

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 972**

51 Int. Cl.:

**C07D 239/30** (2006.01)

**C07D 239/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2009 E 09732940 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015 EP 2279178**

54 Título: **2-(Fenil sustituido)-6-hidroxi- o alcoxi-4-pirimidincarboxilatos sustituidos en 5 y su uso como herbicidas**

30 Prioridad:

**18.04.2008 US 124695 P**

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

**16.06.2015**

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)  
9330 Zionsville Road  
Indianapolis, IN 46268-1054, US**

72 Inventor/es:

**SIDDALL, THOMAS y  
SCHMITZER, PAUL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 537 972 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

2-(Fenil sustituido)-6-hidroxi- o alcoxi-4-pirimidincarboxilatos sustituidos en 5 y su uso como herbicidas

Esta invención se refiere a ácidos 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi- o alcoxi-4-pirimidincarboxílicos sustituidos en 5 y sus derivados y al uso de estos compuestos como herbicidas.

5 Se ha descrito en la técnica un número de ácidos pirimidincarboxílicos y sus propiedades plaguicidas. U.S. 2007/0197391 A1 y U.S. 7.300.907 B2 divulgan genéricamente ácidos 6-amino-4-pirimidincarboxílicos sustituidos en 2 y sus derivados y su uso como herbicidas. U.S. 2009/0043098 describe ciertos ácidos 1,6-dihidro-6-oxo-4-pirimidincarboxílicos sustituidos en 2 y su uso para preparar ácidos 6-amino-4-pirimidincarboxílicos sustituidos en 2.

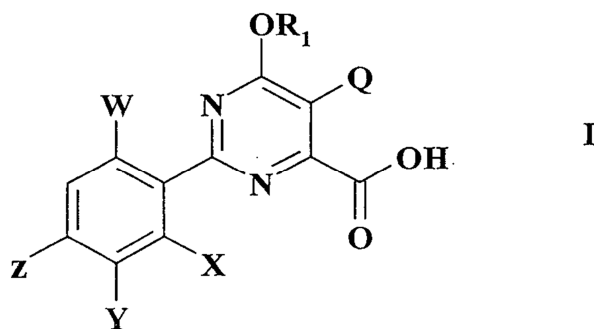
10 WO 2009/029735 A1 divulga el ácido 2-(fenil sustituido)-6-amino-5-alcoxi, tioalcoxi y aminoalquil-4-pirimidincarboxílico y sus derivados como herbicidas que exhiben una lucha de amplio espectro contra las malas hierbas. En particular, se divulga el compuesto éster metílico de ácido 2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-etoxi-6-hidroxi-pirimidin-4-carboxílico.

15 WO 2006/121648 A2 divulga un método para la preparación de compuestos de ácido 1,6-dihidro-6-oxo-4-pirimidincarboxílico opcionalmente sustituido en 2. También se divulga un método que comprende etapas adicionales para preparar ácidos 4-pirimidincarboxílicos y ésteres opcionalmente sustituidos usando el compuesto anterior como un producto intermedio.

US 2007/0179059 A1 divulga ácidos 6-amino-5-halo-4-pirimidincarboxílicos que tienen sustituyentes arilo polisustituidos en la posición 2, y sus derivados de amina y ácido que son herbicidas que exhiben una lucha de amplio espectro contra las malas hierbas.

20 Se ha encontrado ahora que los ácidos 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxílicos sustituidos en 5 y sus derivados son herbicidas con un amplio espectro de lucha contra las malas hierbas frente a hierbas de hoja ancha así como gramíneas y juncos y con una excelente selectividad para los cultivos en dosis de uso bajas. Los compuestos poseen además excelentes perfiles toxicológico o medioambiental.

La invención se refiere a un compuesto de la fórmula I



25 en la que  
 Q representa un halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

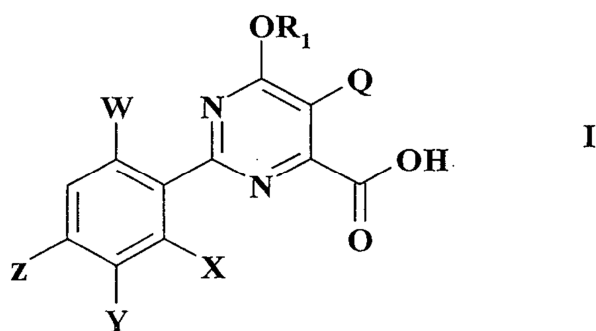
30 R<sub>1</sub> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

W representa H o halógeno;

X representa halógeno;

35 Y representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>haloalcoxi, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o carbonilo sustituido con haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

También se divulgan compuestos de Fórmula I:



Z representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

y sales, ésteres y amidas agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico,

- 5 en los que los ésteres agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico son ésteres derivados de alcoholes alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquenílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o alquinílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, y las amidas agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico son amidas derivadas de amoníaco o de alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-, alquenil(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)- o alquinil(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-aminas mono- o disustituidas o de aminas cíclicas o aromáticas con o sin heteroátomos adicionales,

- 10 en donde el compuesto no es éster metílico de ácido 2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-etoxi-6-hidroxipirimidin-4-carboxílico,

en donde

Q representa un halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- 15 R<sub>1</sub> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

W representa H o halógeno;

X representa H o halógeno;

- 20 Y representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o carbonilo sustituido con haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

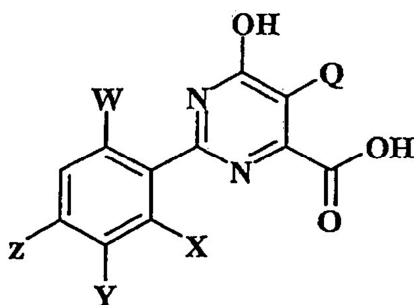
Z representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y derivados agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico.

- 25 Compuestos de fórmula (I) preferidos incluyen independientemente aquellos en los que Q representa Cl, Br, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>1</sub> representa H; W representa H; X representa F; Y representa F u OCH<sub>3</sub>; y Z representa Cl.

- 30 La invención incluye composiciones herbicidas que comprenden una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de Fórmula I según la reivindicación 1 y derivados agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico mezclada con un adyuvante o vehículo agrícolamente aceptable. La invención también incluye un método de uso de los compuestos y las composiciones de la presente invención para destruir o luchar contra vegetación no deseable mediante la aplicación de una cantidad herbicida del compuesto a la vegetación o al emplazamiento de la vegetación así como al suelo antes del brote de la vegetación.

Los compuestos herbicidas de la presente invención son derivados de ácido 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi-4-pirimidincarboxílico sustituido en 5:



en el que

5 Q representa un halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

W representa H o halógeno;

X representa halógeno;

10 Y representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalcoxi, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o carbonilo sustituido con haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

Z representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15 El grupo hidroxilo en la posición 6 del anillo de pirimidina puede no estar sustituido o estar sustituido con un sustituyente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. El grupo hidroxilo puede estar adicionalmente derivado como un éster, un carbamato, un carbonato, un éster sulfónico o un éster de fosfato. Tales derivados son capaces de descomponerse en el grupo hidroxilo.

20 Se cree que los ácidos carboxílicos de fórmula I son los compuestos que realmente destruyen o luchan contra la vegetación no deseable y típicamente se prefieren. Los análogos de estos compuestos en los que el grupo ácido del ácido pirimidincarboxílico se deriva para formar un sustituyente relacionado que se puede transformar dentro de las plantas o el entorno en un grupo ácido poseen esencialmente el mismo efecto herbicida y están dentro del alcance de la invención. Por lo tanto, un "derivado agrícolamente aceptable", cuando se usa para describir la funcionalidad ácido carboxílico en la posición 4, se define como cualquier sal, éster, hidracida de acilo, imidato, tioimidato, amidina, amida, ortoéster, cianuro de acilo, haluro de acilo, tioéster, tionoéster, ditioéster, nitrilo o cualquier otro derivado de ácido conocido en la técnica que (a) sustancialmente no afecte a la actividad herbicida del ingrediente activo, es decir, el ácido 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxílico sustituido en 5 y (b) se hidrolice, oxide o metabolice o se pueda hidrolizar, oxidar o metabolizar en plantas o suelo hasta el ácido 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxílico sustituido en 5 que, dependiendo del pH, está en forma disociada o no disociada. Los derivados agrícolamente aceptables del ácido carboxílico preferidos son sales, ésteres y amidas agrícolamente aceptables.

30 Sales adecuadas incluyen las derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos y las derivadas de amoníaco y aminas. Cationes preferidos incluyen cationes sodio, potasio, magnesio y amonio de la fórmula:



35 en la que R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, con tal de que R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> sean estéricamente compatibles. Adicionalmente, dos cualesquiera de R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden representar juntos un resto alifático difuncional que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y hasta dos átomos de oxígeno o azufre. Se pueden preparar sales de los compuestos de fórmula I mediante el tratamiento de los compuestos de fórmula I con un hidróxido metálico, tal como hidróxido sódico, o una amina, tal como amoníaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metilpropilamina, bisalilamina, 2-butoxiethylamina, morfolina, ciclododecilamina o bencilamina. Las sales de amina a menudo son formas preferidas de los compuestos de fórmula I debido a que son solubles en agua y conducen por sí mismas a la preparación de composiciones herbicidas basadas en agua deseables.

Ésteres adecuados incluyen los derivados de alcoholes alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquenílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o alquinílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, tales como metanol, isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, butoxietanol, metoxipropanol, alcohol alílico, alcohol propargílico o ciclohexanol. Los ésteres se pueden preparar mediante el acoplamiento del ácido 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxílico sustituido en 5 con el alcohol usando cualquier número de agentes activadores adecuados tales como los usados para acoplamientos peptídicos tales como dicitohexilcarbodiimida (DCC) o carbonildiimidazol (CDI), haciendo reaccionar el correspondiente cloruro de ácido del ácido 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxílico sustituido en 5 con un alcohol apropiado, haciendo reaccionar el ácido 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxílico sustituido en 5 con un alcohol apropiado en presencia de un catalizador ácido o mediante transesterificación. Amidas adecuadas incluyen las derivadas de amoníaco o de alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-, alquenil(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)- o alquinil(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-aminas mono- o disustituidas, tales como, pero no limitadas a, dimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalilamina, 2-butoxietilamina, ciclododecilamina, bencilamina o aminas cíclicas o aromáticas con o sin heteroátomos adicionales tales como, pero no limitadas a, aziridina, azetidina, pirrolidina, pirrol, imidazol, tetrazol o morfolina. Las amidas se pueden preparar haciendo reaccionar el cloruro, anhídrido mixto o éster carboxílico de ácido 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxílico sustituido en 5 de fórmula I con amoníaco o una amina apropiada.

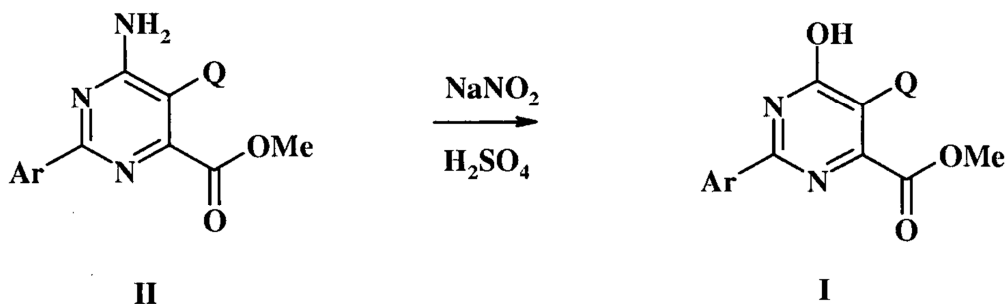
Los términos "alquilo", "alquenilo" y "alquinilo", así como términos derivados tales como "alcoxi", "acrilo", "alquiltio" y "alquilsulfonilo", según se usan en la presente, incluyen dentro de su alcance restos de cadena lineal, de cadena ramificada y cíclicos. Los términos "alquenilo" y "alquinilo" pretenden incluir uno o más enlaces insaturados.

A menos que se limite específicamente de otro modo, el término "halógeno" incluyendo términos derivados tales como "halo" se refiere a flúor, cloro, bromo y yodo.

Los compuestos de fórmula I se pueden elaborar usando procedimientos químicos bien conocidos. Muchos detalles de procedimiento para elaborar compuestos de fórmula I se pueden encontrar en las siguientes patente y publicación de patente: U.S. 7.300.907 B2 y U.S. 2009/0043098. Productos intermedios no mencionados específicamente en los solicitudes de patente anteriores bien están disponibles comercialmente, bien se pueden elaborar mediante rutas divulgadas en la bibliografía química o bien se pueden sintetizar fácilmente a partir de materias primas comerciales que utilizan procedimientos estándar.

Según se muestra en el Esquema 1, los ésteres de ácido 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi-4-pirimidincarboxílico sustituido en 5 de fórmula I se pueden preparar por hidrólisis mediada por ácido nitroso del 6-aminocompuesto de fórmula II.

Esquema 1

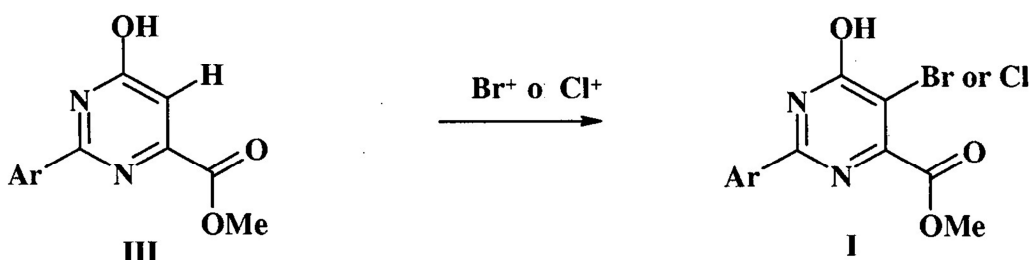


30

El método del Esquema 1 se ilustra en los Ejemplos 1 y 4.

Alternativamente, según se muestra en el Esquema 2, los compuestos de fórmula I se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula III mediante halogenación con reactivos típicos, tales como el bromo, el cloro o las N-halosuccinimidas. El método del Esquema 2 se ilustra en el Ejemplo 3.

## Esquema 2



5 Se sabe que algunos reactivos y condiciones de reacción divulgados en la presente o en la bibliografía química para preparar compuestos de fórmula I pueden no ser compatibles con ciertas funcionalidades presentes en los productos intermedios. En estos casos, la incorporación de secuencias de protección/desprotección o interconversiones de grupos funcionales en la síntesis ayudará a obtener los productos deseados. El uso y la elección de los grupos de protección serán evidentes para un experto en la síntesis química.

10 Un experto en la técnica sabrá que, en algunos casos, después de la introducción de un reactivo dado según se divulga en la presente o en la bibliografía química, puede ser necesario realizar etapas sintéticas habituales adicionales no descritas con detalle para completar la síntesis de compuestos de Fórmula I. Un experto en la técnica también sabrá que puede ser necesario realizar una combinación de las etapas divulgadas en la presente o en la bibliografía química en un orden distinto al supuesto por la secuencia particular presentada para preparar los compuestos de Fórmula I.

15 Finalmente, un experto en la técnica también sabrá que los compuestos de fórmula I y los productos intermedios descritos en la presente o en la bibliografía química se pueden someter a diversas reacciones electrófilas, nucleófilas, radicálicas, organometálicas, de oxidación y de reducción para añadir sustituyentes o modificar sustituyentes existentes.

20 Se ha encontrado que los compuestos de fórmula I son útiles como herbicidas para antes del brote y después del brote. También se pueden emplear en dosis de aplicación no selectivas (superiores) para luchar contra un amplio espectro de vegetación en una zona o en dosis de aplicación inferiores para la lucha selectiva contra vegetación no deseable. Las zonas de aplicación incluyen pastos y pastizales, bordes de caminos y servidumbres de paso, líneas eléctricas y cualesquiera zonas industriales en las que sea deseable la lucha contra la vegetación no deseable. Otro uso es la lucha contra vegetación no deseada en cultivos tales como maíz, arroz y cereales. También se pueden usar para luchar contra vegetación no deseable en cultivos arbóreos tales como cítricos, manzanas, caucho, palma oleaginosa, silvicultura y otros. Habitualmente, se prefiere emplear los compuestos después del brote. Además, habitualmente se prefiere usar los compuestos para luchar contra un amplio espectro de plantas leñosas, malas hierbas de hoja ancha y gramíneas, y juncos. El uso de los compuestos para luchar contra vegetación no deseable en cultivos establecidos está especialmente indicado. Aunque todos los compuestos de 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxilato sustituido en 5 abarcados por la Fórmula I según la reivindicación 1 están dentro del alcance de la invención, el grado de actividad herbicida, la selectividad para los cultivos y el espectro de lucha contra las malas hierbas varían dependiendo de los sustituyentes presentes. Un compuesto apropiado para cualquier utilidad herbicida específica se puede identificar usando la información presentada en la presente y pruebas habituales.

35 El término herbicida se usa en la presente para referirse a un ingrediente que destruye, lucha contra o modifica adversamente de otro modo el crecimiento de plantas. Una cantidad herbicidamente eficaz o de lucha contra la vegetación es una cantidad de ingrediente activo que provoca un efecto adversamente modificador e incluye desviaciones del desarrollo natural, destrucción, regulación, desecación, retardo y similares. Los términos plantas y vegetación incluyen semillas germinativas, plántulas emergentes y vegetación establecida.

40 La actividad herbicida es exhibida por los compuestos de la presente invención cuando se aplican directamente a la planta o al emplazamiento de la planta en cualquier fase de crecimiento o antes de la plantación o el brote. El efecto observado depende de la especie de planta contra la que se ha de luchar, la fase de crecimiento de la planta, los parámetros de aplicación de dilución y tamaño de las gotas de pulverización, el tamaño de partícula de los componentes sólidos, las condiciones ambientales en el momento del uso, el compuesto específico empleado, los adyuvantes y vehículos específicos empleados, el tipo de suelo, y similares, así como la cantidad de producto químico aplicada. Estos y otros factores se pueden ajustar según se sabe en la técnica para promover una acción herbicida no selectiva o selectiva. Generalmente, se prefiere aplicar los compuestos de fórmula I después del brote a vegetación no deseable relativamente inmadura para alcanzar la lucha máxima contra las malas hierbas.

Se emplean generalmente dosis de aplicación de 10 a 1.000 g/ha en operaciones posteriores al brote; para aplicaciones anteriores al brote, se emplean generalmente dosis de 20 a 2.000 g/ha. Las dosis superiores indicadas generalmente dan una lucha no selectiva contra una amplia variedad de vegetación no deseable. Las dosis inferiores típicamente dan una lucha selectiva y se pueden emplear en el emplazamiento de los cultivos.

5 Los compuestos herbicidas de la presente invención a menudo se aplican junto con uno o más de otros herbicidas para luchar contra una variedad más amplia de vegetación no deseable. Cuando se usan junto con otros herbicidas, los compuestos actualmente reivindicados pueden formularse con los otros herbicidas o herbicidas, mezclarse en depósito con los otros herbicida o herbicidas o aplicarse secuencialmente con los otros herbicida o herbicidas. Algunos de los herbicidas que se pueden emplear junto con los compuestos de la presente invención incluyen:

10 herbicidas de amida tales como alidoclor, beflubutamida, benzadox, benzipram, bromobutida, cafenstrol, CDEA, clortiamida, ciprozol, dimetenamida, dimetenamida-P, difenamida, epronaz, etnipromida, fentrazamida, flupoxam, fomesafeno, halosafeno, isocarbamida, isoxabeno, napropamida, naptalam, petoxamida, propizamida, quinonamida y tebutam; herbicidas de anilida tales como cloranocriilo, cisanilida, clomeprop, cipromida, diflufenicano, etobenzanida, fenasulam, flufenacet, flufenicano, mefenacet, mefluidida, metamifop, monalida, naproanilida,

15 pentanoclor, picolinafeno y propanilo; herbicidas de arilalanina tales como benzoilprop, flamprop y flamprop-M; herbicidas de cloroacetanilida tales como acetoclor, alaclor, butaclor, butenaclor, delaclor, dietatilo, dimetaclor, metazaclor, metolaclor, S-metolaclor, pretilaclor, propaclor, propisoclor, prinaclor, terbuclor, tenilclor y xilaclor; herbicidas de sulfonanilida tales como benzofluor, perfluidona, pirimisulfano y proluzol; herbicidas de sulfonamida tales como asulam, carbasulam, fenasulam y orizalina; herbicidas antibióticos tales como bilanafós; herbicidas de ácido benzoico tales como clorambeno, dicamba, 2,3,6-TBA y tricamba; herbicidas de ácido pirimidiniloxibenzoico tales como bispiribac y piriminobac; herbicidas de ácido pirimidiniltiobenzoico tales como piritiobac; herbicidas de ácido ftálico tales como clortal; herbicidas de ácido picolínico tales como aminopirialida, clopiralida y picloram; herbicidas de ácido quinolinocarboxílico tales como quinclorac y quinmerac; herbicidas arsenicales tales como ácido cacodílico, CMA, DSMA, hexaflurato, MAA, MAMA, MSMA, arsenito potásico y arsenito sódico; herbicidas de benzoilciclohexanodiona tales como mesotriona, sulcotriona, tefuriltriona y tembotriona; herbicidas de alquilsofonato de benzofuranilo tales como benfuresato y etofumesato; herbicidas de carbamato tales como asulam, carboxazol, clorprocarb, diclormato, fenasulam, karbutilato y terbucarb; herbicidas de carbamato tales como barbano, BCPC, carbasulam, carbetamida, CEPC, clorbufam, clorprofam, CPPC, desmedifam, fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etilo, profam y swep; herbicidas de ciclohexenoxima tales como aloxidim, butroxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim y tralcoxidim; herbicidas de ciclopropilisoxazol tales como isoxaclortol e isoxaflutol; herbicidas de dicarboximida tales como benzfendizona, cinidona-etilo, flumezina, flumiclorac, flumioxazina y flumipropina; herbicidas de dinitroanilina tales como benfluralina, butralina, dinitramina, etalfuralina, flucloralina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina y trifluralina; herbicidas de dinitrofenol tales como dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofeno y medinoterb; herbicidas de éter difenílico tales como etoxifeno; herbicidas de éter nitrofenílico tales como acifluorfenol, aclonifeno, bifenox, clometoxifeno, clornitrofenol, etnipromida, fluorodifeno, fluoroglicofeno, fluoronitrofenol, fomesafeno, furiloxifeno, halosafeno, lactofeno, nitrofenol, nitrofluorfenol y oxifluorfenol; herbicidas de ditiocarbamato tales como dazomet y metam; herbicidas alifáticos halogenados tales como alorac, cloropona, dalapona, flupropanato, hexacloroacetona, yodometano, bromuro de metilo, ácido monocloroacético, SMA y TCA; herbicidas de imidazolinona tales como imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina e imazetapir; herbicidas inorgánicos tales como sulfamato amónico, bórax, clorato cálcico, sulfato de cobre, sulfato ferroso, azida potásica, cianto potásico, azida sódica, clorato sódico y ácido sulfúrico; herbicidas de nitrilo tales como bromobonilo, bromoxinilo, cloroxinilo, diclobenilo, yodobonilo, yoxinilo y piraclonilo; herbicidas de organofósforo tales como amiprofós-metilo, anilofós, bensulida, bilanafós, butamifós, 2,4-DEP, DMPA, EBEP, fosamina, glufosinato, glifosato y piperofós; herbicidas de fenoxi tales como bromofenoxim, clomeprop, 2,4-DEB, 2,4-DEP, difenopenteno, disulerbona, etnipromida, fenteracol y trifopsima; herbicidas fenoxiacéticos tales como 4-CPA, 2,4-D, 3,4-DA, MCPA, MCPA-tioetilo y 2,4,5-T; herbicidas fenoxibutíricos tales como 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB, MCPB y 2,4,5-TB; herbicidas fenoxipropiónicos tales como cloprop, 4-CPP, diclorprop, diclorprop-P, 3,4-DP, fenoprop, mecoprop y mecoprop-P; herbicidas ariloxifenoxipropionicos tales como clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P y trifop; herbicidas de fenilendiamina tales como dinitramina y prodiamina; herbicidas de pirazolilo tales como benzofenap, pirazolinato, pirasulfotol, pirazoxifeno, piroxasulfona y topramezona; herbicidas de pirazolilfenilo tales como fluazolato y piraflufeno; herbicidas de piridazina tales como credazina, piridafol y piridato; herbicidas de piridazinona tales como brompirazona, cloridazona, dimidazona, flufenpir, metflurazona, norflurazona, oxapirazona y pidanona; herbicidas de piridina tales como aminopirialida, clidinato, clopiralida, ditiopir, fluroxipir, haloxidina, picloram, picolinafeno, pirioclor, tiazipir y triclopir; herbicidas de pirimidindiamina tales como iprimidam y tioclorim; herbicidas de amonio cuaternario tales como ciperquat, dietamcuat, difenzocuat, dicuat, morfamcuat y paracuat; herbicidas de tiocarbamato tales como butilato, cicloato, dialato, EPTC, esprocarb, etiolato, isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, piributicarb, sulfalato, tiobencarb, tiocarbazilo, trialato y vernolato; herbicidas de tiocarbonato tales como dimexano, EXD y proxano; herbicidas de tiourea tales como metiurona; herbicidas de triazina tales como dipropetrina, triaziflam y trihidroxitriazina; herbicidas de clorotriazina tales como atrazina, clorazina, cianazina, ciprazina, eglinazina, ipazina, mesoprazina, procirozina, proglinazina, propazina, sebutilazina, simazina, terbutilazina y trietazina; herbicidas de metoxitriazina tales como atratona, metometona, prometona, secbumetona, simetona y terbumetona; herbicidas de metiltiotriazina tales como ametrina, aziprotrina, cianatrina, desmetrina, dimetametrina, metoprotrina, prometrina, simetrina y terbutrina; herbicidas de

triazinona tales como ametrídona, amibuzina, hexazinona, isometiozina, metamitrona y metribuzina; herbicidas de triazol tales como amitrol, cafenstrol, epronaz y flupoxam; herbicidas de triazolona tales como amicarbazona, bencarbazona, carfentrazona, flucarbazona, propoxicarbazona, sulfentrazona y tiencarbazona-metilo; herbicidas de triazolopirimidina tales como cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam y piroxsulam; herbicidas de uracilo tales como butafenacilo, bromacilo, flupropacilo, isocilo, lenacilo y terbacilo; 3-feniluracilos; herbicidas de urea tales como benztiazurona, cumilurona, ciclurona, dicloralurea, diflufenzopir, isonorurona, isourona, metabenziazurona, monisourona y norurona; herbicidas de fenilurea tales como anisurona, buturona, clorbromurona, cloreturona, clorotolurona, cloroxurona, daimurona, difenoxurona, dimefurona, diurona, fenurona, fluometurona, fluotiurona, isoproturona, linurona, metiurona, metildimrona, metobenzurona, metobromurona, metoxurona, monolinurona, monurona, neburona, paraflurona, fenobenzurona, sidurona, tetraflurona y tidiazurona; herbicidas de pirimidinilsulfonilurea tales como amidosulfurona, azimsulfurona, bensulfurona, clorimurona, ciclosulfamurona, etoxisulfurona, flazasulfurona, flucetosulfurona, flupirsulfurona, foramsulfurona, halosulfurona, imazosulfurona, mesosulfurona, nicosulfurona, ortosulfamurona, oxasulfurona, trimisulfurona, pirazosulfurona, rimsulfurona, sulfometurona, sulfosulfurona y trifloxisulfurona; herbicidas de triazinilsulfonilurea tales como clorsulfurona, cinosulfurona, etametsulfurona, yodosulfurona, metsulfurona, prosulfurona, tifensulfurona, triasulfurona, tribenurona, triflusulfurona y tritosulfurona; herbicidas de tiadiazolilurea tales como butiurona, etidimurona, tebutiurona, tiazafurona y tidiazurona; y herbicidas no clasificados tales como acroleína, alcohol alílico, azafenidina, benazolina, bentazona, benzobiciclona, butidazol, cianamida cálcica, cambendiclor, clorfenac, clorfenprop, clorflurazol, clorflurenol, cinmetilina, clomazona, CPMF, cresol, ortodichlorobenceno, dimepiperato, endotal, fluoromidina, fluridona, fluorocloridona, flurtamona, flutiacet, indanofano, metazol, isotiocianato de metilo, nipiraclofeno, OCH, oxadiargilo, oxadiazona, oxaziclomefona, pentaclofeno, pentoxazona, acetato de fenilmercurio, pinoxadeno, prosulfalina, piribenzoxim, piriftalida, quinoclamina, rodetanilo, sulglicapina, tidiazimin, tridifano, trimeturona, tripropindano y tritac. Además, los compuestos herbicidas de la presente invención se pueden usar junto con glifosato, glufosinato, dicamba o 2,4-D sobre cultivos tolerantes a glifosato, tolerantes a glufosinato, tolerantes a dicamba o tolerantes a 2,4-D. Generalmente, se prefiere usar los compuestos de la invención en combinación con herbicidas que son selectivos para el cultivo que se trate y que complementan el espectro de malas hierbas combatidas por estos compuestos a la dosis de aplicación empleada. Además, generalmente se prefiere aplicar los compuestos de la invención y otros herbicidas complementarios al mismo tiempo, bien como una formulación de combinación o como una mezcla en depósito.

Generalmente, los compuestos de la presente invención se pueden emplear en combinación con aseguradores de herbicidas conocidos, tales como benoxacor, bentiocarb, brasinólida, cloquintocet (mexilo), ciometrinilo, daimurona, diclormida, diclonona, dimepiperato, disulfotona, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifeno-etilo, mepfenpir-dietilo, MG 191, MON 4660, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinilo, R29148 y amidas de ácido N-fenilsulfonilbenzoico, para mejorar su selectividad. Adicionalmente, se pueden emplear para luchar contra vegetación no deseable en muchos cultivos que se han vuelto tolerantes o resistentes a ellos u otros herbicidas mediante manipulación genética o mediante mutación y selección. Por ejemplo, se pueden tratar maíz, trigo, arroz, soja, remolacha azucarera, algodón, colza y otros cultivos que se han vuelto tolerantes o resistentes a compuestos que son inhibidores de acetolactato sintasa en plantas sensibles. También se pueden tratar muchos cultivos tolerantes a glifosato y glufosinato, solos o en combinación con estos herbicidas. Algunos cultivos (p. ej. algodón) se han vuelto tolerantes a herbicidas auxínicos tales como ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Estos herbicidas se pueden usar para tratar tales cultivos resistentes u otros cultivos tolerantes a auxinas.

Aunque es posible utilizar los compuestos de 2-(fenil sustituido)-6-hidroxi o alcoxi-4-pirimidincarboxilato sustituido en 5 de fórmula I directamente como herbicidas, es preferible usarlos en mezclas que contienen una cantidad herbicidamente eficaz del compuesto junto con al menos un adyuvante o vehículo agrícolamente aceptable. Los adyuvantes o vehículos adecuados no deben ser fitotóxicos para cultivos valiosos, particularmente a las concentraciones empleadas al aplicar las composiciones para la lucha selectiva contra malas hierbas en presencia de cultivos, y no deben reaccionar químicamente con los compuestos de fórmula I u otros ingredientes de la composición. Tales mezclas se pueden diseñar para la aplicación directamente a las malas hierbas o su emplazamiento o pueden ser concentrados o formulaciones que se diluyen normalmente con portadores y adyuvantes adicionales antes de la aplicación. Pueden ser sólidos, tales como, por ejemplo, polvos para espolvoreo, gránulos, gránulos dispersables en agua o polvos humectables, o líquidos, tales como, por ejemplo, concentrados emulsionables, soluciones, emulsiones o suspensiones.

Adyuvantes y vehículos agrícolas adecuados que son útiles para preparar las mezclas herbicidas de la invención son muy conocidos por los expertos en la técnica.

Vehículos líquidos que se pueden emplear incluyen agua, tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite para cultivos, acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanona, tricloroetileno, polcloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter monometílico de propilenglicol y éter monometílico de dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol, alcohol amílico, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilalquilamidas, fertilizantes líquidos y similares. El agua es generalmente el vehículo elegido para la dilución de concentrados.

Vehículos sólidos adecuados incluyen talco, arcilla pirofílica, sílice, arcilla atapulgílica, arcilla caolínica, kiéselgur,



greda, tierra diatomácea, cal, carbonato cálcico, arcilla bentonítica, tierra de Fuller, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, harina de cáscaras de nuez, lignina, y similares.

Habitualmente, es deseable incorporar uno o más agentes tensioactivos en las composiciones de la presente invención. Tales agentes tensioactivos se emplean ventajosamente en composiciones tanto sólidas como líquidas, especialmente las diseñadas para ser diluidas con vehículo antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico y se pueden emplear como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión, o con otros propósitos. Agentes tensioactivos típicos incluyen sales de alquilsulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonato, tales como dodecilmecenosulfonato cálcico; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileo, tales como etoxilato C<sub>18</sub>-nonilfenol; productos de adición de alcohol-óxido de alquileo, tales como alcohol tridecílico-etoxilato C<sub>16</sub>; jabones, tales como estearato sódico; sales de alquilnaftalenosulfonato, tales como dibutilnaftalenosulfonato sódico; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato sódico; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamónio; ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y dialquilsulfato.

Otros adyuvantes usados comúnmente en composiciones agrícolas incluyen agentes compatibilizantes, agentes antiespumantes, agentes secuestradores, agentes neutralizantes y tampones, inhibidores de la corrosión, colorantes, agentes odorantes, agentes de extensión, adyuvantes de la penetración, agentes adherentes, agentes dispersantes, agentes espesantes, reductores del punto de congelación, agentes antimicrobianos, y similares. Las composiciones también pueden contener otros componentes compatibles, por ejemplo, otros herbicidas, reguladores del crecimiento de plantas, fungicidas, insecticidas, y similares, y se pueden formular con fertilizantes líquidos o vehículos de fertilizantes sólidos en partículas tales como nitrato amónico, urea y similares.

La concentración de los ingredientes activos en las composiciones herbicidas de esta invención es generalmente de 0,001 a 98 por ciento en peso. A menudo se emplean concentraciones de 0,01 a 90 por ciento en peso. En composiciones diseñadas para ser empleadas como concentrados, el ingrediente activo está presente generalmente en una concentración de 5 a 98 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 90 por ciento en peso. Típicamente, tales composiciones se diluyen con un vehículo inerte, tal como agua, antes de la aplicación. Las composiciones diluidas aplicadas habitualmente a las malas hierbas o al emplazamiento de las malas hierbas contienen generalmente de 0,0001 a 1 por ciento en peso de ingrediente activo y preferiblemente contienen de 0,001 a 0,05 por ciento en peso.

Las presentes composiciones se pueden aplicar a las malas hierbas o su emplazamiento mediante el uso de espolvoreadores terrestres o aéreos, pulverizadores y aplicadores de gránulos, mediante la adición al agua de riego, y mediante otros medios convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

Los siguientes Ejemplos se presentan para ilustrar los diversos aspectos de esta invención.

### 35 Ejemplos:

#### 1. Preparación de éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-cloropirimidin-4-carboxílico (Compuesto 1)

Se disolvió éster metílico de ácido 6-amino-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-cloropirimidin-4-carboxílico (320 mg, 0,92 mmol), véase U.S. 7.300.907 B2 para la preparación) en 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M más 4 ml de acetonitrilo, se calentó hasta 75° C y se trató en porciones con nitrito sódico (690 mg, 10 mmol) a lo largo de 30 minutos. Después de agitar durante 10 minutos más, la mezcla se enfrió y el producto sólido se recogió mediante filtración, se lavó bien con agua y se secó bajo vacío a 80°C para dar 170 mg (53% de rendimiento) de éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-cloropirimidin-4-carboxílico PF 215-217°C; MS m/z 346; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7,47 (m, 2H), 3,94 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 3,34 (s an, 1H).

#### 45 2. Preparación de éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-pirimidin-4-carboxílico

Se suspendió éster metílico de ácido 6-amino-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)pirimidin-4-carboxílico (300 mg, 0,97 mmol, véase U.S. 7.300.907 B2 para la preparación) en 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M más 3 ml de acetonitrilo, se calentó hasta 75°C y se trató en porciones con nitrito sódico (350 mg, 5 mmol) a lo largo de un período de 10 minutos. Después de 40 minutos, la mezcla se enfrió y el precipitado amarillo se recogió en 40 ml de acetato de etilo, se lavó con 10 ml de agua, se lavó con 10 ml de salmuera, se secó y se evaporó para dar 170 mg (60% de rendimiento) de éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)pirimidin-4-carboxílico; MS m/z 312, <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7,49 (m 3H), 3,95 (s,3H), 3,86 (s, 3H).

3. Preparación de éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-bromopirimidin-4-carboxílico (Compuesto 2)

5 Se combinó éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)pirimidin-4-carboxílico (150 mg, 0,48 mmol) con N-bromosuccinimida (180 mg, 1,0 mmol) en 7 ml de diclorometano más 2 ml de acetonitrilo y se calentó hasta reflujo durante 2 horas. Después de enfriar, las materias volátiles se retiraron bajo vacío y el residuo se recogió en 15 ml de diclorometano más 5 ml de agua. La fase orgánica se separó y se lavó con 10 ml de solución de bisulfito sódico al 5%, se lavó con 10 ml de salmuera, se secó y se evaporó para dar 120 mg (63% de rendimiento) de éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-bromopirimidin-4-carboxílico: pf 192-195°C; MS m/z 390/392; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7,47 (m, 3H), 3,95 (d, 3H), 3,91 (s, 3H)

10 4. Preparación de éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-metoxipirimidin-4-carboxílico (Compuesto 3)

15 Se disolvió éster metílico de ácido 6-amino-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-metoxipirimidin-4-carboxílico (200 mg, 0,61 mmol) en 20 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 molar más 5 ml de acetonitrilo y se trató en porciones con NaNO<sub>2</sub> (150 mg, 2,2 mmol). Después de que la adición fuera completa, la mezcla se agitó durante 30 minutos a 25°C, se enfrió en hielo-sal y se trató cuidadosamente con NaOH al 50% para llevar el pH hasta alrededor de 0,8. El precipitado se recogió extrayendo con dos porciones de 15 ml de EtOAc y los extractos combinados se lavaron con 10 ml de NaCl sat., se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evaporaron para dar el producto del epígrafe, 150 mg (75%). Pf: 177-179°C. MS m/z 342; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7,8 (m, 1H), 7,31 (m, 1H), 4,05 (s, 3H), 4,01 (s, 3H).

5. Preparación de Composiciones Herbicidas

20 En las siguientes composiciones ilustrativas, las partes y los porcentajes son en peso.

CONCENTRADOS EMULSIONABLES

Formulación A

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 1	26,2
Polyglycol 26-3- Emulsionante no iónico-polímero de bloques de (di-sec-butil)-fenil-poli(oxipropileno) con (oxietileno). El contenido de polioxietileno es 12 moles.	5,2
Witconate P12-20 (Emulsionante aniónico-dodecibencenosulfonato cálcico-60% en peso de sustancia activa)	5,2
Aromatic 100 (disolvente aromático de la gama del xileno)	63,4

Formulación B

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 1	3,5
Sunspray 11N (aceite parafínico)	40,0
Polyglycol 26-3	19,0
Ácido oleico	1,0
Disolvente aromático de la gama del xileno	36,5

## ES 2 537 972 T3

### Formulación C

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 2	13,2
Stepon C-65	25,7
Ethomeen T/25	7,7
Ethomeen T/15	18,0
Disolvente aromático de la gama del xileno	35,4

### Formulación D

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 1	30,0
Agrimer AI-10LC (emulsionante)	3,0
N-metil-2-pirrolidona	67,0

### 5 Formulación E

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 2	10,0
Agrimul 70-A (dispersante)	2,0
Amsul DMAP 60 (espesante)	2,0
Emulsogen M (emulsionante)	8,0
Attagel 50 (adyuvante de suspensión)	2,0
Aceite para cultivos	76,0

Estos concentrados se pueden diluir con agua para dar emulsiones de concentraciones adecuadas para luchar contra las malas hierbas.

### POLVOS HUMECTABLES

### 10 Formulación F

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 1	26,0
Polyglycol 26-3	2,0
Polyfon H	4,0

## ES 2 537 972 T3

	<u>% EN PESO</u>
Zeosyl 100 (SiO <sub>2</sub> hidratada precipitada)	17,0
Arcilla Barden + sustancias inertes	51,0

### Formulación G

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 1	62,4
Polyfon H (sal sódica de ligninsulfonato)	6,0
Sellogen HR (naftalenosulfonato sódico)	4,0
Zeosyl 100	27,6

### Formulación H

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto	1,4
Kunigel V1 (vehículo)	30,0
Stepanol ME Dry (humectante)	2,0
Tosnanon GR 31A (aglutinante)	2,0
Arcilla Kaolin NK-300 (carga)	64,6

5

El ingrediente activo se aplica a los vehículos correspondientes y a continuación estos se mezclan y se trituran para dar polvos humectables de excelente humectabilidad y un polvo para suspensiones. Diluyendo estos polvos humectables con agua es posible obtener suspensiones de concentraciones adecuadas para luchar contra las malas hierbas.

10 GRÁNULOS DISPERSABLES EN AGUA

### Formulación I

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 1	26,0
Sellogen HR	4,0
Polyfon H	5,0
Zeosyl 100	17,0
Arcilla caolinítica	48,0

El ingrediente activo se añade a la sílice hidratada, que a continuación se mezcla con los otros ingredientes y se tritura hasta un polvo. El polvo se aglomera con agua y se tamiza para proporcionar gránulos en el intervalo de malla -10 a +60. Dispersando estos gránulos en agua, es posible obtener suspensiones de concentraciones adecuadas para luchar contra las malas hierbas.

5 GRÁNULOS

Formulación J

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 1	5,0
Celetom MP-88	95,0

10 El ingrediente activo se aplica en un disolvente polar tal como N-metilpirrolidinona, ciclohexanona, gammabutirolactona, etc. al vehículo Celetom MP 88 o a otros vehículos adecuados. Los gránulos resultantes se pueden aplicar a mano, mediante un aplicador de gránulos, un avión, etc. a fin de luchar contra las mañas hierbas.

Formulación K

	<u>% EN PESO</u>
Compuesto 1	1,0
Polyfon H	8,0
Nekal BA 77	2,0
Estearato de cinc	2,0
Arcilla de Barden	87,0

15 Todos los materiales se combinan y se trituran hasta un polvo y a continuación se añade agua y la mezcla arcillosa se agita hasta que se forma una pasta. La mezcla se extruye a través de una boquilla para proporcionar gránulos de tamaño apropiado.

6. Evaluación de la Actividad Posterior al Brote General

20 Semillas o nuececillas de la especie de planta de prueba deseada se plantaron en mezcla de plantación Sun Gro MetroMix® 306, que típicamente tiene un pH de 6,0 a 6,8 y un contenido de materia orgánica de 30 por ciento, en macetas de plástico con una superficie de 64 centímetros cuadrados. Cuando se requería asegurar una buena germinación y plantas sanas, se aplicaba un tratamiento con fungicida y/u otro tratamiento químico o físico. Las plantas se desarrollaron durante 7-21 días en un invernadero con un fotoperíodo de aproximadamente 15 horas que se mantenía a 23-29°C durante el día y 22-28°C durante la noche. Se añadieron nutrientes y agua regularmente y se proporcionó iluminación suplementaria con lámparas de 1.000 vatios de haluro metálico elevadas, según fuera necesario. Las plantas se emplearon para probar cuando alcanzaban la fase de la primera o segunda hoja verdadera.

30 Una cantidad pesada, determinada por la dosis más alta que se va a probar, de cada compuesto de prueba se disolvió en 4 ml de una mezcla 97:3 v/v (volumen/volumen) de acetona y dimetilsulfóxido (DMSO) para obtener soluciones madre concentradas. Si el compuesto de prueba no se disolvía fácilmente, la mezcla se calentaba y/o se trataba con ultrasonidos. Las soluciones madre concentradas obtenidas se diluyeron con 20 ml de una mezcla acuosa que contenía acetona, agua, alcohol isopropílico, DMSO, concentrado de aceite para cultivos Atplus 411F, y tensioactivo Triton® X-155 en una relación 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 v/v para obtener soluciones para pulverización que contenían las dosis de aplicación más altas. Se obtuvieron dosis de aplicación adicionales mediante la dilución en serie de 12 ml de la solución de dosis alta en una solución que contenía 2 ml de mezcla 97:3 v/v (volumen/volumen) de acetona y dimetilsulfóxido (DMSO) y 10 ml de una mezcla acuosa que contenía acetona, agua, alcohol isopropílico, DMSO, concentrado de aceite para cultivos Atplus 411F y tensioactivo Triton X-155 en

## ES 2 537 972 T3

5 una relación 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 v/v para obtener dosis de 1/2X, 1/4X, 1/8X y 1/16X de la dosis más alta. Los requisitos del compuesto se basan en un volumen de aplicación de 12 ml a una dosis de 187 l/ha. Los compuestos formulados se aplicaron al material vegetal con un pulverizador de oruga Mandel elevado con toberas 8002E calibradas para aportar 187 l/ha sobre un área de aplicación de 0,503 metros cuadrados a una altura de pulverización de 43 cm (18 pulgadas) por encima de la altura media de las copas de las plantas. Se pulverizaron plantas de referencia del mismo modo con el blanco de disolvente.

10 Las plantas tratadas y las plantas de referencia se pusieron en un invernadero según se describe anteriormente y se regaron mediante subirrigación para evitar la eliminación por lavado de los compuestos de prueba. Después de 14 días, el estado de las plantas de prueba en comparación con las plantas no tratadas se determinó visualmente y se puntuó en una escala de 0 a 100 por ciento, donde 0 corresponde a ausencia de lesión y 100 corresponde a destrucción completa.

Algunos de los compuestos probados, las dosis de aplicación empleadas, las especies de plantas probadas y los resultados se dan en la Tabla 1.

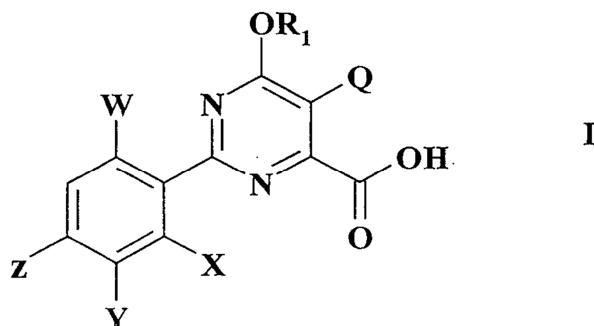
Tabla 1. Lucha Contra Malas Hierbas Después del Brote

Compuesto	Dosis g de i.a./ha	% de Reducción del Crecimiento			
		CHEAL	AMARE	EPHHL	HELAN
1	280	100	100	100	90
2	280	95	100	100	85
3	280	90	40	100	10
CHEAL – Cenizo blanco ( <i>Chenopodium album</i> ) AMARE - Amaranto ( <i>Amaranthus retroflexus</i> ) EPHHL - Nochebuena ( <i>Euphorbia heterophylla</i> ) HELAN – Girasol común ( <i>Helianthus annuus</i> )					

15

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula I



en la que

5 Q representa un halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquinilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

R<sub>1</sub> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

W representa H o halógeno;

10 X representa halógeno;

Y representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o carbonilo sustituido con haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

Z representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

15 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

y sales, ésteres y amidas agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico,

20 en el que los ésteres agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico son ésteres derivados de alcoholes alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquenílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o alquinílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, y las amidas agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico son amidas derivadas de amoníaco o de alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-, alquínil(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)- o alquínil(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-aminas mono- o disustituidas o de aminas cíclicas o aromáticas con o sin heteroátomos adicionales,

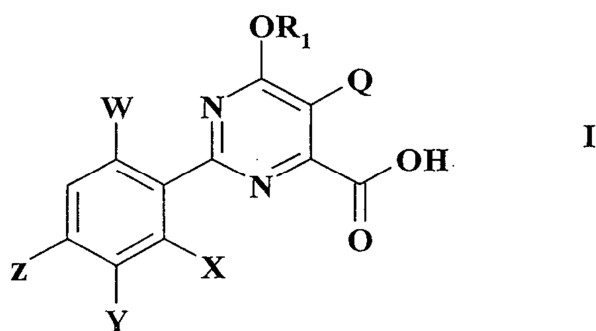
en donde el compuesto no es éster metílico de ácido 2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-etoxi-6-hidroxipirimidin-4-carboxílico.

2. Un compuesto según la reivindicación 1, en la forma de sales, ésteres y amidas agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico.

25 3. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que Q representa Cl, Br, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>1</sub> representa H; W representa H; X representa F; Y representa F u OCH<sub>3</sub>; y Z representa Cl.

30 4. Un compuesto según la reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-cloropirimidin-4-carboxílico, éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-bromopirimidin-4-carboxílico y éster metílico de ácido 6-hidroxi-2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-metoxipirimidin-4-carboxílico.

5. Una composición herbicida que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto de fórmula I,



en la que

5 Q representa un halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y epóxidos del mismo, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>1</sub> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

W representa H o halógeno;

X representa H o halógeno;

10 Y representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o carbonilo sustituido con haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

Z representa halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

y sales, ésteres y amidas agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico,

15 en la que los ésteres agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico son ésteres derivados de alcoholes alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquenílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o alquinílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, y las amidas agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico son amidas derivadas de amoníaco o de alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-, alquenil(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)- o alquinil(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-aminas mono- o disustituidas o de aminas cíclicas o aromáticas con o sin heteroátomos adicionales,

en una mezcla con un adyuvante o vehículo agrícolamente aceptable.

20 6. Un método para luchar contra vegetación no deseable que comprende poner en contacto la vegetación o el emplazamiento de la misma con o aplicar al suelo para prevenir el brote de vegetación una composición herbicida según la reivindicación 5.