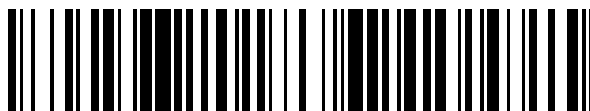


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 753**

51 Int. Cl.:

A01N 43/54 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2002** **E 02722810 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015** **EP 1459628**

54 Título: **Composición herbicida**

30 Prioridad:

29.11.2001 JP 2001363956

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2015

73 Titular/es:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es:

NISHIO, SYOICHI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 539 753 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

Composición herbicida

5 La presente invención se relaciona con una composición herbicida, en particular con una composición herbicida adecuada para controlar malas hierbas en huertos y en tierras no cultivadas.

10 Aunque actualmente están comercializados y se usan numerosos herbicidas, las malas hierbas que han de ser controladas son de tipos variados y su emergencia se prolonga en un largo período de tiempo. Ha existido una demanda de herbicidas con mayor actividad y con un espectro más amplio de malas hierbas y sin problemas de fitotoxicidad sobre los cultivos.

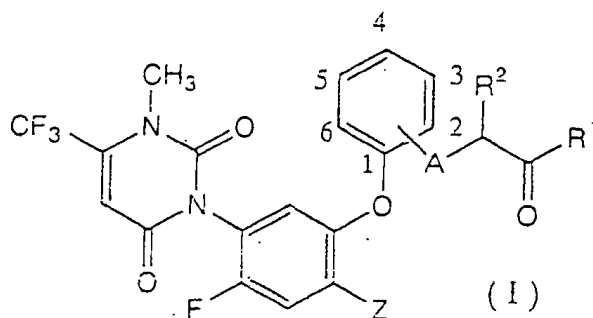
15 WO 01/39597 se relaciona con una combinación herbicida de N-ariluracilos y compuestos conocidos con un efecto herbicida, incluyendo imazetapir e imazamox.

La presente invención es como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

20 Como resultado de amplios estudios en búsqueda de un excelente herbicida, el presente inventor ha descubierto que el uso combinado del compuesto de uracilo A-1 (al que de aquí en adelante se hará referencia como el presente compuesto de uracilo) y de uno o más compuestos de imidazolinona seleccionados entre el grupo consistente en ácido 5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)nicotínico (nombre común: imazetapir; de aquí en adelante, se hará referencia a él como imazetapir) y ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-5-(metoximetil)nicotínico (nombre común: imazamox; de aquí en adelante, se hará referencia a él como imazamox) puede controlar de manera eficaz diversas malas hierbas, y que el efecto herbicida con el uso combinado aumenta sinérgicamente en comparación con usos únicos de los mismos, y de este modo completó la presente invención. Cuando se usa una composición que contiene el presente compuesto de uracilo y el compuesto de imidazolinona como herbicida, se puede realizar la aplicación a una dosis reducida, se puede ampliar el espectro herbicida y, en particular, se puede controlar una amplia variedad de malas hierbas en huertos y campos de soja.

30 Se desvela en el presente documento lo siguiente:

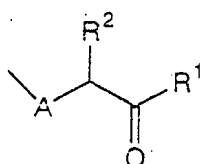
1. Una composición herbicida que contiene, como principios activos, un compuesto de uracilo representado por la siguiente fórmula (I):



35 donde Z representa un átomo de halógeno o ciano ; A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o NH; R¹ representa hidroxilo, alcoxi C1-C7, alquenoiloxi C3-C7, alquinoiloxi C3-C7, cicloalcoxi C5-C7, {(alcoxi C1-C7)carbonil}alcoxi C1-C3, (alquilamino C1-C7)oxi, {di(alquil C1-C7)amino}oxi, (alquilidenamino C3-C7)oxi, alquilamino C1-C7, di(alquil C1-C7)amino, alquenoilamino C3-C7, alquinoilamino C3-C7, cicloalquilamino C5-C7, {(alcoxi C1-C7)carbonil}alquilamino C1-C3 o (alcoxi C1-C7)amino, y R² representa un átomo de hidrógeno o metilo, y uno o más compuestos (a los que de aquí en adelante se hará referencia como compuesto de imidazolinona) seleccionados entre el grupo consistente en imazetapir e imazamox;

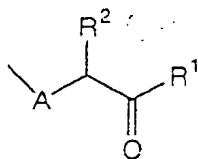
40 2. la composición herbicida según el punto 1 anterior, donde, en el compuesto de uracilo, A es un átomo de oxígeno y R¹ es alcoxi C1-C7;

45 3. la composición herbicida según el punto 1 anterior, donde, en el compuesto de uracilo, el sustituyente representado por la siguiente fórmula:



50 donde R¹, R² y A tienen el mismo significado que antes, se une a la posición 2 según se define en la fórmula (I);

4. la composición herbicida según el punto 1 anterior, donde, en el compuesto de uracilo, el sustituyente representado por la siguiente fórmula:



5 donde R^1 , R^2 y A tienen el mismo significado que antes, se une a la posición 3 o a la posición 4 según se define en la fórmula (I);

5. la composición herbicida según el punto 1 anterior, donde, en el compuesto de uracilo, Z es un átomo de halógeno y R^2 es un átomo de hidrógeno;

6. la composición herbicida según el punto 1 anterior, donde, en el compuesto de uracilo, Z es ciano;

7. la composición herbicida según el punto 1 anterior, donde la razón de mezcla del compuesto de uracilo con respecto al compuesto de imidazolinona es de 1:0,2 a 1:300 en peso;

8. un método para controlar malas hierbas consistente en aplicar cantidades efectivas del compuesto de uracilo y del compuesto de imidazolinona a las malas hierbas;

9. el método para controlar malas hierbas según el punto 8 anterior, donde las malas hierbas son malas hierbas en un huerto;

10. el método para controlar malas hierbas según el punto 8 anterior, donde las malas hierbas son malas hierbas en un campo de soja;

11. el método para controlar malas hierbas según el punto 8 anterior, donde las malas hierbas son malas hierbas en una tierra no cultivada;

12. un uso de una composición que contiene el compuesto de uracilo y el compuesto de imidazolinona como herbicida;

13. el uso según el punto 11 anterior, donde el herbicida es un herbicida para un huerto;

14. el uso según el punto 11 anterior, donde el herbicida es un herbicida para un huerto;

15. el uso según el punto 11 anterior, donde el herbicida es un herbicida para una tierra no cultivada.

En la presente divulgación, un átomo de halógeno representado por Z en la fórmula (I) significa un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo; alcoxi C1-C7 representado por R^1 incluye metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi, pentiloxi, 1-metilbutoxi, 2-metilbutoxi, 3-metilbutoxi, 2,2-dimetilpropoxi, hexiloxi, 1-metilpentiloxi, 2-metilpentiloxi, 3-metilpentiloxi, 4-metilpentiloxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1,3-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 3,3-dimetilbutoxi, heptiloxi y similares; alquenciloxi C3-C7 representado por R^1 incluye 2-propiniloxi, 3-buteniloxi, 4-penteniloxi, 3-metil-3-buteniloxi, 3-metil-2-buteniloxi y similares; alquenciloxi C3-C7 representado por R^1 incluye 2-propiniloxi y similares; cicloalcoxi C5-C7 representado por R^1 incluye ciclohexiloxi, ciclohexiloxi y similares; {(alcoxi C1-C7)carbonil}alcoxi C1-C3 representado por R^1 incluye metoxicarbonilmetoxi, etoxicarbonilmetoxi, 1-(metoxicarbonil)-1-metiletoxi y similares; (alquilamino C1-C7)oxi representado por R^1 incluye (metilamino)oxi, (etilamino)oxi y similares; {di(alquil C1-C7)amino}oxi representado por R^1 incluye (dimetilamino)oxi, (metiletilamino)oxi y similares; (alquilidenamino C3-C7)oxi representado por R^1 incluye (isopropilidenamino)oxi y similares; alquilamino C1-C7 representado por R^1 incluye metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, butilamino, 1-metilpropilamino, 2-metilpropilamino, pentilamino, 1-metilbutilamino, 2-metilbutilamino, 3-metilbutilamino, 2,2-dimetilpropilamino, hexilamino y similares; di(alquil C1-C7)amino representado por R^1 incluye dimetilamino, dietilamino y similares; alquilamino C3-C7 representado por R^1 incluye 2-propenilamino y similares; alquilamino C3-C7 representado por R^1 incluye 2-propenilamino y similares; cicloalquilamino C5-C7 representado por R^1 incluye ciclohexilamino, ciclohexilamino y similares; {(alcoxi C1-C7)carbonil}alquilamino C1-C3 representado por R^1 incluye metoxicarbonilmetilamino y similares; (alcoxi C1-C7)amino representado por R^1 incluye metoxiamino, etoxiamino, isopropoxiamino y similares.

Imazetapir e imazamox son compuestos descritos en FARM CHEMICALS HANDBOOK 2001 (publicado por MEISTER PUBLISHING COMPANY en 2001), páginas C224 y C345. Se pueden preparar por procedimientos conocidos, y los compuestos o sus formulaciones pueden ser adquiridos comercialmente.

La presente composición es excelente como herbicida, ya que tiene una actividad herbicida frente a una amplia variedad de malas hierbas, y exhibe una excelente actividad herbicida en tierras de cultivos ordinarios, tales como campos de cultivo que se cultivan con arado, campos de cultivo no labrados, huertos y similares, y tierras no cultivadas, tales como campos deportivos, tierras desocupadas, tierras de bosques, márgenes de vías férreas y similares. La presente composición es particularmente efectiva en el control de una amplia variedad de malas hierbas emergentes en huertos, y no provoca una fitotoxicidad problemática en árboles frutales. Además, la presente composición es particularmente efectiva en el control de una amplia variedad de malas hierbas emergentes en campos de soja desde el invierno hasta la primavera, antes de la siembra de la soja, y no provoca una fitotoxicidad problemática en la soja sembrada después del tratamiento.

La presente composición tiene especialmente una actividad herbicida frente a diversas malas hierbas, enumeradas a

ES 2 539 753 T3

continuación, que causan problemas en huertos, campos de soja, tierras no cultivadas y similares.

5 Malas hierbas Polygonaceae: polígono trepador (*Polygonum convolvulus*), hierba pejiquera (*Polygonum lapathifolium*), polígono de Pennsylvania (*Polygonum pennsylvanicum*), persicaria (*Polygonum persicaria*), acedera (*Rumex crispus*), romaza (*Rumex obtusifolius*), centinodia japonesa (*Polygonum cuspidatum*).

Malas hierbas Portulacaceae: verdolaga (*Portulaca oleracea*).

10 Malas hierbas Caryophyllaceae: pamplina (*Stellaria media*).

Malas hierbas Chenopodiaceae: cenizo (*Chenopodium album*), ciprés de verano (*Kochia scoparia*).

Malas hierbas Amaranthaceae: bledo (*Amaranthus retroflexus*), quelite (*Amaranthus hybridus*).

15 Malas hierbas Cruciferae: rábano silvestre (*Raphanus raphanistrum*), mostaza de campo (*Sinapis arvensis*), bolsa de pastor (*Capsella bursa-pastoris*).

20 Malas hierbas Leguminosae: sesbania (*Sesbania exaltata*), sen (*Cassia obtusifolia*), cadillo (*Desmodium tortuosum*), trébol blanco (*Trifolium repens*).

Malas hierbas Malvaceae: yute de la China (*Abutilon theophrasti*), malva de caballo (*Sida spinosa*).

Malas hierbas Violaceae: pensamiento silvestre (*Viola arvensis*), pensamiento salvaje (*Viola tricolor*).

25 Malas hierbas Rubiaceae: amor de hortelano (*Galium aparine*).

Malas hierbas Convolvulaceae: trompillo (*Ipomoea hederacea*), dondiego de día (*Ipomoea purpurea*), dondiego de día de hoja entera (*Ipomoea hederacea* var. *integriuscula*), campanilla (*Ipomoea lacunosa*), correhuela (*Convolvulus arvensis*).

30 Malas hierbas Labiatae: ortiga roja (*Lamium purpureum*), ortiga mansa (*Lamium amplexicaule*).

Malas hierbas Solanaceae: estramonio (*Datura stramonium*), hierba mora (*Solanum nigrum*).

35 Malas hierbas Scrophulariaceae: hierba gallinera (*Veronica persica*), corregüela (*Veronica hederifolia*).

40 Malas hierbas Compositae: cadillo común (*Xanthium pensylvanicum*), girasol (*Helianthus annuus*), manzanilla inodora (*Matricaria perforata* o *inodora*), corona de rey (*Chrysanthemum segetum*), amagarza (*Matricaria matricarioides*), ambrosía común (*Ambrosia artemisiifolia*), ambrosía gigante (*Ambrosia trifida*), erigeron del Canadá (*Erigeron canadensis*), artemisia del Japón (*Artemisia princeps*), vara de oro alta (*Solidago altissima*).

Malas hierbas Boraginaceae: nomeolvides (*Myosotis arvensis*).

45 Malas hierbas Asclepiadaceae: algodoncillo (*Asclepias syriaca*).

Malas hierbas Euphorbiaceae: lecherula (*Euphorbia helioscopia*), hierba de la golondrina (*Euphorbia maculata*).

50 Malas hierbas Gramineae: pata de gallo (*Echinochloa crus-galli*), almorejo (*Setaria viridis*), almorejo gigante (*Setaria faberi*), garranchuelo (*Digitaria sanguinalis*), pata de gallina (*Eleusine indica*), poa anual (*Poa annua*), cola de zorra (*Alopecurus myosuroides*), avena loca (*Avena fatua*), cañota (*Sorghum halepense*), grama de las boticas (*Agropyron repens*), espiguilla colgante (*Bromus tectorum*), grama común (*Cynodone dactylon*), falso mijo (*Panicum dichotomiflorum*), panizo texano (*Panicum texanum*), sorgo (*Sorghum vulgare*), brachiaria (*Brachiaria platyphylla*).

55 Malas hierbas Commelinaceae: flor de día asiática (*Commelina communis*).

Malas hierbas Equisetaceae: cola de caballo (*Equisetum arvense*).

60 Malas hierbas Cyperaceae: juncia de tierras bajas (*Cyperus iria*), juncia real (*Cyperus rotundus*), juncia avellanada (*Cyperus esculentus*).

65 En la presente composición, la razón de mezcla del compuesto de uracilo al compuesto de imidazolinona puede variar dependiendo del tipo de malas hierbas al que se dirige, del sitio de aplicación, de las condiciones de aplicación y similares, y es normalmente una razón que muestra un efecto sinérgico, específicamente de 1:0,1 a 1:500, preferiblemente de 1:0,2 a 1:300 y más preferiblemente de 1:0,5 a 1:50.

La presente composición puede contener otros ingredientes además del presente compuesto de uracilo y del

5 compuesto de imidazolinona, y está normalmente en forma de una formulación tal como una emulsión, un polvo humectable, una suspensión, un gránulo y similares, obtenibles mezclando el presente compuesto de uracilo y el compuesto de imidazolinona como principios activos junto con un soporte sólido, un soporte líquido o similares y, si es necesario, añadiendo un surfactante, otros agentes auxiliares de formulación y similares. Estas formulaciones contienen normalmente de un 0,5 a un 90% en peso, preferiblemente de un 1 a un 80% en peso, en total del presente compuesto de uracilo y del compuesto de imidazolinona.

10 En la formulación, como soportes sólidos utilizables se incluyen, por ejemplo, polvos finos y gránulos, tales como arcillas (caolinita, tierra de diatomeas, óxido de silicio hidratado sintético, arcilla de Fubasami, bentonita, arcilla ácida y similares), talco, otros minerales inorgánicos (sericita, polvo de cuarzo, polvo de azufre, carbón activado, carbonato de calcio y similares), fertilizantes químicos (sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, cloruro de amonio, urea y similares), etc.; y como soportes líquidos se incluyen, por ejemplo, agua, alcoholes (metanol, etanol y similares), cetonas (acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y similares), hidrocarburos aromáticos (tolueno, xileno, etilbenceno, metilnaftaleno y similares), hidrocarburos no aromáticos (hexano, ciclohexano, queroseno y similares), ésteres (acetato de etilo, acetato de butilo y similares), nitrilos (acetonitrilo, isobutironitrilo y similares), éteres (dioxano, éter diisopropílico y similares), amidas de ácidos (dimetilformamida, dimetilacetamida y similares), hidrocarburos halogenados (dicloroetano, tricloroetileno y similares), etc.

20 Como surfactantes, se incluyen, por ejemplo, ésteres de alquilsulfatos, sales de alquilsulfonatos, sales de alquilarilsulfonatos, alquil aril éteres y sus compuestos de polioxietileno, éteres de polioxietilenglicol, ésteres de alcoholes polihídricos, derivados de alcoholes de azúcares y similares.

25 Otros agentes auxiliares de formulación incluyen, por ejemplo, agentes adherentes y agentes dispersantes, tales como caseína, gelatina, polisacáridos (almidón, goma arábiga, derivados de celulosa, ácido algínico y similares), derivados de lignina, bentonita, moléculas de alto peso molecular hidrosolubles sintéticas (alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico y similares) y similares; y agentes estabilizantes, tales como PAP (fosfato ácido de isopropilo), BHT (2,6-terc-butil-4-metilfenol), BHA (2-/3-terc-butil-4-metoxifenol), aceites vegetales, aceites minerales, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y similares.

30 La presente composición puede ser también obtenida formulando por separado el presente compuesto de uracilo y el compuesto de imidazolinona como principios activos según el procedimiento de formulación antes descrito y mezclando luego ambas formulaciones.

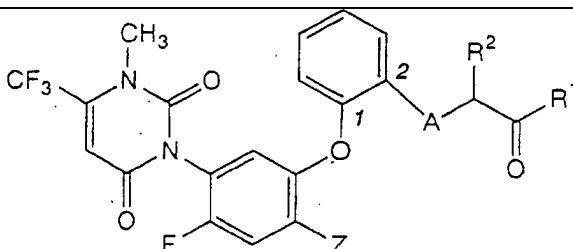
35 La presente composición es aplicada tal cual o, si es necesario, tras dilución sobre las hojas y los tallos de las malas hierbas. A veces, se puede esperar una potenciación de la actividad herbicida utilizando la presente composición con otro herbicida. Además, se puede usar simultáneamente junto con un insecticida, un fungicida, un regulador del crecimiento de las plantas, un agente reductor de la fitotoxicidad (protector) y similares.

40 La cantidad que hay que aplicar de la presente composición puede variar dependiendo de la razón de mezcla del presente compuesto de uracilo al compuesto de imidazolinona como principios activos, de las condiciones meteorológicas, de las formas de formulación, del tiempo de aplicación, del método de aplicación, del lugar de aplicación, del tipo de mala hierba que ha de ser controlado, del tipo de cultivo que ha de ser protegido y similares; la cantidad total del presente compuesto de uracilo y del compuesto de imidazolinona por hectárea es normalmente de 5 g a 500 g, preferiblemente de 10 g a 300 g. Se aplican las emulsiones, los polvos humectables, las suspensiones y similares de la presente composición en una cantidad predeterminada, normalmente diluida con 100 a 1.000 litros de agua por hectárea. Se puede esperar una potenciación del efecto sobre las malas hierbas añadiendo un adyuvante al diluyente acuoso.

50 El presente método es normalmente llevado a cabo aplicando una cantidad efectiva de la presente composición a las malas hierbas; también se puede llevar a cabo aplicando cantidades efectivas del presente compuesto de uracilo y del compuesto de imidazolinona independientemente, pero en la misma etapa, según la cantidad, el modo de utilización y similares antes descritos. Se describen específicamente algunos ejemplos de los compuestos de uracilo actualmente desvelados en lo siguiente.

55 Compuestos representados por la fórmula (I-a):

Tabla 1



(I - a)

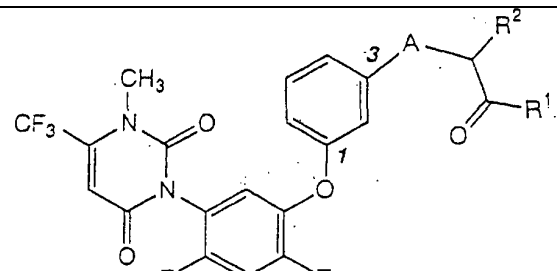
| Compuesto N° | A | Z | R ² | R ¹ |
|--------------|---|----|-----------------|--------------------------------|
| A-1 | O | Cl | H | OCH ₃ |
| A-2 * | O | Cl | H | OC ₂ H ₅ |
| A-3 * | O | Cl | CH ₃ | OCH ₃ |
| A-4 * | O | Cl | CH ₃ | OC ₂ H ₅ |
| A-5 * | O | CN | H | OCH ₃ |
| A-6 * | O | CN | CH ₃ | OC ₂ H ₅ |
| A-7 * | O | Br | H | OCH ₃ |

*Compuestos de referencia

Compuestos representados por la fórmula (I-b) :

5

Tabla 2



(I - b)

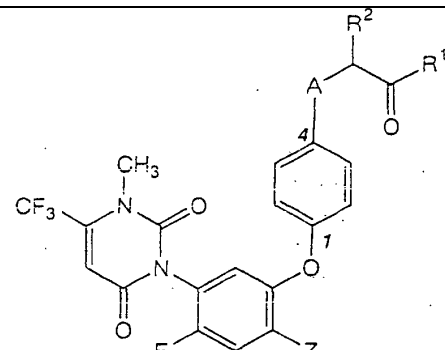
| Compuesto N° | A | Z | R ² | R ¹ |
|--------------|---|----|-----------------|--------------------------------|
| B-1 * | O | Cl | H | OCH ₃ |
| B-2 * | O | Cl | CH ₂ | OCH ₃ |
| B-3 * | O | CN | H | OCH ₃ |
| B-4 * | O | CN | CH ₃ | OC ₂ H ₅ |

*Compuestos de referencia

Compuestos representados por la fórmula (I-c):

10

Tabla 3

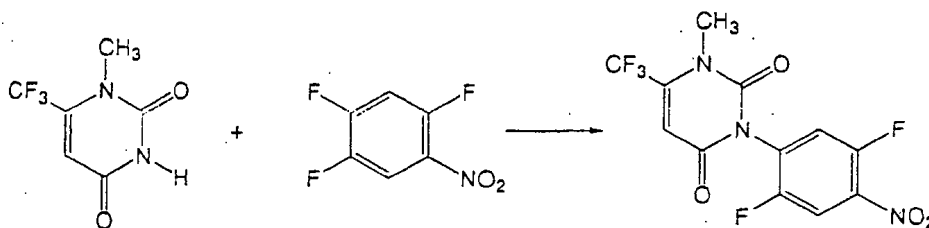


(I - c)

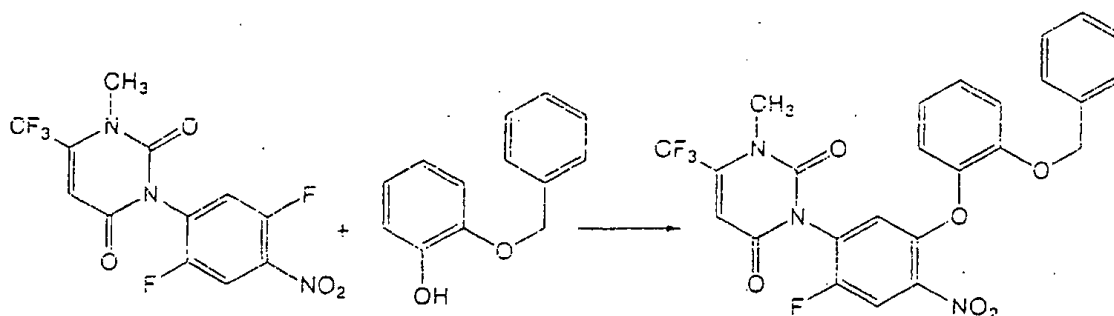
| Compuesto N° | A | Z | R ² | R ¹ |
|--------------|---|----|-----------------|--------------------------------|
| C-1 * | O | Cl | H | OCH ₃ |
| C-2 * | O | Cl | CH ₃ | OCH ₃ |
| C-3 * | O | CN | H | OCH ₃ |
| C-4 * | O | CN | CH ₃ | OC ₂ H ₅ |

*Compuestos de referencia

Los compuestos de uracilo desvelados en el presente documento pueden ser producidos, por ejemplo, según el procedimiento descrito en EP 1.106.607. Por ejemplo, se puede producir el Compuesto A-3 mediante el procedimiento siguiente:

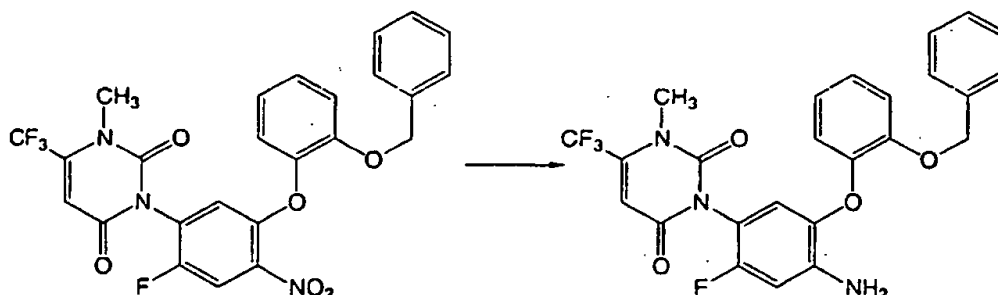


En 10 ml de sulfóxido de dimetilo, se disolvieron 1,77 g de 2,4,5-trifluoronitrobenzene y 1,94 g de 3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidina. Después de añadir 1,52 g de carbonato de potasio anhidro a temperatura ambiente, se agitó la mezcla a 80°C durante 1 hora. Se enfrió la solución de reacción hasta la temperatura ambiente y se vertió entonces la solución en agua helada y se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo a cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener 1,51 g de 2,5-difluoro-4-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]nitrobenzene. Pf: 150°C.



Se añadió gota a gota una mezcla de 4,05 g de 2-benciloxifenol y 9,5 ml de N,N-dimetilformamida a una mezcla de 0,80 g de hidruro de sodio y 20 ml de N,N-dimetilformamida enfriando con hielo y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Se añadió gota a gota una mezcla de 7,1 g de 2,5-difluoro-4-[3-metil-2,6'-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]nitrobenzene y 17 ml de N,N-dimetilformamida a la misma temperatura y se agitó la mezcla durante 1 hora. Se vertió la solución de reacción en agua helada y se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica sucesivamente una vez con HCl 1N y una vez con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo a cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener 8,6 g de 2-(2-benciloxifenoxi)-5-fluoro-4-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]nitrobenzene.

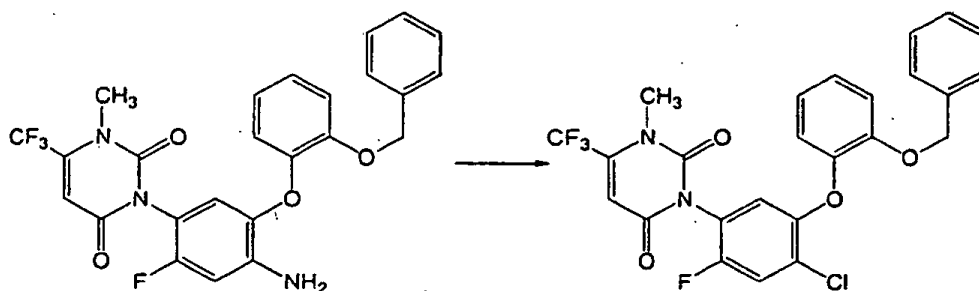
¹H-RMN (CDCl₃/250MHz), δ (ppm): 3,52 (c,3H,J=1,1Hz), 5,01 (s,2H), 6,31 (s,1H), 6,81 (d,1H,J=6,0Hz), 6,9-7,1 (m,2H), 7,1-7,4 (m,7H), 7,78 (d,1H,J=8,7Hz).



A una mezcla de 8,6 g de polvo de hierro, 27 ml de ácido acético y 2,7 ml de agua, se le añadió gota a gota una solución de 8,6 g de 2-(2-benciloxifenoxi)-5-fluoro-4-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]nitrobenzene en 23 ml de ácido acético mientras se mantenía la temperatura de la solución de reacción a 35°C o menos. Después de finalizar la adición, se continuó agitando durante 2 horas y se filtró después la solución de reacción a través de Celite y se diluyó con acetato de etilo. Se neutralizó la mezcla con una solución acuosa saturada de hidrógeno carbonato de sodio y se lavó la capa orgánica con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo obtenido a cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener 6,46 g de 2-(2-benciloxifenoxi)-5-fluoro-4-[3-metil-2,6-dioxo-4-

(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]anilina.

$^1\text{H-RMN}$ ($\text{CDCl}_3/250\text{MHz}$), δ (ppm): 3,50 (c,3H,J=1,2Hz), 5,06 (s,2H), 6,29 (s,1H), 6,57 (dd,1H,J=8,5,1,6Hz), 6,9-7,0 (m,1H), 7,0-7,1 (m,3H), 7,2-7,4 (m,6H).



5

A una mezcla de 6,46 g de 2-(2-benciloxifenoxi)-5-fluoro-4-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]anilina, 2,45 g de cloruro de cobre (I), 5,04 g de cloruro de cobre (II) y 90 ml de acetonitrilo, se le añadieron gota a gota 4,46 g de nitrito de isoamilo a temperatura ambiente y se agitó la mezcla durante 1 hora. Se vertió la solución de reacción en ácido clorhídrico al 2% y se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo obtenido a cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener 4,6 g de ([2-{2-cloro-4-fluoro-5-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]fenoxi}fenoxi]metil)benceno. Pf: 50,8°C.

10

15

A 4,5 g de ([2-{2-cloro-4-fluoro-5-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]fenoxi}fenoxi]metil)benceno, se les añadieron 230 ml de acetato de etilo y 0,46 g de paladio al 10% sobre carbono, y se agitó la mezcla bajo una atmósfera de hidrógeno a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de reemplazar el sistema de reacción por nitrógeno, se filtró la solución de reacción a través de Celite y se concentró el filtrado, para obtener 3,57 g de 2-[2-cloro-4-fluoro-5-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]fenoxi]fenol. Pf: 55,4°C.

20

25

En 6 ml de N,N-dimetilformamida, se disolvieron 0,23 g de 2-[2-cloro-4-fluoro-5-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]fenoxi]fenol. Después de añadir 0,22 g de carbonato de potasio anhidro, se añadieron 0,13 g de 2-bromopropionato de metilo a temperatura ambiente con agitación y se agitó luego la mezcla a 80°C durante 3 horas. Después de enfriar la solución de reacción hasta la temperatura ambiente, se vertió la solución de reacción en agua helada y se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo a cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener 0,23 g de 2-[2-cloro-4-fluoro-5-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]fenoxi]fenoxi]propionato de metilo [Compuesto A-3].

30

$^1\text{H-RMN}$ ($\text{CDCl}_3/250\text{MHz}$) δ (ppm): 1,47 (d,3H,J=6,8Hz), 3,50 (c,3H,J=0,7Hz), 3,6-3,8 (m,3H), 4,6-4,8(m,1H), 6,28 (s,1H), 6,7-6,8 (m,1H), 6,8-6,9 (m,1H), 6,9-7,1 (m,1H), 7,1-7,2 (m,2H), 7,3-7,4 (m,1H).

35

A continuación, se muestran ejemplos de formulación. En los siguientes ejemplos de formulación y ejemplos de ensayo, los compuestos representados por números de compuesto son los compuestos de las Tablas 1 a 3 y partes significa partes en peso.

Ejemplo de formulación 1

40

Cada uno de los polvos humectables es obtenido pulverizando suficientemente y mezclando 42.5 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 42.5 partes de imazetapir, 3 partes de ligninsulfonato de calcio, 2 partes de laurilsulfato de sodio y 10 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

45

Ejemplo de formulación 2

Cada uno de los polvos humectables es obtenido pulverizando suficientemente y mezclando 0.4 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 80 partes de imazetapir, 3 partes de ligninsulfonato de calcio, 2 partes de laurilsulfato de sodio y 14.2 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

50

Ejemplo de formulación 3

55

Cada uno de los polvos humectables es obtenido pulverizando suficientemente y mezclando 10 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 20 partes de imazetapir, 3

partes de ligninsulfonato de calcio, 2 partes de laurilsulfato de sodio y 65 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 4

5 Cada uno de los polvos humectables es obtenido pulverizando suficientemente y mezclando 42.5 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 42.5 partes de imazamox, 3 partes de ligninsulfonato de calcio, 2 partes de laurilsulfato de sodio y 10 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 5

10 Cada uno de los polvos humectables es obtenido pulverizando suficientemente y mezclando 0.5 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 50 partes de imazamox, 3 partes de ligninsulfonato de calcio, 2 partes de laurilsulfato de sodio y 44.5 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 6

20 Cada uno de los polvos humectables es obtenido pulverizando suficientemente y mezclando 10 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 30 partes de imazamox, 3 partes de ligninsulfonato de calcio, 2 partes de laurilsulfato de sodio y 55 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 7

25 Cada una de las suspensiones es obtenida moliendo en húmedo 24 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 24 partes de imazetapir, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitán, 3 partes de CMC (carboximetilcelulosa) y 46 partes de agua y moliendo en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micras o inferior.

Ejemplo de formulación 8

35 Cada una de las suspensiones es obtenida moliendo en húmedo 0.3 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 60 partes de imazetapir, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitán, 3 partes de CMC (carboximetilcelulosa) y 33.7 partes de agua y moliendo en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micras o inferior.

Ejemplo de formulación 9

40 Cada una de las suspensiones es obtenida moliendo en húmedo 10 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 5 partes de imazetapir, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitán, 3 partes de CMC (carboximetilcelulosa) y 79 partes de agua y moliendo en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micras o inferior.

Ejemplo de formulación 10

45 Cada una de las suspensiones es obtenida moliendo en húmedo 24 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 24 partes de imazamox, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitán, 3 partes de CMC (carboximetilcelulosa) y 46 partes de agua y moliendo en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micras o inferior.

Ejemplo de formulación 11

50 Cada una de las suspensiones es obtenida moliendo en húmedo 0.4 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 40 partes de imazamox, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitán, 3 partes de CMC (carboximetilcelulosa) y 53.6 partes de agua y moliendo en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micras o inferior.

Ejemplo de formulación 12

60 Cada una de las suspensiones es obtenida moliendo en húmedo 5 partes de Compuesto A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, B-1, B-2, B-3, B-4, C-1, C-2, C-3 o C-4, 20 partes de imazamox, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitán, 3 partes de CMC (carboximetilcelulosa) y 69 partes de agua y moliendo en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micras o inferior.

65

A continuación, se muestran ejemplos de ensayo.

Criterios de evaluación:

- 5 La evaluación de la actividad herbicida se divide en 11 niveles y se muestra mediante 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10, donde se consideró un nivel de "0" cuando no se observó ninguna o casi ninguna diferencia entre el comportamiento de crecimiento de una mala hierba de ensayo en el momento de la observación y el de una mala hierba no tratada, y se consideró un nivel de "10" cuando una mala hierba de ensayo murió por completo o cuando su crecimiento resultó completamente inhibido. Se mostró la evaluación de la fitotoxicidad frente a un cultivo mediante "ninguna" cuando prácticamente no se observó fitotoxicidad, "baja" cuando se observó un nivel bajo de fitotoxicidad, "media" cuando se observó un nivel medio de fitotoxicidad y "alta" cuando se observó un nivel alto de fitotoxicidad.

Ejemplo de ensayo 1

- 15 Se llenó una maceta de plástico de 11 cm de diámetro y de 8 cm de profundidad con tierra de siembra. Se plantó un tubérculo de juncia avellanada (*Cyperus esculentus*) y se cultivó en un invernadero durante 21 días.

- 20 Se preparó una emulsión de Compuesto A-1 mezclando suficientemente 5 partes de Compuesto A-1, 6 partes de Sorpol 3005X (surfactante, producido por Toho Chemical) y 89 partes de xileno.

- 25 Se diluyeron cada uno de los siguientes:
 uso único de una emulsión de Compuesto A-1,
 uso único de una formulación de imazetapir (nombre comercial: Pursuit, producido por American Cyanamid, que contenía un 24% de imazetapir),
 uso único de una formulación de imazamox (nombre comercial: Raptur, producido por American Cyanamid, que contenía un 12,1% de imazamox),
 una composición mixta de una emulsión de Compuesto A-1 y una formulación de imazetapir, y
 una composición mixta de una emulsión de Compuesto A-1 y una formulación de imazamox
 con agua que contenía un 1% de Agri-dex (producido por Helena). Se pulverizaron uniformemente las diluciones respectivas por el lado superior sobre las hojas de juncia avellanada cultivada como se ha descrito antes con un pequeño pulverizador, de tal forma que las cantidades de los principios activos fueron las cantidades mostradas en la Tabla 4. Inmediatamente después del tratamiento con los compuestos de ensayo, se sembraron semillas de soja.

- 35 Después del tratamiento, se cultivaron en un invernadero durante 25 días y se evaluó el efecto contra las malas hierbas. Además, 14 días después del tratamiento, se evaluó la fitotoxicidad para la soja. En la Tabla 4 se muestran los resultados.

Tabla 4

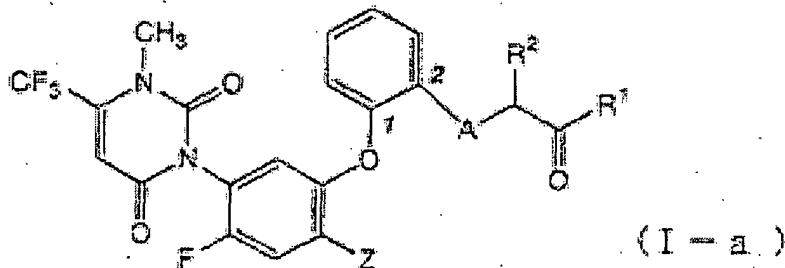
| Compuesto de ensayo | Cantidad de principio activo (g/ha) | Efecto herbicida | Fitotoxicidad |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------|---------------|
| | | Juncia avellanada | Soja |
| Compuesto A-1 | 5 | 2 | Ninguna |
| Compuesto A-1 | 10 | 3 | Ninguna |
| Imazetapir | 20 | 1 | Ninguna |
| Imazetapir | 80 | 2 | Ninguna |
| Imazamox | 10 | 1 | Ninguna |
| Imazamox | 40 | 2 | Ninguna |
| Compuesto A-1 + Imazetapir | 10 + 20 | 9 | Ninguna |
| Compuesto A-1 + Imazetapir | 5 + 80 | 10 | Ninguna |
| Compuesto A-1 + Imazamox | 10 + 10 | 8 | Ninguna |
| Compuesto A-1 + Imazamox | 5 + 40 | 10 | Ninguna |

40 **Aplicabilidad industrial**

- 45 Según la presente invención, las malas hierbas pueden ser eficazmente controladas con una dosis baja. En particular, en huertos, campos de soja y tierras no cultivadas las malas hierbas pueden ser controladas de manera selectiva.

REIVINDICACIONES

1. Una composición herbicida que contiene, como principios activos, el compuesto de uracilo A-1 representado por la fórmula (I-a):



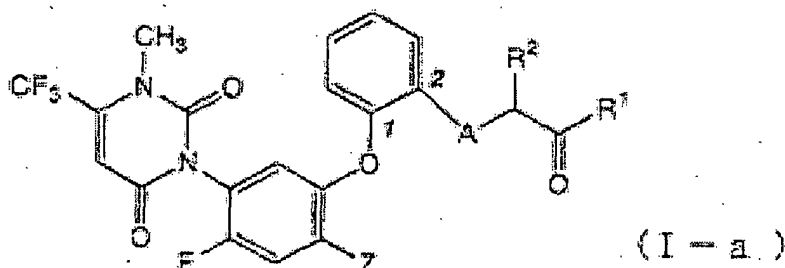
donde A, Z, R¹ y R² tienen los significados mostrados en la tabla siguiente

| Compuesto N° | A | Z | R ² | R ¹ |
|--------------|---|----|----------------|------------------|
| A-1 | O | Cl | H | OCH ₃ |

y uno o más compuestos de imidazolinona seleccionados entre el grupo consistente en ácido 5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)nicotínico y ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-5-(metoximetil)nicotínico.

2. La composición herbicida según la reivindicación 1, donde la razón de mezcla del compuesto de uracilo representado por la fórmula (I-a) con respecto a uno o más compuestos de imidazolinona seleccionados entre el grupo consistente en ácido 5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)nicotínico y ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-5-(metoximetil)nicotínico es de 1:0,2 a 1:300 en peso.

3. Un método para controlar malas hierbas, consistente en aplicar cantidades efectivas del compuesto de uracilo A-1 representado por la fórmula (I-a):



donde A, Z, R¹ y R² tienen los significados mostrados en la tabla siguiente

| Compuesto N° | A | Z | R ² | R ¹ |
|--------------|---|----|----------------|------------------|
| A-1 | O | Cl | H | OCH ₃ |

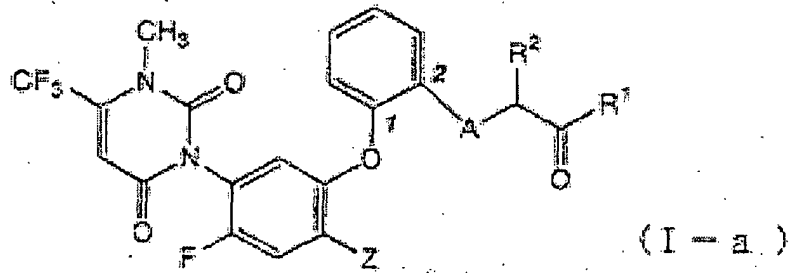
y uno o más compuestos de imidazolinona seleccionados entre el grupo consistente en ácido 5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)nicotínico y ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-5-(metoximetil)nicotínico a las malas hierbas.

4. El método para controlar malas hierbas según la reivindicación 3, donde las malas hierbas son malas hierbas en un huerto.

5. El método para controlar malas hierbas según la reivindicación 3, donde las malas hierbas son malas hierbas en un campo de soja.

6. El método para controlar malas hierbas según la reivindicación 3, donde las malas hierbas son malas hierbas en una tierra no cultivada.

7. Un uso de una composición que contiene el compuesto de uracilo A-1 representado por la fórmula (I-a):



donde A, Z, R¹ y R² tienen los significados mostrados en la tabla siguiente

| Compuesto N° | A | Z | R ² | R ¹ |
|--------------|---|----|----------------|------------------|
| A-1 | O | Cl | H | OCH ₃ |

- 5 y uno o más compuestos de imidazolinona seleccionados entre el grupo consistente en ácido 5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)nicotínico y ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-5-(metoximetil)nicotínico contra las malas hierbas.
- 10 8. El uso según la reivindicación 7, donde el herbicida es un herbicida para un huerto.
9. El uso según la reivindicación 7, donde el herbicida es un herbicida para un campo de soja.
10. El uso según la reivindicación 7, donde el herbicida es un herbicida para una tierra no cultivada.