 3H), 1,83 - 1,66 (m, 4H).
A49		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,61 - 7,57 (m, 2H), 7,44 - 7,38 (m, 2H), 7,32 - 7,26 (m, 2H), 3,68 - 3,56 (m, 4H), 2,66 - 2,62 (m, 4H), 2,14 - 2,12 (m, 6H), 2,12 - 2,11 (m, 3H), 1,81 - 1,75 (m, 2H), 1,73 - 1,65 (m, 2H)
A50		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,47 (d, J=1,1 Hz, 1H), 7,80 (dd, J=2,0, 10,6 Hz, 1H), 7,59 (s, 2H), 3,72 - 3,53 (m, 4H), 2,70 - 2,60 (m, 4H), 2,15 (s, 6H), 2,13 (s, 3H), 1,83 - 1,66 (m, 4H).
A51		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,80 (s, 2H), 8,12 - 8,07 (m, 2H), 3,70 - 3,55 (m, 4H), 2,68 - 2,61 (m, 4H), 2,17 (s, 6H), 2,13 (s, 3H), 1,83 - 1,68 (m, 4H).
A52		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 9,13 (s, 2H), 8,20 (s, 2H), 3,74 - 3,54 (m, 4H), 2,65 (s, 4H), 2,17 (s, 6H), 2,12 (s, 3H), 1,85 - 1,64 (m, 4H)
A53		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,60-7,59 (m, 2H), 7,25 (s, 2H), 7,13 (t, 2H), 3,36 (t, 4H), 3,07-3,05 (m, 2H), 2,62 (s, 4H), 2,11 (s, 6H), 1,81 (t, 4H), 1,33 (t, 3H).
A54		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,61-7,57 (m, 2H), 7,48-7,42 (m, 5H), 7,24 (s, 2H), 7,12 (t, 2H), 3,82 (s a, 2H), 2,49 (s a, 2H), 2,65 (s, 4H), 2,13-2,09 (6H), 1,82 (s a, 2H), 1,70 (s a, 2H).

COMP	Estructura	RMN
A55		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,60 (d, 1H), 7,95 (t, 1H), 7,59-7,55 (m, 3H), 7,51-7,48 (m, 1H), 7,21-7,20 (2H), 7,10 (t, 2H), 3,84 (t, 2H), 3,46 (t, 2H), 2,55-2,54 (m, 4H), 2,15 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 1,84 (t, 2H), 1,75 (t, 2H).
A56		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,60-7,57 (m, 2H), 7,23 (s, 2H), 7,11 (t, 2H), 4,17 (s, 2H), 3,65 (t, 2H), 3,52 (t, 2H), 3,40 (s, 3H), 2,57 (s, 4H), 2,12 (s, 6H), 1,74 (t, 2H), 1,70 (t, 2H).
A57		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,61-7,58 (m, 2H), 7,25 (s, 2H), 7,12 (t, 2H), 3,40 (t, 4H), 2,59 (s, 4H), 2,12 (s, 6H), 1,68 (t, 4H), 1,33 (s, 9H).
A58		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,62-7,58 (m, 2H), 7,25 (s, 2H), 7,13 (t, 2H), 3,55 (t, 4H), 2,63 (s, 4H), 2,12 (s, 6H), 1,77 (t, 4H), 1,24 (s, 9H).
A59		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,61-7,58 (m, 2H), 7,25 (s, 2H), 7,12 (t, 2H), 3,82 (t, 2H), 3,66 (t, 2H), 2,63 (s, 4H), 2,12 (s, 6H), 1,99-1,96 (m, 1H), 1,80 (t, 2H), 1,69 (t, 2H), 0,88-0,79 (m, 4H).
A60		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,62-7,58 (m, 2H), 7,26 (s, 2H), 7,13 (t, 2H), 6,48 (t, 1H), 3,72-3,65 (m, 4H), 2,64 (s, 4H), 2,12 (s, 6H), 1,81-1,74 (m, 4H).
A61		RMN de ^1H (MeOD, 400MHz): δ 7,62-7,58 (m, 2H), 7,25 (s, 2H), 7,13 (t, 2H), 3,70 (t, 4H), 2,63 (s, 4H), 2,12 (s, 6H), 1,72 (t, 4H), 1,29 (s, 9H).
A62		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,68 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 8,03-7,99 (m, 1H), 7,64-7,61 (m, 1H), 7,59-7,55 (m, 2H), 7,20 (s, 2H), 7,10 (t, 2H), 3,67 (t, 4H), 2,52 (s, 4H), 2,14 (s, 6H), 1,81 (t, 4H).

COMP	Estructura	RMN
A63		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,62-7,58 (m, 2H), 7,26 (s, 2H), 7,13 (t, 2H), 3,89-3,87 (2H), 3,66 (t, 2H), 3,51 (t, 2H), 2,63 (s, 4H), 2,12 (s, 6H), 1,79 (t, 2H), 1,72 (t, 2H)
A64		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,64-7,61 (m, 2H), 7,14 (t, 2H), 7,04 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,75 (s, 3H), 3,36-3,34 (m, 4H), 3,08-3,03 (c, 2H), 2,57 (s, 4H), 2,11 (s, 3H), 1,84 (t, 2H), 1,76 (t, 2H), 1,33 (t, 3H).
A65		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,64-7,60 (m, 2H), 7,47-7,42 (m, 5H), 7,13 (t, 2H), 7,04 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,81-3,71 (5H), 3,48 (m, 2H), 2,62 (s, 4H), 2,12-2,09 (3H), 1,86-1,67 (m, 4H).
A66		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 8,60-8,59 (d, 1H), 7,95 (t, 1H), 7,63-7,58 (m, 3H), 7,50 (t, 1H), 7,13 (t, 2H), 7,04-7,03 (1H), 6,96-6,94 (1H), 3,84 (m, 2H), 3,77 (s, 3H), 3,46 (m, 2H), 2,66-2,57 (m, 4H), 2,12-2,08 (3H), 1,89 (t, 1H), 1,82-1,76 (m, 2H), 1,71 (t, 1H).
A67		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,64-7,60 (m, 2H), 7,13 (t, 2H), 7,04 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 4,16 (s, 2H), 3,75 (s, 3H), 3,64 (m, 2H), 3,51 (m, 2H), 3,39 (s, 3H), 2,57 (s, 4H), 2,12 (s, 3H), 1,81-1,79 (m, 1H), 1,75-1,72 (m, 2H), 1,67 (t, 1H).
A68		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,64-7,61 (m, 2H), 7,14 (t, 2H), 7,04 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,40-3,39 (m, 4H), 2,55 (s, 4H), 2,11 (s, 3H), 1,72 (t, 2H), 1,65 (t, 2H), 1,32 (s, 9H).
A69		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,64-7,60 (m, 2H), 7,14 (t, 2H), 7,04 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,75 (s, 3H), 3,53 (m, 4H), 2,58 (s, 4H), 2,11 (s, 3H), 1,80 (t, 2H), 1,73 (t, 2H), 1,23 (s, 9H).
A70		RMN de ^1H (400MHz, Metanol- d_4) δ = 7,64-7,61 (m, 2H), 7,14 (t, 2H), 7,05-6,96 (2H), 3,81 (m, 2H), 3,76 (s, 3H), 3,64 (m, 2H), 2,60 (s, 4H), 2,12 (s, 3H), 1,98 (m, 1H), 1,83 (m, 1H), 1,76-1,72 (m, 2H), 1,65 (m, 1H), 0,89-0,85 (m, 2H), 0,82-0,79 (m, 2H).

COMP	Estructura	RMN
A71		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,64-7,61 (m, 2H), 7,14 (t, 2H), 7,05 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 6,48-6,47 (m, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,69-3,65 (m, 4H), 2,60 (s, 4H), 2,12 (s, 3H), 1,85-1,70 (m, 4H).
A72		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,64-7,61 (m, 2H), 7,14 (t, 2H), 7,05 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,69 (m, 4H), 2,59 (s, 4H), 2,12 (s, 3H), 1,75 (t, 2H), 1,68 (m, 2H), 1,28 (s, 9H).
A73		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 8,68-8,67 (d, 1H), 8,20-8,18 (d, 1H), 8,02 (t, 1H), 7,64-7,61 (m, 3H), 7,14 (t, 2H), 7,05 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,66 (m, 4H), 2,62 (s, 4H), 2,12 (s, 3H), 1,86 (t, 2H), 1,79 (t, 2H)
A74		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,64-7,61 (m, 2H), 7,14 (t, 2H), 7,05 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,89-3,87 (m, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,66 (m, 2H), 3,50 (t, 2H), 2,59 (s, 4H), 2,11 (s, 3H), 1,83 (t, 1H), 1,77 (t, 1H), 1,68 (t, 1H).
A75		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,64 - 7,60 (2H), 7,15 - 7,11 (2H), 7,04 (1H), 6,95 (1H), 4,59 - 4,57 (1H), 3,75 - 3,70 (4H), 3,62 - 3,58 (3H), 2,59 - 2,57 (4H), 2,11 (3H), 1,80 - 1,67 (4H), 1,32 - 1,30 (3H).
A76		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 9,22 (1H), 8,94 - 8,93 (1H), 7,67 - 7,65 (1H), 7,63 - 7,60 (2H), 7,15 - 7,11 (2H), 7,04 (1H), 6,98 - 6,94 (1H), 3,83 (2H), 3,77 - 3,71 (3H), 3,49 (2H), 2,64 - 2,62 (4H), 2,12 - 2,09 (3H), 1,88 - 1,74 (4H).
A77		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,64 - 7,60 (2H), 7,15 - 7,11 (2H), 7,04 (1H), 6,95 (1H), 4,85 - 4,82 (4H), 4,21 - 4,17 (1H), 3,75 (s, 3H), 3,66 (2H), 3,30 (2H), 2,56 (4H), 2,11 (3H), 1,74 (2H), 1,68 - 1,65 (2H)

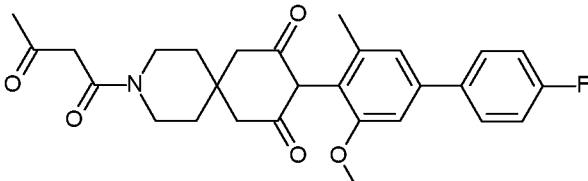
COMP	Estructura	RMN
A78		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 7,65 – 7,62 (m, 2H), 7,17 – 7,12 (m, 2H), 7,05 (s, 1H), 6,97 (s, 1H), 3,76 (m, 3H), 3,74 – 3,44 (m, 6H), 2,60 (s, 4H), 2,24 (d, 3H), 2,12 (s, 3H), 1,85 – 1,65 (m, 4H)

Tabla 2

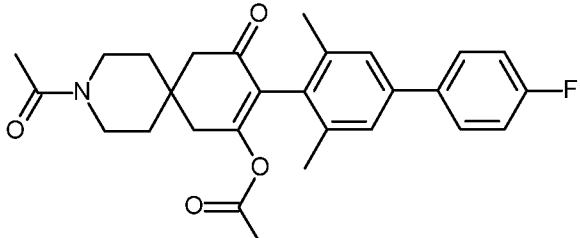
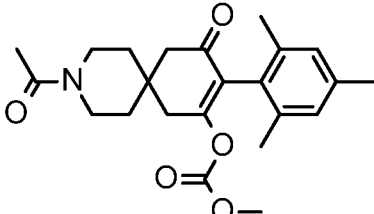
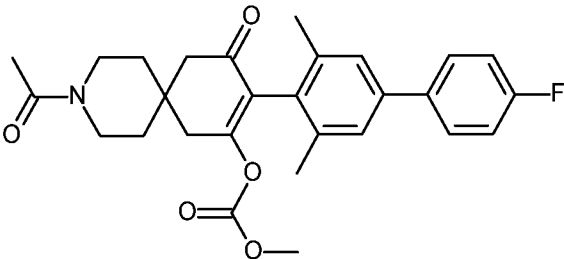
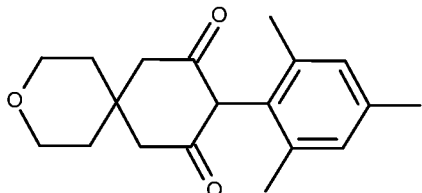
COMP	Estructura	RMN
P1		RMN de ^1H (500MHz, CDCl_3) δ = 7,56 - 7,51 (m, 2H), 7,23 - 7,20 (m, 2H), 7,14 - 7,06 (m, 2H), 3,80 - 3,70 (m, 1H), 3,63 - 3,48 (m, 3H), 2,79 - 2,60 (m, 4H), 2,15 - 2,02 (m, 9H), 1,93 - 1,88 (m, 3H), 1,87 - 1,65 (m, 4H)
P2		RMN de ^1H (400MHz, Metanol-d4) δ = 6,85 - 6,81 (m, 2H), 3,85 - 3,75 (m, 1H), 3,64 - 3,42 (m, 3H), 2,86 - 2,83 (m, 2H), 2,64 - 2,60 (m, 2H), 2,27 - 2,22 (m, 3H), 2,12 - 2,09 (m, 3H), 2,02 - 1,97 (m, 6H), 1,86 - 1,83 (m, 3H), 1,82 - 1,55 (m, 4H)
P3		RMN de ^1H (MeOD 400MHz): δ = 7,65-7,61 (m, 2H), 7,15 (t, 2H), 7,03 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 3,75 (4H), 3,69 (s, 3H), 3,61-3,47 (m, 3H), 2,92 (s, 2H), 2,62 (s, 2H), 2,11-2,09 (6H), 2,00-1,93 (m, 1H), 1,87-1,83 (m, 1H), 1,74-1,62 (m, 2H).

Tabla 3. Comparador de la técnica anterior

Compuesto	Estructura
C1 T-26 Documento WO2008/110308	

5

Ejemplos biológicos

Se siembran semillas de varias especies de ensayo en tierra estándar en macetas (*Lolium perenne* (LOLPE), *Setaria faberi* (SETFA), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Avena fatua* (AVEFA)). Tras cultivarlas durante un día (preemergencia) o tras cultivarlas durante 8 días (posemurgencia) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizan con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del principio activo técnico en una solución de acetona/agua (50:50) que contiene el 0,5% de Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno, N° de reg. CAS 9005-64-5). Los compuestos se aplican a una tasa de 250 g/h. A continuación, las plantas de ensayo se dejan crecer en un invernadero en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se riegan dos veces al día. Después de 13 días para la pre- y posemurgencia, el ensayo se evalúa con el fin de determinar el porcentaje de daños provocados en la planta. Las actividades biológicas se muestran en la tabla siguiente en una escala de cinco puntos (5=80-100%, 4=60-79%, 3=40-59%, 2=20-39%, 1=0-19%).

10

15

TABLA B1

Compuesto	LOLPE		SETFA		ALOMY		ECHCG		AVEFA	
	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST
A1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A8	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A11	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
A12	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
A13	5	5	5	5	5	5	5	NE	5	5
A14	5	5	5	5	5	5	5	NE	5	5
A15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A16	3	4	4	5	1	5	5	NE	4	5
A17	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A18	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
A19	4	5	3	5	2	5	1	4	5	5
A20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A21	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A22	5	5	5	5	5	5	5	NE	5	5
A23	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A24	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A25	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A26	5	5	5	5	5	5	5	NE	4	2
A27	4	5	5	5	4	5	5	NE	2	1
A28	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A29	1	5	5	5	NE	5	1	4	5	5
A30	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
A31	1	5	1	5	1	5	3	5	NE	5
A32	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A33	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A34	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A35	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A36	5	5	5	5	5	5	5	NE	5	5
A37	5	5	5	5	5	5	5	NE	5	5
A38	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A39	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A40	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A41	3	5	5	5	3	5	4	5	3	5
A42	5	5	5	5	5	5	3	1	5	5
A43	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A44	3	5	5	5	5	5	5	4	3	5
A45	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A46	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Compuesto	LOLPE		SETFA		ALOMY		ECHCG		AVEFA	
	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST
A47	4	5	4	5	2	5	3	1	4	5
A48	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A49	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A50	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A51	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A52	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A53	5	5	5	5	5	NE	5	3	4	5
A54	5	5	5	5	5	NE	5	5	5	5
A55	5	5	5	5	5	NE	5	5	5	5
A56	5	5	5	5	5	NE	5	5	5	5
A57	5	5	5	5	NE	NE	5	5	1	4
A58	5	5	5	5	5	NE	5	5	4	5
A59	5	5	5	5	5	NE	5	5	5	5
A60	5	5	5	5	5	NE	5	5	5	5
A61	5	5	5	5	5	NE	5	5	2	4
A62	2	2	3	5	NE	NE	1	3	2	5
A63	5	5	5	5	5	NE	5	4	5	5
A64	5	5	5	5	NE	NE	5	5	5	5
A66	5	5	5	5	NE	NE	5	5	5	5
A67	5	5	5	5	NE	NE	5	5	5	5
A68	4	5	5	5	NE	NE	5	5	4	5
A69	4	5	5	5	NE	NE	5	5	2	5
A70	5	5	5	5	NE	NE	5	5	5	5
A71	5	5	5	5	NE	NE	5	5	5	5
A72	5	5	5	5	NE	NE	5	5	1	5
A73	1	5	5	5	5	NE	4	5	1	5
A74	5	5	5	5	NE	NE	5	5	5	5
A75	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
P1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

NE = no evaluado.

5 Usando los procedimientos descritos anteriormente, las especies de malezas ALOMY, AVEFA y LOLPE se tratan posemergencia con el compuesto A4 de la presente invención o el compuesto comparador C1 (Compuesto T-26 del documento WO2008/110308) a las tasas de aplicación indicadas. El ensayo se evalúa por el porcentaje de daño causado a la planta.

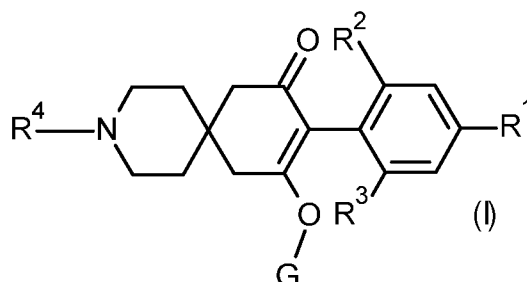
TABLA B2.

Compuesto	Tasa g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE
C1	63	80	70	60
	16	20	20	30
A4	63	90	90	90
	16	40	40	70
A7	63	100	100	100
	16	80	100	90
A13	63	100	100	90
	16	90	90	70

10 Estos resultados demuestran que los compuestos de la presente invención, ejemplificados utilizando los compuestos A4, A7 y A13, presentan un mejor control de las malezas con respecto al compuesto C1 de la técnica anterior estructuralmente similar.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de Fórmula (I)



5

en la que

10 R^1 se selecciona de entre metilo, fenilo y un heteroarilo de 5 o 6 miembros que comprende uno o dos heteroátomos de nitrógeno, estando dichos fenilo y heteroarilo opcionalmente sustituidos con uno o dos sustituyentes R^{15} ;

R^2 es metilo o metoxi;

15

R^3 es metilo o metoxi;

20 R^4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-, haloalquilo C₁-C₄-, -C(=O)alquilo C₁-C₄-, C(=O)haloalquilo C₁-C₄-, -S(O)_nalquilo C₁-C₆-, -S(O)_nhaloalquilo C₁-C₆-, -S(O)_n-(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆-, -S(O)_nC(R¹¹)R¹²R¹³-, -C(O)H-, -C(O)-(CH₂)_n-cicloalquilo C₃-C₆-, -C(O)C(R¹¹)R¹²R¹³-, -C(O)alqueno C₂-C₄-, -C(O)(CR⁹R¹⁰)CN-, -C(O)(CR⁹R¹⁰)(CR⁹R¹⁰)CN-, -C(O)CH₂C(O)-alquilo C₁-C₆-, -C(O)CH₂OC(O)-alquilo C₁-C₆-, -C(O)Oalquilo C₁-C₆-, -C(O)Ohaloalquilo C₁-C₆-, -C(O)(R⁹R¹⁰)_nS(O)alquilo C₁-C₆-, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆-, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alqueno C₂-C₆-, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alquino C₂-C₆-, -C(O)alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₆-, -C(O)alcoxi C₁-C₃-cicloalquilo C₃-C₆-, -C(O)Oalcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆-, -C(O)alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆-, -C(O)(CH₂)_nNR⁵R⁶-, -C(O)-(CH₂)_n-NR⁷C(O)R⁸-, -C(O)-(CH₂)_n-O-N=CR⁵R⁵-, -CN-, -(CH₂)_n-fenilo-, -C(O)-(CH₂)_n-fenilo-, -S(O)_n-(CH₂)_n-fenilo-, -heterociclilo-, -C(O)-(CH₂)_n-heterociclilo-, -C(O)(CH₂)_nO-(CH₂)_n-heterociclilo-, -S(O)_n-(CH₂)_n-heterociclilo, en el que cada heterociclilo es un heterociclilo de 5 o 6 miembros que puede ser aromático, estar saturado o estar parcialmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en el que dichos grupos heterociclilo o fenilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquino C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro;

30

R^5 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₆;

35 R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, hidroxil-, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆-, -alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₆-, -alcoxi C₁-C₃-haloalquilo C₁-C₆-, -(CR⁹R¹⁰)haloalquilo C₁-C₆-, -(CR⁹R¹⁰)C(O)NR⁵R⁵-, fenilo-, -piridilo, en el que el fenilo y el piridilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquino C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro; o

40

R^5 y R^6 forman conjuntamente -CH₂CH₂OCH₂CH₂-; y

R^7 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₆;

45 R^8 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, fenilo-, -piridilo, en el que el fenilo y el piridilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquino C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro;

50

R^9 es hidrógeno o metilo;

R^{10} es hidrógeno o metilo; o

R^9 y R^{10} forman conjuntamente -CH₂CH₂-; y

55

R^{11} es hidrógeno o metilo;

R¹² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, hidroxilo y alcoxi C₁-C₆;

R¹³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, hidroxilo y alcoxi C₁-C₆; o

5 R¹² y R¹³ forman conjuntamente -CH₂-X-CH₂-; y

X se selecciona del grupo que consiste en O, S y N-R¹⁴;

10 R¹⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃;

R¹⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano y halógeno;

15 G se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, -(CH₂)_n-R^a, -C(O)-R^a, -C(O)-(CR^cR^d)_n-O-R^b, -C(O)-(CR^cR^d)_n-S-R^b, -C(O)NR^aR^a, -S(O)₂-R^a y alcoxi C₁-C₈-alquil C₁-C₃;

20 R^a se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₃, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₆, heterociclilo y fenilo, en el que dichos grupos heterociclilo y fenilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquino C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro;

25 R^b se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₃, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₆, heterociclilo y fenilo, en el que dichos grupos heterociclilo y fenilo están opcionalmente sustituidos con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, alqueno C₂-C₃, alquino C₂-C₃, halógeno, ciano y nitro;

R^c es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

R^d es hidrógeno o alquilo C₁-C₃; y

30 n es independientemente 0, 1 o 2;

o una sal agrícolamente aceptable del mismo.

35 2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que R² es metilo.

3. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R³ es metilo.

4. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 anteriores, en el que R³ es metoxi.

40 5. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R⁴ es alcoxi C₁-C₄.

6. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R⁴ es -C(=O)alquilo C₁-C₄.

45 7. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R⁴ es -C(O)Oalquilo C₁-C₆.

8. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que G es hidrógeno.

9. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que G es -C(O)alquilo C₁-C₆.

50 10. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que G es -C(O)-O-alquilo C₁-C₆.

11. Una composición herbicida que comprende un compuesto de Fórmula (I) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable.

55 12. Una composición herbicida según la reivindicación 11, que comprende además al menos un plaguicida adicional.

13. Una composición herbicida según la reivindicación 12, en la que el plaguicida adicional es un herbicida o un protector para herbicidas.

60 14. Un procedimiento para controlar malezas en un emplazamiento, que comprende aplicar al emplazamiento una cantidad de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 que controle las malezas.

15. El uso de un compuesto de Fórmula (I) según se define en la reivindicación 1 como herbicida.