

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 366**

51 Int. Cl.:

C07D 257/06 (2006.01)

C07D 271/113 (2006.01)

A01P 13/02 (2006.01)

A01N 43/713 (2006.01)

A01N 43/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2022** **PCT/EP2022/062250**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2022** **WO22238247**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2022** **E 22728138 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 4337644**

54 Título: **Compuestos herbicidas**

30 Prioridad:

14.05.2021 GB 202106945

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

13.06.2025

73 Titular/es:

SYNGENTA CROP PROTECTION AG (100.00%)

Rosentalstrasse 67

4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

BURTON, PAUL MATTHEW y

EMERY, KATIE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 027 366 T3

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

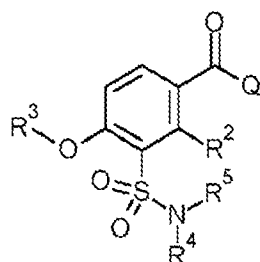
DESCRIPCIÓN

Compuestos herbicidas

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

Se desvelan N-(tetrazol-5-il)- y N-(1,3,4-oxadiazol-2-il)arilcarboxamidas en, por ejemplo, los documentos WO2012/028579 y WO2012/126932, respectivamente. La presente invención se refiere a novedosas arilcarboxamidas.

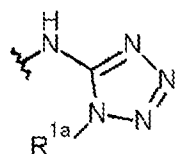
Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona un compuesto de fórmula (I):



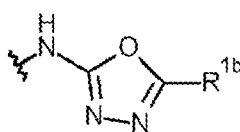
o una sal agronómicamente aceptable del mismo,

en donde: -

Q es Q¹ o Q²;



Q¹



Q²

R^{1a} se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₄-, haloalquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄- y haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-;

R^{1b} se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₄-, haloalquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄- y haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-;

R² se selecciona del grupo que consiste en halógeno, alquil C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₃-, haloalquil C₁-C₆-, haloalcoxi C₁-C₃- y -S(O)_palquilo C₁-C₆;

R³ es haloalquilo C₁-C₃;

R⁴ se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆-, haloalquil C₁-C₆-, cicloalquil C₃-C₆-, cicloalquil C₃-C₆-alquil C₁-C₃-, alcoxi C₁-C₃-alquil C₁-C₃-, haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-haloalquil C₃-C₄-, alquil C₁-C₁-S(O)_palquil C₁-C₃- y ciano-alquilo C₁-C₆;

R⁵ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquil C₁-C₆-, haloalquilo C₁-C₆- y cicloalquilo C₁-C₆;

R⁴ y R⁵ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un heterociclo saturado de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido; y

p es 0, 1 o 2.

Los grupos alquilo C₁-C₆- y alquilo C₁-C₄ 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 y terc-butilo (t-Bu).

Cicloalquil C₃-C₆- incluye ciclopropilo (c-propilo (c-Pr)), ciclobutilo (c-butilo (c-Bu)), ciclopentilo (c-pentilo) y ciclohexilo (c-hexilo).

Alcoxi C₁-C₃- incluye, por ejemplo, metoxi- y etoxi-.

5 Halógeno (o halo) abarca flúor, cloro, bromo o yodo. Lo mismo se aplica correspondientemente al contexto de otras definiciones, como haloalquilo.

Haloalquilo C₁-C₆ incluye, por ejemplo, fluorometil-, difluorometil-, trifluorometil-, clorometil-, diclorometil-, triclorometil-, 2,2,2-trifluoroetil-, 2,2-difluoroetil-, 1,1-difluoroetil-, 1,1,2,2-tetrafluoroetil-, 2-fluoroetil-, 2-cloroetil-, pentafluoroetil-, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetil-, 2,2,3,3-tetrafluoroetil-, 2,2,2-tricloroetil-, heptafluoro-n-propilo y perfluoro-n-hexilo.

10 Haloalquilo C₁-C₄ incluye, por ejemplo, fluorometil-, difluorometil-, trifluorometil-, clorometil-, diclorometil-, triclorometil-, 2,2,2-trifluoroetil-, 2-fluoroetil-, 2-cloroetil-, pentafluoroetil-, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetil-, 2,2,3,3-tetrafluoroetil-, 2,2,2-tricloroetil- y heptafluoro-n-propil-.

15 Alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄- incluye, por ejemplo, metoxietil-.

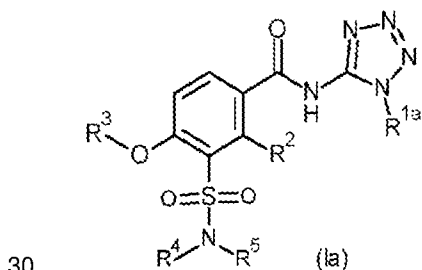
Haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄- incluye, por ejemplo, trifluorometoxietil-.

20 Alquil C₁-C₆-S- (alquiltio) es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio o terc-butiltio, preferiblemente metiltio o etiltio.

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

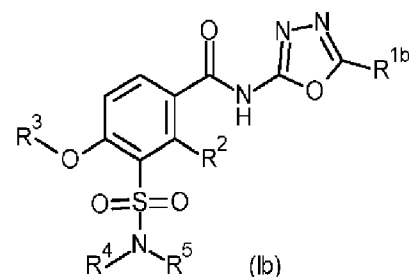
25 Alquil C₁-C₆-S(O)₂- (alquilsulfonilo) es, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, isopropilsulfonilo, n-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, sec-butilsulfonilo o terc-butilsulfonilo, preferiblemente metilsulfonilo o etilsulfonilo.

En una realización de la presente invención, Q es Q¹. Por lo tanto, en esta realización, el compuesto de Fórmula (I) es un compuesto de Fórmula (Ia):



en donde R^{1a}, R², R³, R⁴ y R⁵ son como se han definido con respecto a un compuesto de Fórmula (I).

35 En otra realización de la presente invención, Q es Q². Por lo tanto, en esta realización particular de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (Ib)



en donde R^{1b}, R², R³, R⁴ y R⁵ son como se han definido con respecto a un compuesto de Fórmula (I).

40 En una realización preferida de la presente invención, R^{1a} y R^{1b} se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo y n-propilo.

45 En una realización preferida de la presente invención, R² se selecciona del grupo que consiste en metilo, Cl, -CF₃ y -SO₂metilo, más preferiblemente Cl.

En otra realización preferida de la presente invención, R³ es -CF₃ o -CHF₂.

En una realización de la presente invención, R⁴ se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y ciclopropil-CH₂-.

En otra realización de la presente invención, R⁵ es hidrógeno o metilo.

En otra realización de la presente invención, R⁴ y R⁵ tomados juntos forman un heterociclo saturado de 5 o 6 miembros que está opcionalmente sustituido con oxo. En otra realización de la invención, R⁴ y R⁵ tomados juntos forman un heterociclo saturado de 5 o 6 miembros que está sustituido opcionalmente con oxo seleccionado entre el grupo que consiste en -C(O)-CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -C(O)CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- y -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, preferiblemente -C(O)-CH₂CH₂CH₂CH₂-.

Compuestos de Fórmula (I) (y determinados compuestos intermedios utilizados para sintetizar el compuesto de Fórmula (I)) pueden contener centros asimétricos y pueden estar presentes como un enantiómero único, pares de enantiómeros en cualquier proporción o, en los casos en los que estén presentes más de un centro asimétrico, contener diastereoisómeros en todas las relaciones posibles. Típicamente, uno de los enantiómeros ha mejorado la actividad biológica en comparación con las otras posibilidades.

La presente invención incluye también todas las posibles formas geométricas y tautoméricas de un compuesto de Fórmula (I).

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

Los compuestos de Fórmula (I) de acuerdo con la invención se pueden usar como herbicidas por sí mismos, pero, en general, se formulan en composiciones herbicidas usando adyuvantes de formulación, tales como vehículos, disolventes y agentes tensioactivos (SFA). Por lo tanto, la presente invención proporciona además una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida de la presente invención y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable. La composición puede estar en forma de concentrados que se diluyen antes de uso, aunque también se pueden preparar composiciones listas para usar. La dilución final se realiza habitualmente con agua, pero se puede realizar, 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 comprenden generalmente 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 preferiblemente del 0 al 25 % en peso de una sustancia tensioactiva.

Las composiciones se pueden elegir de una serie de tipos de formulación, muchos de los cuales son conocidos por el Manual sobre el Desarrollo y Uso de Especificaciones FAO para Productos Fitosanitarios, 5ª Edición, 1999. Estos 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 con aceite (OL), líquidos de volumen ultra bajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), micro-emulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, suspensiones en cápsulas (CS) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación en cualquier caso depende del propósito particular previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de la Fórmula (I).

Los polvos espolvoreables (DP) se pueden preparar mediante mezclado de un compuesto de la Fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kieselgur, caliza, tierras de diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y molienda mecánica de la mezcla para dar un polvo fino.

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

Los polvos humectables (WP) se pueden preparar mediante mezclado de un compuesto de Fórmula (I) con uno o más diluyentes o vehículos sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. A continuación, la mezcla

se muele hasta obtener un polvo fino. Composiciones similares también se pueden granular para formar gránulos dispersables en agua (WG).

- Los gránulos (GR) pueden formarse granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o vehículos sólidos en polvo, o a partir de gránulos en blanco preformados mediante la absorción de un compuesto de Fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de batán, kieselgur, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o mediante la adsorción de 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, si es necesario, secado. Los agentes que se utilizan comúnmente para ayudar a la absorción la adsorción incluyen disolventes (como disolventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes adhesivos (como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). Uno o más aditivos también pueden se pueden incluir en gránulos (por ejemplo un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).
- Se pueden preparar concentrados dispersables (DC) 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 mediante disolución de un compuesto de Fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para su uso en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una Marca Registrada), cetonas (como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), N-alquilpirrolidonas (como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas o ácidos grasos (como dimetilamida de ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionarse espontáneamente al añadirlo al agua, para producir una emulsión con estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización mediante el equipo apropiado.
- La preparación de un EW implica obtener un compuesto de Fórmula (I) ya sea como un líquido (si no es líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70 °C) o en solución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y a continuación, emulsionando el líquido o la solución resultante en agua que contiene uno o más SFA, bajo alto cizallamiento, 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 SFA, para producir de forma espontánea una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de Fórmula (I) se presenta inicialmente en el agua o en la mezcla de disolvente/SFA. Los disolventes adecuados para su uso en 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 un sistema de agua en aceite (se puede determinar qué sistema está presente mediante mediciones de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para diluirla en agua, en cuyo caso se puede mantener como una microemulsión o puede formar una emulsión de aceite en agua convencional.
- Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas o partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de Fórmula (I). Los SC se pueden preparar moliendo bolas o perlas de compuesto sólido de Fórmula (I) 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. Alternativamente, un compuesto de Fórmula (I) se puede moler y añadir a agua, que contenga los agentes descritos anteriormente en el presente documento, para producir el producto final deseado.
- Las formulaciones de aerosol comprenden un compuesto de Fórmula (I) y un propulsor adecuado (por ejemplo n-butano). También se puede disolver o dispersar un compuesto de Fórmula (I) en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, tal como n-propanol) para proporcionar composiciones para su uso en bombas pulverizadoras accionadas manualmente y no presurizadas.
- Las suspensiones de cápsulas (CS) se pueden preparar de manera similar a la preparación de formulaciones EW pero con una etapa de polimerización adicional de modo que se obtenga una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la que cada gotita de aceite está encapsulada por una cubierta polimérica y contiene un compuesto de la Fórmula (I) y, opcionalmente, un vehículo o diluyente para el mismo. La cubierta polimérica se puede producir mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto de Fórmula (I), y pueden usarse para el tratamiento de semillas.

Un compuesto de Fórmula (I) también se puede formular en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta controlada del compuesto.

La composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición, por ejemplo mediante mejora de la humectación, la retención o la distribución de superficies; la resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o la absorción o movilidad de un compuesto de Fórmula (I). Tales aditivos incluyen agentes tensioactivos (SFA), aditivos de pulverización basados en aceite, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales como aceite de soja y de semillas de colza) y mezclas de estos con otros adyuvantes biopotenciadores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de Fórmula (I).

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

Los SFA adecuados de tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternarios (por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolinas y sales de amina.

SFA 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 dodecilbencenosulfonato de sodio, dodecilbencenosulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de sulfonatos de di-isopropil- y tri-isopropil-naftaleno), étersulfatos, étersulfatos de alcohol (por ejemplo lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol láurico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente, estos productos se pueden etoxilar), sulfosuccinamatos, parafina o sulfonatos de olefina, tauratos y lignosulfonatos.

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

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

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

Los compuestos de la presente invención también se pueden utilizar en mezcla con uno o más herbicidas y/o reguladores del crecimiento de plantas adicionales. Los ejemplos de dichos herbicidas adicionales o reguladores del crecimiento vegetal adicionales incluyen acetoclor, acifluorfen (incluyendo acifluorfen-sodio), aclonifen, ametrina, amicarbazona, aminopiridina, aminotriazol, atrazina, beflubutamida-M, benquitriona, bensulfurón (incluyendo bensulfurón-metilo), bentazona, biciclopirona, bilanafós, bipirazona, bispiribac-sodio, bixlozón, bromacil, bromoxinil, butaclor, butafenacil, carfentrazona (incluyendo carfentrazona-etilo), cloransulam (incluyendo cloransulam-metilo), clorimurón (incluyendo clorimurón-etilo), clorotolurón, clorsulfurón, cinmetilina, clacifós, cletodim, clodinafop (incluyendo clodinafop-propargil), clomazona, clopiralida, ciclopiranil, ciclopirimorato, ciclosulfamurón, cihalofop (incluyendo cihalofop-butilo), 2,4-D (incluyendo la sal de colina y el éster 2-etilhexílico de la misma), 2,4-DB, desmedifam, dicamba (incluyendo las sales de aluminio, aminopropilo, bis-aminopropilmetilo, colina, dicloroprop, diglicolamina, dimetilamina, dimetilamonio, potasio y sodio del mismo) diclosulam, diflufenicán, diflufenzopir, dimetaclor, dimetenamida-P, dioxopiritriona, dibromuro de dicuat, diuron, epirfenacilo, etalfuralina, etofumesato, fenoxaprop (incluyendo fenoxaprop-P-etilo), fenoxasulfona, fenpirazona, fenquinotrina, fentrazamida, flazasulfurón, florasulam, florpiauxifén (incluyendo florpiauxifén-bencilo), fluzifop (incluyendo fluzifop-P-butilo), flucarbazona (incluyendo flucarbazona-sodio), flufenacet, flumetsulam, flumioxazina, fluometurón, flupirsulfurón (incluyendo flupirsulfurón-metil-sodio), fluroxipir (incluyendo fluroxipir-meptilo), fomesafén, foramsulfurón, glufosinato (incluyendo L-glufosinato y las sales de amonio de los mismos), glifosato (incluyendo las sales de diamonio, isopropilamonio y potasio de los mismos), halauxifén (incluyendo halauxifén-metilo), haloxifop (incluyendo haloxifop-metilo), hexazinona, hidantocidina, hidantocidina, hidantocidina imazamox (incluyendo R-imazamox), imazapic, imazapir, imazetapir, indaziflam, yodosulfurón (incluyendo yodosulfurón-metil-sodio), iofensulfurón (incluyendo iofensulfurón-sodio), ioxinilo, isoproturón, isoxaflutol, lancotrina, MCPA, MCPB, mecoprop-P, mesosulfurón (incluyendo mesosulfurón-metilo), mesotriona, metamitrón, metazaclor, metiozolina, metolaclor, metosulam, metribuzin, metsulfurón, napropamida, nicosulfurón, norflurazón, oxadiazón, oxasulfurón, oxifluorfen, dicloruro de paraquat, pendimetalina, penoxsulam, fenmedifam, picloram, pinoxadén, pretilaclor, primisulfurón-metilo, prometrina, propanilo, propaquizafop, propirissulfurón, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraclonilo, piraflufén (incluyendo piraflufén-etilo), pirasulfotol, piridato, pirifitalid, pirimisulfán, piroxasulfona, piroxulam, quinclorac, quinmerac, quizalofop (incluyendo quizalofop-P-etilo y quizalofop-P-tefurilo), rimisoxafén, rimsulfurón, saflufenacil, setoxidim, simazina, S-metaloclor, sulfentrazona, sulfosulfurón, tebutiurón, tefuritriona, tembotrina, terbutilazina, terbutrina, tetflupirrolimet, tiencabazona, tifensulfurón,

tiafenacil, tolpirato, topramezona, tralcoxidim, triafamona, trialato, triasulfurón, tribenurón (incluyendo tribenurón-metilo), triclopir, trifloxisulfurón (incluyendo trifloxisulfurón-sodio), trifludimoxazina, trifluralina, triflusulfurón, tripirasulfona, éster etílico del ácido 3-(2-cloro-4-fluoro-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-3,6-dihidropirimidin-1(2H)-il)fenil)-5-metil-4,5-dihidroisoxazol-5-carboxílico, 4-hidroxi-1-metoxi-5-metil-3-[4-(trifluorometil)-2-piridil]imidazolidin-2-ona, 4-hidroxi-1,5-dimetil-3-[4-(trifluorometil)-2-piridil]imidazolidin-2-ona, 5-etoxi-4-hidroxi-1-metil-3-[4-(trifluorometil)-2-piridil]imidazolidin-2-ona, 4-hidroxi-1-metil-3-[4-(trifluorometil)-2-piridil]imidazolidin-2-ona, 4-hidroxi-1,5-dimetil-3-[1-metil-5-(trifluorometil)pirazol-3-il]imidazolidin-2-ona, (4R)-1-(5-terc-butilisoxazol-3-il)-4-etoxi-5-hidroxi-3-metilimidazolidin-2-ona, ácido 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(7-fluoro-1H-indol-6-il)piridin-2-carboxílico (incluyendo ésteres agroquímicamente aceptables del mismo, por ejemplo, 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(7-fluoro-1H-indol-6-il)piridin-2-carboxilato de metilo, 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(7-fluoro-1H-indol-6-il)piridin-2-carboxilato de prop-2-ino y cianometil 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(7-fluoro-1H-indol-6-il)piridin-2-carboxilato), 3-etilsulfanil-N-(1,3,4-oxadiazol-2-il)-5-(trifluorometil)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]piridin-8-carboxamida, 3-(isopropilsulfanilmetil)-N-(5-metil-1,3,4-oxadiazol-2-il)-5-(trifluorometil)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]piridin-8-carboxamida, 3-(isopropilsulfonilmetil)-N-(5-metil-1,3,4-oxadiazol-2-il)-5-(trifluorometil)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]piridin-8-carboxamida, 3-(etilsulfonilmetil)-N-(5-metil-1,3,4-oxadiazol-2-il)-5-(trifluorometil)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]piridin-8-carboxamida, 2-[[3-[[3-cloro-5-fluoro-6-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)pirimidin-1-il]-2-piridil]oxi]acetato de etilo y 6-cloro-4-(2,7-dimetil-1-naftil)-5-hidroxi-2-metil-piridazin-3-ona.

Los compañeros de mezcla del compuesto de Fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., en The Pesticide Manual, Sixteenth Edition, British Crop Protection Council, 2012.

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

La relación de mezcla del compuesto de Fórmula I respecto al compañero de mezcla es preferiblemente de 1: 100 a 1000: 1.

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

Los compuestos o las mezclas de la presente invención se pueden utilizar también en combinación con uno o más protectores herbicidas. Ejemplos de tales protectores incluyen benoxacor, cloquintocet (incluyendo cloquintocet-mexil), cipsulfamida, diclormid, fenclorazol (incluyendo fenclorazol-etilo), fenclorim, fluxofenim, furilazol, isoxadifén (incluyendo isoxadifén-etilo), mepfenpir (incluyendo mepfenpir-dietilo), metcamifén y oxabetrinil. Son particularmente preferentes mezclas de un compuesto de Fórmula I con cipsulfamida, isoxadifén-etilo, cloquintocet-mexil y/o metcamifén.

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

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

Las mezclas pueden usarse ventajosamente 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).

La presente invención proporciona también además un método para controlar malezas en un emplazamiento, comprendiendo dicho método la aplicación al emplazamiento de una cantidad de control de malezas de una composición que comprende un compuesto de Fórmula (I). Además de ello, la presente invención proporciona, además, un método para controlar selectivamente las malezas en un emplazamiento, que comprende plantas de cultivo y malezas, en donde el método comprende la aplicación al emplazamiento de una cantidad de control de malezas de una composición de acuerdo con la presente invención. "Controlar" significa destruir, reducir o retardar el crecimiento o prevenir o reducir la germinación. Generalmente, las plantas que se van a controlar son plantas no deseadas (malezas). "Emplazamiento" significa la superficie en la que las plantas están creciendo o crecerán. Algunas plantas de cultivo pueden ser inherentemente tolerantes a los efectos herbicidas de los compuestos de Fórmula (I). Sin embargo, en algunos casos, es posible que sea necesario diseñar la tolerancia en la planta de cultivo, por ejemplo, mediante ingeniería genética. Por lo tanto, es posible que la planta de cultivo sea tolerante a inhibidores de HPPD a través de la ingeniería genética. Se conocen métodos para hacer que plantas de cultivo sean tolerantes a los inhibidores de HPPD, por ejemplo a partir del documento WO0246387. Así, en una realización incluso más preferida, la planta de cultivo es transgénica con respecto a un polinucleótido que comprende una secuencia de ADN que codifica una enzima derivada de HPPD resistente al inhibidor de HPPD de una bacteria, más particularmente de *Pseudomonas fluorescens* o *Shewanella colwelliana*, o de una planta, más particularmente, derivada de una planta monocotiledónea o, incluso más particularmente, de una especie de cebada, maíz, trigo, arroz, *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Lolium*, *Festuca*,

Setaria, Eleusine, Sorghum o Avena. Se conocen varios "eventos" transgénicos de soja tolerantes a HPPD, e incluyen, por ejemplo, SYHT04R (documento WO2012/082542), SYHT0H2 (documento WO2012/082548) y FG72. Otras secuencias de polinucleótidos que se pueden usar para proporcionar plantas que son tolerantes a los compuestos de la presente invención se desvelan en, por ejemplo, los documentos WO2010/085705 y WO2011/068567. Plantas de cultivo en las que se puede utilizar la composición de acuerdo con la invención incluyen, por lo tanto, cultivos tales como cereales, por ejemplo cebada y trigo, algodón, colza, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar y césped.

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.

Las tasas de aplicación de los compuestos de Fórmula I pueden variar dentro de amplios límites, y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o post-emergencia; tratamiento de semillas; aplicación al surco de semillas; aplicación sin labranza, etc.), la planta de cultivo, la o las malezas que se van a controlar, las condiciones climáticas predominantes, y otros factores gobernados por el método de aplicación, el momento de aplicación y el cultivo diana. Los compuestos de Fórmula I de acuerdo con la invención se aplican, en general, a una tasa de desde 10 hasta 2000 g/ha, especialmente desde 50 hasta 1000 g/ha.

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

Debe entenderse que las plantas de cultivo incluyen también aquellas plantas de cultivo que se han hecho tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej., inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) mediante métodos convencionales de reproducción o por ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a las imidazolinonas, por ejemplo imazamox, por métodos convencionales de cultivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante procedimientos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes al glifosato y al glufosinato disponibles comercialmente con las denominaciones comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

También debe entenderse por plantas de cultivo aquellas que se han hecho resistentes a insectos perjudiciales mediante procedimientos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al barrenador europeo del maíz), algodón Bt (resistente al picudo del algodnero) 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 ha formado naturalmente por la bacteria 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. Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia a los insecticidas y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos vegetales o material de semillas de los mismos pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 siendo tolerantes a glifosato al mismo tiempo.

También se entenderá que las plantas de cultivo incluyen aquellas que se obtienen mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y que contienen los denominados rasgos de rendimiento (por ejemplo, mejor estabilidad de almacenamiento, mayor valor nutricional, y mejor sabor).

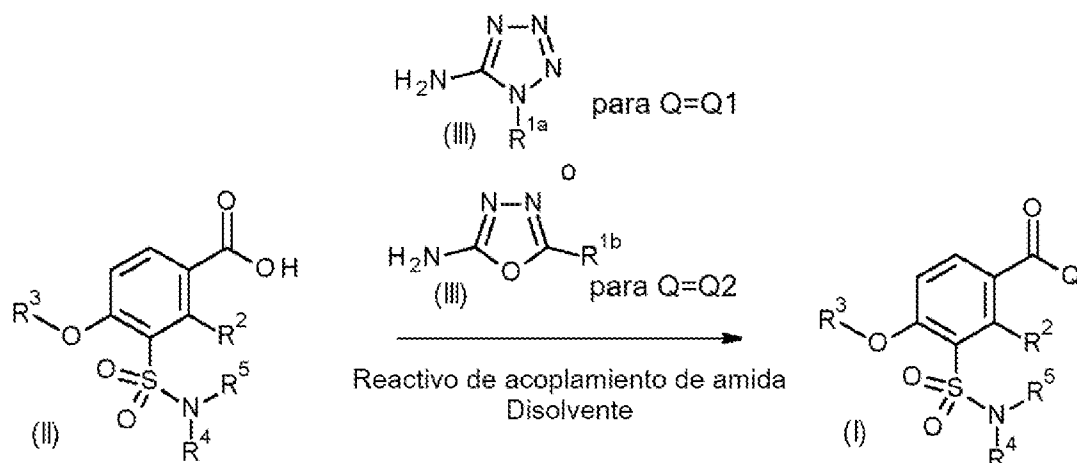
Otras plantas útiles son la hierba de césped, por ejemplo, en campos de golf, céspedes, parques y bordes de carreteras, o cultivadas comercialmente para céspedes, y plantas ornamentales como flores o arbustos.

Las composiciones se pueden utilizar para controlar plantas no deseadas, en conjunto "malezas"). Las malezas que se van a controlar pueden ser tanto especies monocotiledóneas, por ejemplo *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* y *Sorghum*,, como especies dicotiledóneas, por ejemplo, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* y *Xanthium*. Las malezas también pueden incluir plantas que pueden considerarse plantas de cultivo pero que crecen fuera de un área de cultivo ("escapes"), o que crecen a partir de semillas sobrantes 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 pueden prepararse de acuerdo con los siguientes esquemas.

ESQUEMA 1

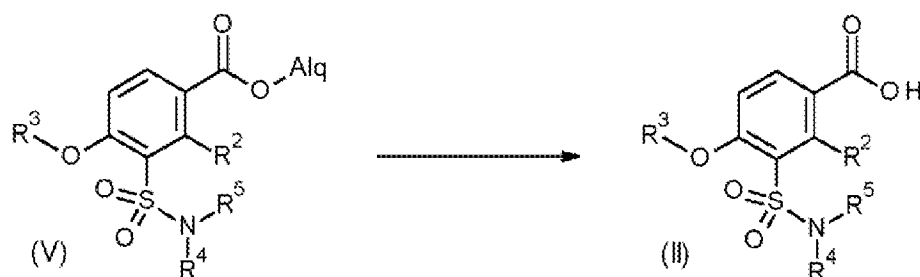
Los compuestos de Fórmula (I) pueden prepararse a partir de ácidos benzoicos de Fórmula (II).



5 Cuando Q=Q1, los ácidos benzoicos de Fórmula (II) se hacen reaccionar con aminas de Fórmula (III). Cuando Q=Q2, los ácidos benzoicos de Fórmula (II) se hacen reaccionar con aminas de Fórmula (IV). En ambos casos, se utiliza un reactivo de acoplamiento de amida. Un ejemplo de un reactivo de acoplamiento de amida adecuado es cloruro de tionilo. Un ejemplo de un disolvente adecuado es 3-metilpiridina.

ESQUEMA 2

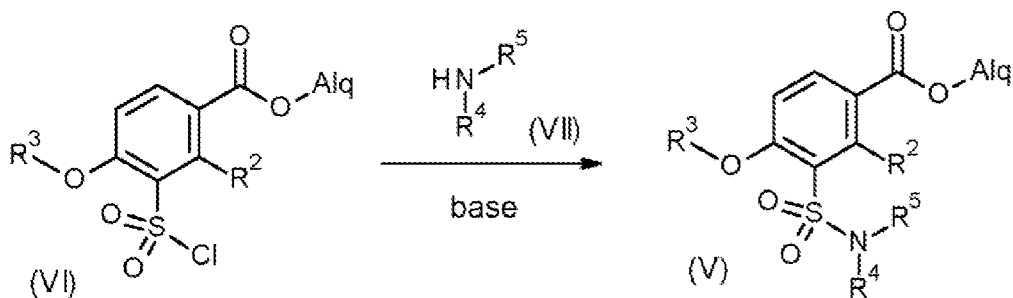
Los ácidos benzoicos de Fórmula (II) pueden prepararse a partir de ésteres de Fórmula (V), donde "Alq" se define como un grupo alquilo C₁-C₆.



El compuesto de Fórmula (V) se trata con una base de hidróxido, por ejemplo, hidróxido de litio, en un disolvente adecuado, por ejemplo, una mezcla 3:1 de etanol:agua.

ESQUEMA 3

Los compuestos de Fórmula (V) pueden prepararse a partir de cloruros de sulfonilo de Fórmula (VI) y aminas de Fórmula (VII).

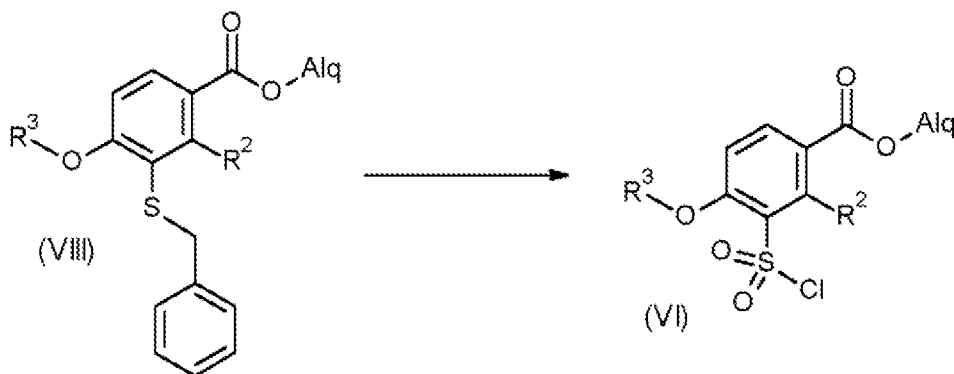


El compuesto de Fórmula (VI) se trata con un compuesto de Fórmula (VII) y una base, por ejemplo trietilamina, en un disolvente adecuado, por ejemplo acetonitrilo.

5

ESQUEMA 4

Los compuestos de Fórmula (VI) pueden prepararse a partir de compuestos de Fórmula (VIII).

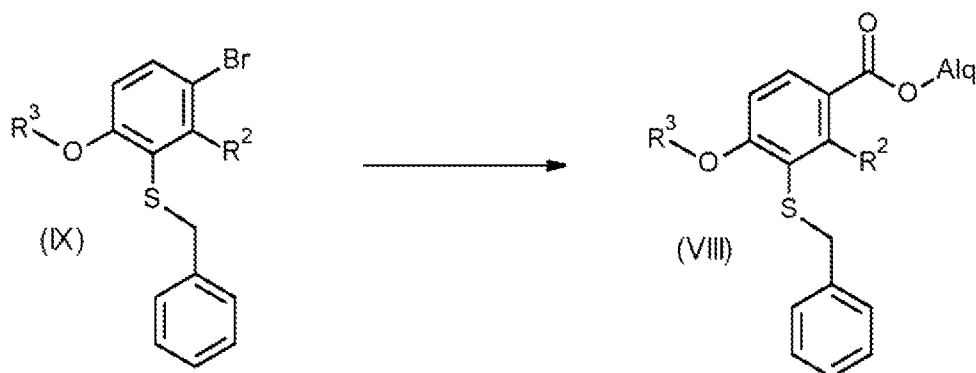


El compuesto de Fórmula (VIII) se trata con un oxidante adecuado, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetil-imidazolidin-2,4-diona.

10

ESQUEMA 5

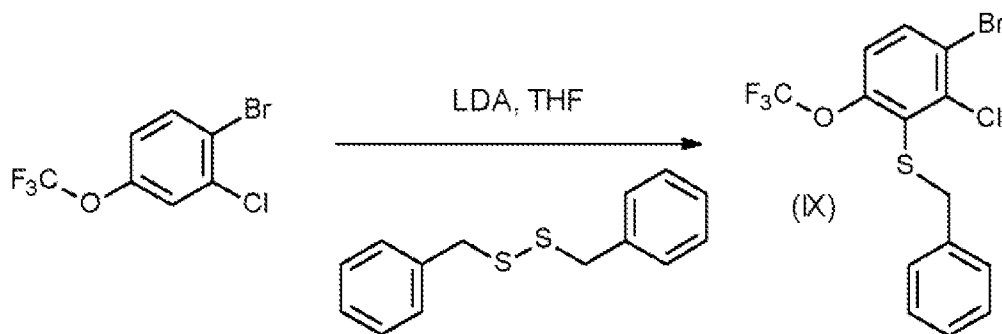
Los compuestos de Fórmula (VIII) pueden prepararse a partir de compuestos de Fórmula (IX).



El compuesto de Fórmula (IX) se hace reaccionar en una atmósfera de monóxido de carbono con un catalizador de paladio, por ejemplo diclorodialilpaladio, con un ligando adecuado, por ejemplo (+/-)-BINAP, con una base adecuada, por ejemplo trietilamina. El disolvente dependerá de la identidad de "Alq". Por ejemplo, cuando "Alq" es metilo, el disolvente utilizado es metanol. Por ejemplo, cuando "Alq" es etilo, el disolvente utilizado es etanol.

El método de síntesis de (IX) dependerá de la naturaleza de los grupos R^3 y R^2 .

- 10 Por ejemplo, cuando R^3 es CF_3 y R^2 es cloro, los compuestos de Fórmula (IX) se pueden preparar a partir de 1-bromo-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benceno y (bencildisulfanil)metilbenceno.

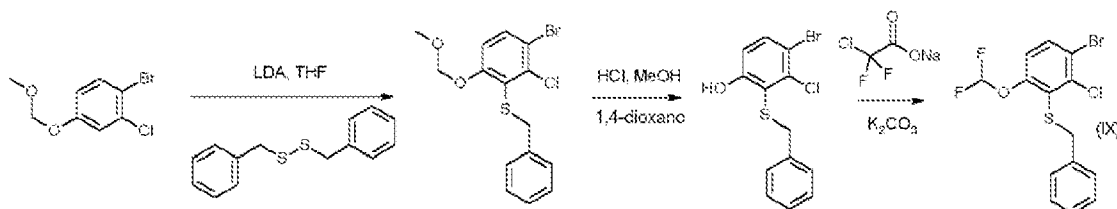
ESQUEMA 6

- 15 1-bromo-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benceno se trata con diisopropilamida de litio (LDA) en un disolvente adecuado, por ejemplo, tetrahidrofurano, después se hace reaccionar con (bencildisulfanil)metilbenceno.

- 20 De manera alternativa, los compuestos de Fórmula (IX) donde R^2 no es cloro se pueden preparar a partir de compuestos de Fórmula (IX) donde R^2 es cloro. Por ejemplo, un compuesto de Fórmula (IX) donde R^2 = cloro puede tratarse con dicloruro de [1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno](3-cloropiridil)paladio (II), trimetilboroxina y carbonato de potasio, en un disolvente adecuado, por ejemplo 1,4-dioxano, para dar el compuesto correspondiente de Fórmula (IX) donde R^2 es metilo.

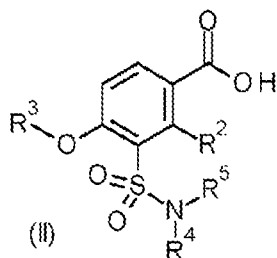
ESQUEMA 7

Alternativamente, donde R^3 es CF_2H , los compuestos de Fórmula (IX) pueden prepararse a partir de 1-bromo-2-cloro-4-(metoximetoxi)-benceno de acuerdo con el siguiente esquema:



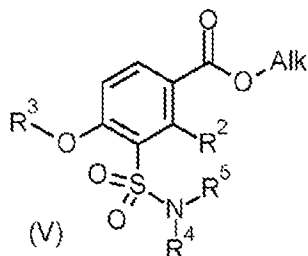
1-bromo-2-cloro-4-(metoximetoxi)-benceno se trata con diisopropilamida de litio y (bencildisulfanil)metilbenceno para dar 3-bencilsulfanil-1-bromo-2-cloro-4-(metoximetoxi)benceno. 3-bencilsulfanil-1-bromo-2-cloro-4-(metoximetoxi)benceno se trata a su vez con HCl en metanol para dar 2-bencilsulfanil-4-bromo-3-clorofenol. 2-bencilsulfanil-4-bromo-3-clorofenol se trata a su vez con 2-cloro-2,2-difluoroacetato de sodio y una base (por ejemplo, carbonato de potasio) para dar el compuesto de Fórmula (IX), donde R^3 es CF_2H y R^2 es cloro.

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



en donde X , R^2 , R^3 , R^4 , y R^5 son como se definen en el compuesto de la Fórmula (I) anterior.

La presente invención proporciona también además un compuesto de Fórmula (V)



donde "Alq" es alquilo C_1-C_6 y R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se han definido en el compuesto de Fórmula (I) anterior.

Los siguientes ejemplos no limitantes proporcionan métodos de síntesis específicos para compuestos representativos de la presente invención, como se denomina en la Tabla 1 proporcionada en el presente documento.

Ejemplo 1: Preparación del compuesto 1.002**Etapas 1: Preparación de 3-bencilsulfanil-1-bromo-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benceno**

A un matraz de 3 bocas, equipado con un termómetro, que contenía tetrahidrofurano (200 ml) (que se purgó y se llenó con N_2) se añadió diisopropilamina (6,68 g, 9,30 ml, 65,3 mmol). La reacción se agitó a $-78^\circ C$ utilizando un baño de hielo seco/acetona durante 30 min. Se añadió gota a gota n-butilitio en hexano (2,5 M, 23 ml, 58,1 mmol), manteniendo la temperatura a $-78^\circ C$ y se agitó durante 40 min. Se añadió gota a gota una solución de 1-bromo-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benceno (10,0 g, 36,3 mmol) preparada hasta 20 ml mediante adición de THF, manteniendo la temperatura a $-78^\circ C$ y se agitó durante 2 h. Se añade bencildisulfanil)metilbenceno (17,9 g, 72,6 mmol) en THF (30 ml) gota a gota y la mezcla se agitó a $-78^\circ C$ durante 1 h. Mientras aún estaba fría, la mezcla de reacción se inactivó añadiéndola a una solución agitada de agua helada. Se añadió HCl 2 M para acidificar la solución y seguido de

extracción con acetato de etilo x 3. La fase orgánica se concentró al vacío y se purificó mediante cromatografía en columna ultrarrápida (gradiente del 0-10 % de EtOAc en ciclohexano). Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se repartieron con NaOH 1 M, esta etapa de purificación añadida elimina la impureza fenilmetanotiol. Los extractos orgánicos se recogen de nuevo y se concentran al vacío para proporcionar 3-bencilsulfanil-1-bromo-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benzoceno (8,5 g, 21 mmol, 56 %) como un aceite amarillo. ¹H RMN (CDCl₃): 7,59 (d, 1H), 7,25-7,18 (m, 5H), 7,05 (m, 1H), 4,09 (s, 2H)

Etapas 2: Preparación de 3-bencilsulfanil-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo

A un recipiente cargado con 3-bencilsulfanil-1-bromo-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benzoceno (4,00 g, 10,0 mmol) se añadieron metanol (67 ml), trietilamina (3,07 g, 30,2 mmol, 4,23 ml) y [(R)-BINAP Pd(allyl)]Cl (0,406 g, 0,503 mmol). Se añadió nitrógeno al recipiente y la tapa se selló. El recipiente se transfirió al Chemsan II y las líneas se conectaron y el sistema configurado usando 100 °C y 0,5 MPa (5 bares) como parámetros de reacción. La reacción se detuvo cuando habían pasado 3 horas. Una vez que la reacción había vuelto a la temperatura ambiente y se habían completado con éxito los ciclos de purga y ventilación, el recipiente se desconectó del Chemsan II. La mezcla de reacción se concentró al vacío y se añadió EtOAc (100 ml), HCl ac. 2 M (80 ml) y salmuera (40 ml). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con EtOAc (50 ml x 3). Las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO₄) y se filtraron. El filtrado se adsorbió sobre sílice y el producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna ultrarrápida (gradiente del 0-10 % de EtOAc en ciclohexano). Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se concentraron al vacío para proporcionar 3-bencilsulfanil-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo (2,01 g, 4,80 mmol, 48 %) como un aceite amarillo. ¹H RMN (400 MHz, Diclorometano-d₂): δ = 7,71 (d, J = 8,8 Hz, 1H), 7,29 - 7,17 (m, 6H), 4,09 (s, 2H), 3,91 (s, 3H).

Etapas 3: Preparación de 2-cloro-3-clorosulfonil-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo

A un matraz de 3 bocas que contenía 1,3-dicloro-5,5-dimetil-imidazolidin-2,4-diona (2,09 g, 10,6 mmol) se añadió acetonitrilo (80 ml) y la mezcla de reacción se enfrió hasta 0 °C. A continuación, se añadieron agua (1,1 ml) y ácido acético (1,6 ml). Se añadió una solución de 3-bencilsulfanil-2-cloro-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo (2,0 g, 5,3 mmol) en acetonitrilo (80 ml) durante 10 min a través de un embudo de goteo. La velocidad de adición se limitó para mantener la temperatura por debajo de 10 °C. La reacción se calentó a TA. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida con temperatura del baño de 30 °C. El residuo se recogió en diclorometano y se añadió a bicarbonato sódico acuoso saturado, enfriado (0 °C). La fase orgánica se separó y se secó (MgSO₄) y se concentró al vacío para proporcionar 2-cloro-3-clorosulfonil-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo como un aceite de color amarillo. El producto en bruto se transporta sin purificación adicional.

Etapas 4: Preparación de 2-cloro-3-(etilsulfamoil)-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo

A un matraz que contenía una solución de 2-cloro-3-clorosulfonil-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo (0,936 g, 2,65 mmol) en acetonitrilo (50 ml) se añadió etilamina (2,65 ml, 5,30 mmol) y después trietilamina (0,739 ml, 5,30 mmol). La mezcla de reacción se agitó a TA durante la noche. La reacción se concentró al vacío y se inactivó mediante la adición de HCl ac. 2 M (100 ml) y se extrajo con acetato de etilo x 3. Las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO₄), se filtraron y se concentraron al vacío y se purificaron mediante cromatografía (gradiente del 0-50 % de EtOAc en ciclohexano). Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se redujeron al vacío para proporcionar 2-cloro-3-(etilsulfamoil)-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo (0,8 g, 2,4 mmol, 90%). ¹H RMN (400 MHz, cloroformo) δ ppm 1,10 - 1,21 (m, 3 H) 3,08 - 3,21 (m, 2 H) 3,93 - 4,01 (m, 3 H) 5,25 (t, 1 H) 7,38 - 7,46 (m, 1 H) 7,76 - 7,89 (m, 1 H).

Etapas 5: Preparación de ácido 2-cloro-3-(etilsulfamoil)-4-(trifluorometoxi)benzoico

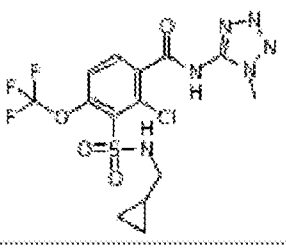
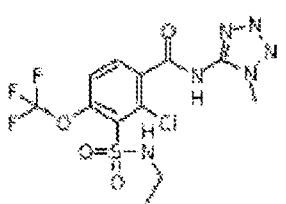
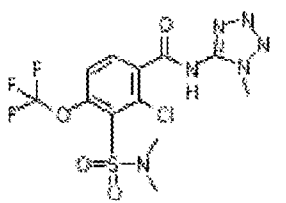
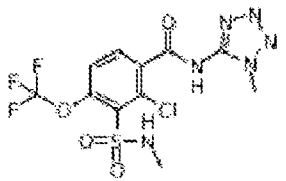
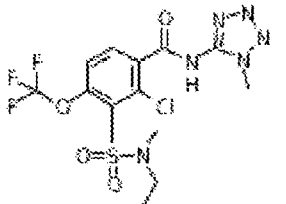
A una solución agitada de 2-cloro-3-(etilsulfamoil)-4-(trifluorometoxi)benzoato de metilo (0,8 g, 2 mmol) en tetrahidrofurano (10 ml) y agua (2 ml) a temperatura ambiente se añadió hidróxido de litio monohidrato (0,3 g, 7 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de HCl ac. 2 M. (100 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos adicionales. A continuación, la mezcla se transfirió a un embudo de separación. Se añadieron EtOAc (100 ml) y salmuera (50 ml) y las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con EtOAc (100 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO₄), se filtraron y se concentraron al vacío para proporcionar ácido 2-cloro-3-(etilsulfamoil)-4-(trifluorometoxi)benzoico en forma de un sólido de color beige (0,6 g, 1,7 mmol, 80 %). ¹H RMN (d₄-metanol): 7,95 (d, 1H), 7,56 (m, 1H), 3,07 (m, 2H), 1,10 (m, 3H).

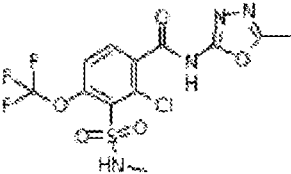
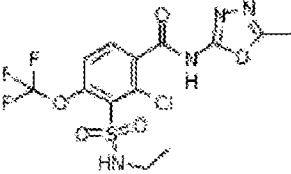
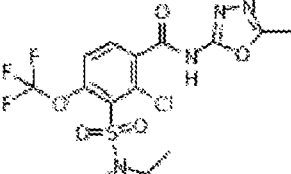
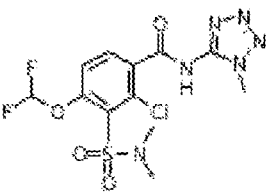
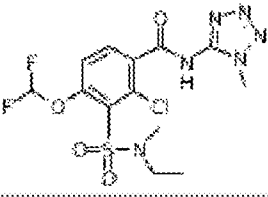
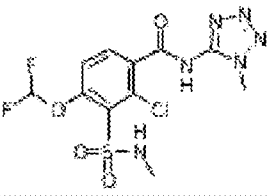
Etapas 6: Preparación de 2-cloro-3-(etilsulfamoil)-N-(1-metiltetrazol-5-il)-4-(trifluorometoxi)benzamida

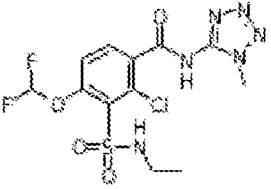
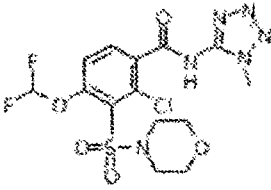
Se agitaron ácido 2-cloro-3-(etilsulfamoil)-4-(trifluorometoxi)benzoico (600 mg, 1,7256 mmol), 1-metiltetrazol-5-amina (205 mg, 2,069 mmol) y 3-metilpiridina (8 ml) durante 10 min en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió trietilamina (0,36 ml, 2,6 mmol) seguido de 1-metilimidazol (0,15 ml, 1,9 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a TA durante 30 min. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta 0 °C y se añadió cloruro de tionilo (0,25 ml, 3,4 mmol), se agitó a TA durante 16 h. La mezcla de reacción se inactivó con HCl 2 N y se agitó durante 30 min. Esto se extrae con

5 acetato de etilo x 2 y los extractos orgánicos combinados se recogen y se reducen al vacío. El material en bruto se purifica mediante cromatografía de fase inversa (0-100 % de acetonitrilo en agua con 0,1 % de ácido fórmico). Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se concentraron por liofilización para proporcionar 2-cloro-3-(etilsulfamoil)-N-(1-metiltetrazol-5-il)-4-(trifluorometoxi)benzamida como un sólido de color blanco (0,23 g, 0,65 mmol, 38%). ¹H RMN (400 MHz, d4-metanol) δ ppm 1,13 (t, 3 H) 3,10 (c, 2 H) 4,10 (s, 3 H) 7,61 - 7,69 (m, 1 H) 7,89 - 8,02 (m, 1 H).

TABLA 1 - Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

Número de Compuesto	Estructura	¹ H RMN
1,001		(d4-metanol): 7,92 (d, 1H), 7,62 (d, 1H), 4,07 (s, 3H), 2,92 (d, 2H), 0,90-0,80 (m, 1H), 0,42-0,35 (m, 2H), 0,14-0,10 (m, 2H)
1,002		(d4-metanol): 1,13 (t, 3 H) 3,10 (c, 2 H) 4,10 (s, 3 H) 7,61 - 7,69 (m, 1 H) 7,89 - 8,02 (m, 1 H)
1,003		(d4-metanol) 2,96 (s, 6 H) 4,10 (s, 3 H) 7,64 - 7,74 (m, 1 H) 7,92 - 8,03 (m, 1 H)
1,004		(d4-metanol): 7,96 (d, 1H), 7,66 (d, 1H), 4,09 (s, 3H), 2,68 (s, 3H)
1,005		

Número de Compuesto	Estructura	¹ H RMN
1,006		
1,007		
1,008		
1,009		(DMSO-d6): 11,91 (s a,1H), 8,02(d, 1H), 7,65-7,28(t, 1H), 7,53(d, 1H), 4,02(s, 3H), 2,89(s, 6H)
1,010		(DMSO-d6): 11,88 (s a,1H), 7,99 (d, 1H), 7,63-7,27 (m,2H), 4,00 (s, 3H), 3,28 (c, 2H), 2,88 (s, 3H), 1,12 (t, 3H)
1,011		

Número de Compuesto	Estructura	¹ H RMN
1,012		(DMSO-d6): 11,91(s a,1H), 8,05(t,1H), 7,97(d, 1H), 7,55-7,14(m, 2H), 4,01 (s, 3H), 3,00 (c, 2H), 1,04 (t, 3H)
1,013		(DMSO-d6): 11,92(s a,1H), 8,06 (d, 1H), 7,58-7,22(m,2H), 4,02(s,3H), 3,66(s a,4H), 3,26(s a,4H)

Ejemplos biológicos:

- 5 Se siembran semillas de una variedad de especies de prueba en tierra convencional en macetas (*Lolium perenne* (LOLPE), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Abutilon theophrasti* (ABUTH), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-*
 10 *galli* (ECHCG), *Zea mays* (ZEAMX). Después de un cultivo de un día en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución de pulverización acuosa derivada de la formulación del principio activo técnico en 0,6 ml de acetona y 45 ml de solución de formulación que contenía el 10,6 % de Emulsogen EL (número de registro 61791-12-6), el 42,2 % de N-metilpirrolidona, el 42,2 % de dipropilenglicol monometil éter (CAS NR 34590-94-8) y el 0,2 % de X-77 (CAS NR 11097-66-8).

- 15 Las plantas de ensayo se cultivaron después en un invernadero en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16 °C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 14 días, se evaluó el ensayo (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta, NC = datos no capturados). Los compuestos se aplicaron a 130 g/ha a menos que se indique lo contrario.

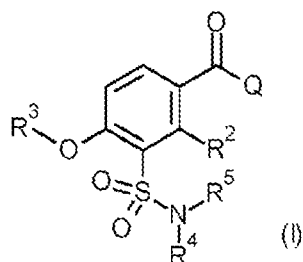
TABLA B1

Compuesto	POST Aplicación					PRE Aplicación				
	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX	AMARE	ABUTH	SETFA	ECHCG	ZEAMX
1,001	100	80	20	60	0	100	100	0	20	0
1,002	100	90	70	90	0	100	80	0	10	0
1,003	100	100	100	100	0	90	90	0	70	0
1,004	80	80	80	80	10	100	100	90	90	0
1,009	100	NC	90	90	10	100	NC	100	100	10
1,010	100	NC	90	100	10	100	NC	100	100	10

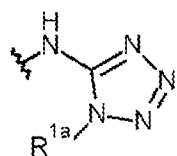
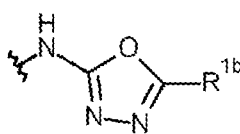
- 20 Los datos experimentales muestran que los compuestos de la presente invención proporcionan significativamente menos daño a las plantas de maíz (ZEAMX) mientras que todavía proporcionan un buen control de muchas especies de malezas.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de Fórmula (I):



o una sal agronómicamente aceptable del mismo,
en donde: -
Q es Q¹ o Q²;

Q¹Q²

R^{1a} se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₄-, haloalquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄- y haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-;

R^{1b} se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₄-, haloalquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄- y haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-;

R² se selecciona del grupo que consiste en halógeno, alquil C₁-C₆-, alcoxi C₁-C₃-, haloalquil C₁-C₆-, haloalcoxi C₁-C₃- y -S(O)_palquilo C₁-C₆;

R³ es haloalquilo C₁-C₃;

R⁴ se selecciona del grupo que consiste en alquil C₁-C₆-, haloalquil C₁-C₆-, cicloalquil C₃-C₆-, cicloalquil C₃-C₆-alquil C₁-C₃-, alcoxi C₁-C₃-alquil C₁-C₃-, haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-haloalquil C₃-C₄-, alquil C₁-C₁-S(O)_palquil C₁-C₃- y ciano-alquilo C₁-C₆;

R⁵ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquil C₁-C₆-, haloalquilo C₁-C₆ y cicloalquilo C₁-C₆; o

R⁴ y R⁵ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un heterociclo saturado de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido; y
p es 0, 1 o 2.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde Q es Q¹.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde Q es Q².

4. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R^{1a} o R^{1b} se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo y *n*-propilo.

5. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R² se selecciona del grupo que consiste en metilo, Cl, -CF₃ y -SO₂metilo.

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en donde R² es Cl.

7. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R³ es -CF₃ o -CHF₂.

8. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y ciclopropil-CF₂-.

9. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde R⁵ es hidrógeno o metilo.

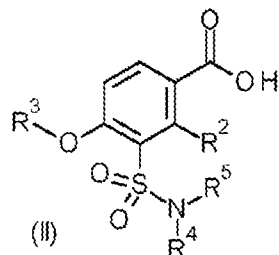
10. Una composición herbicida que comprende un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable.

11. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende además al menos un pesticida adicional.

12. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el pesticida adicional es un herbicida o un protector herbicida.

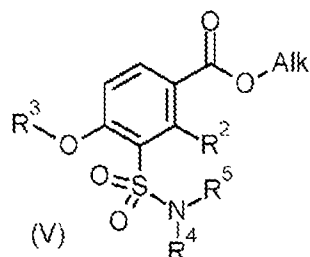
5 13. Un método de control de malezas que comprende la aplicación al emplazamiento de una cantidad de control de malezas de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

14. Un compuesto de Fórmula (II)



en donde R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se han definido en el compuesto de Fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 anteriores.

15 15. Un compuesto de Fórmula (V)



en donde "Alq" es alquilo C_1-C_6 y R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se definen en el compuesto de Fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 anteriores.

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