(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 768 978**

(51) Int. Cl.:

C07D 471/04	(2006.01)
C07D 487/04	(2006.01)
A01N 43/56	(2006.01)
A01P 13/00	(2006.01)
A01N 29/04	(2006.01)
A01N 33/18	(2006.01)
A01N 43/90	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2016** **PCT/JP2016/051832**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2016** **WO16117679**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2016** **E 16740286 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 3248976**

(54) Título: **Derivado de pirazolilpirazol sustituido y uso del mismo como herbicida**

(30) Prioridad:

23.01.2015 JP 2015011041

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2020

(73) Titular/es:

KYOYU AGRI CO., LTD. (100.0%)
14-10, Futago 6-chome, Takatsu-ku, Kawasaki-shi
Kanagawa 213-0002, JP

(72) Inventor/es:

MATSUBARA, KEN y
NIINO, MAKOTO

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 978 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

Derivado de pirazolilpirazol sustituido y uso del mismo como herbicida

Campo técnico

La presente invención se refiere a un derivado de pirazolilpirazol sustituido y al uso de dicho compuesto como herbicida.

Técnica anterior

Numerosos herbicidas han comenzado a utilizarse recientemente en el cultivo de las cosechas agrícolas, y han contribuido la reducción de la mano de obra para los agricultores y a una productividad mejorada de las cosechas agrícolas. Numerosos herbicidas se utilizan también prácticamente en el cultivo del arroz de campo y arroz en cáscara.

Sin embargo, existe una considerable diversidad en las especies de malezas, los periodos de germinación y crecimiento de cada especie de maleza no son uniformes, y el crecimiento de malezas de plantas perennes se extiende a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. Por consiguiente, es extremadamente difícil controlar todas las malezas con una sola pulverización de herbicida.

Se ha demostrado que los herbicidas de un solo uso de precoz a medio plazo son eficaces para el arroz en cáscara por tratamiento durante la etapa de la segunda a la tercera hoja de las malezas de arrozal (término genérico para *Echinochloa oryzicola, Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli, Echinochloa crus-galli* var. *formosensis, Echinochloa crus-galli var. praticola* y *Echinochloa crus-galli var. caudata),* y las malezas principales pueden ser controladas por un solo tratamiento (véase el Documento 1 No de Patente). En cambio, es extremadamente difícil controlar las malezas de arrozal que se han desarrollado hasta la etapa de 3,5 hojas o más con herbicidas de un solo uso en precoz a medio plazo en el uso práctico actual, y el control de las malezas de arrozal en la etapa de la tercera hoja y el control de las malezas de arrozal en la etapa de 3,5 hojas son completamente diferentes en la técnica.

Además, el mantenimiento de los efectos herbicidas (o actividades residuales) durante un periodo de tiempo largo es importante en términos de reducir la pulverización de productos químicos para la agricultura, ahorro de mano de obra y reducción de costes y está considerado como un área esencial de la eficiencia para los herbicidas de un solo uso en plazo corto a medio.

Adicionalmente, en los últimos años han comenzado a utilizarse en gran escala inhibidores de la acetolactato-sintasa (ALS), y las malezas que exhiben resistencia a los inhibidores de ALS se han convertido en un problema. Existen pocos herbicidas que demuestren eficacia adecuada contra los biotipos resistentes los inhibidores de ALS de las plantas de hoja perenne de *Sagittaria trifolia* y *Sagittaria pygmeae.* Adicionalmente, ejemplos de malezas perennes que han causado problemas en los últimos años incluyen *Eleocharis kuroguwai, Scirpus planiculmis* y *Scirpus nipponicus,* mientras que ejemplos de malezas de hojas anuales incluyen *Aeschynomene indica, Leptochloa chinensis* y *Murdannia keisak,* y existen pocos herbicidas que demuestren eficacia contra estas malezas difíciles de controlar.

Por otra parte, numerosos derivados de pirazol se utilizan prácticamente como herbicidas, y aunque se utilizan ampliamente derivados de pirazol tales como p-toluenosulfonato de 4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetil-5-pirazolilo (nombre común: "Pirazolato"), 2-[4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetilpirazol-5-iloxi]acetofenona (nombre común: "Pirazoxifeno") o 2-[4-(2,4-dicloro-m-toluoil)-1,3-dimetilpirazol-5-iloxi]-4'-metilacetofenona (nombre común: Benzofenap"), su intervalo de aplicación registrado para malezas de arrozal en Japón cuando se utilizan solos es hasta la etapa de 1,5 hojas, y aunque estos derivados de pirazol son eficaces contra una extensa gama de malezas, la eficacia de los mismos no es siempre adecuada contra las malezas de arrozal en las etapas foliares mayores.

Adicionalmente, aunque el Compuesto 73 del Ejemplo 4 descrito en el documento WO 94/08999 en la forma de 1-(3-cloro-4,5,6,7-tetrahidropirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-5-[metil(prop-2-inil)amino]pirazol-4-carbonitrilo (nombre común: "Piraclonil") es eficaz contra una extensa gama de malezas, su eficacia contra las malezas de arrozal de etapas foliares mayores es inadecuada, y el intervalo de aplicación registrado en Japón, contra las malezas de arrozal cuando este herbicida se utiliza solo es hasta la etapa de 1,5 hojas.

Además, aunque WO 94/08999 describe también compuestos que demuestran efectos herbicidas por tratamiento de las malezas que crecen en tierra de labranza antes y después del crecimiento, puesto que no existe descripción alguna con relación a la etapa foliar, no puede decirse que estos compuestos tengan efectos adecuados contra malezas que se encuentran en etapas foliares mayores. Adicionalmente, aunque el N-(fosfonometil) glicinato de isopropil-amonio (nombre común: "Sal Glifosato de Isopropilamina"), por ejemplo, se utiliza ampliamente como herbicida que demuestra una gama amplia de efectos contra las malezas de tierra de labranza, en los últimos años se han presentado problemas con relación a su eficacia contra malezas resistentes.

Por otra parte, ha surgido recientemente una preocupación creciente en cuanto a la contaminación del agua freática y los ríos por los pesticidas. Como consecuencia, hay necesidad de desarrollo de herbicidas que minimicen los efectos sobre el medio ambiente, por ejemplo, por disminución del riesgo de escorrentía de ingredientes activos en localizaciones distintas de las localizaciones de su aplicación propuesta.

Lista de citas

Documento de la bibliografía de patentes

Documento de Patente 1: WO 94/08999

Documento de la bibliografía no de patentes

Documento No de Patente 1: "Suiden Zasso no Seitai to Sono Bojo - Suitosaku no Zasso to Josozai Kaisetsu (Ecology of Paddy Weeds and their Control - Explanation of Weeds of Rice Paddy Crops and Herbicide)", p. 159.

Compendio de la invención

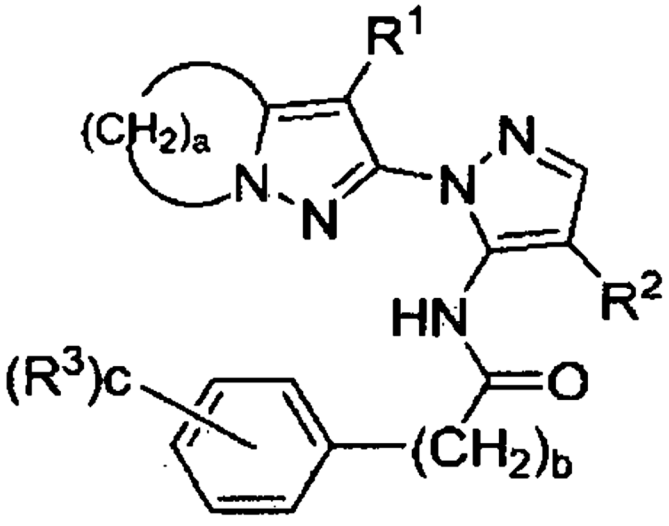
Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto que tiene características excelentes como ingrediente de herbicidas, tal como tener un espectro herbicida amplio que incluye malezas que son resistentes a los herbicidas existentes, ser capaz de controlar las peores malezas de etapas foliares mayores que presentan problemas prácticos, y no causar fitotoxicidad a cosechas tales como el arroz en cáscara.

Solución al Problema

Como resultado de la realización de extensos estudios para conseguir el objeto mencionado anteriormente, los autores de la presente invención encontraron que un derivado de pirazolilpirazol que tiene una estructura química específica exhibe especialmente un espectro herbicida amplio durante un periodo de tiempo largo, demuestra eficacia herbicida excelente contra las malezas peores de etapas foliares mayores, y presenta una seguridad adecuada con respecto a las cosechas cultivadas, conduciendo con ello a la culminación de la presente invención sobre la base de estos hallazgos. Así pues, la presente invención proporciona un derivado de pirazolilpirazol en la forma de un compuesto representado por la fórmula (I) siguiente:

[Fórmula química 1]



(I)

En la fórmula anterior,

R^1 representa un átomo de cloro o átomo de bromo,

R^2 representa un grupo ciano o grupo nitro,

R^3 representa un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo hidroxilo, grupo ciano, grupo nitro, grupo alquilo C_1-C_4 (que puede estar sustituido con uno o más átomos de halógeno dependiendo del caso), o grupo alcoxi C_1-C_4 (que puede estar sustituido con uno o más átomos de halógeno dependiendo del caso),

a representa 3 a 5,

b representa 1 a 3, y

c representa 1 a 5, y cada R^3 puede ser mutuamente igual o diferente cuando c es 2 o más.

Preferiblemente,

en la fórmula (I),

R^1 representa un átomo de cloro,

R^2 representa un grupo ciano,

a representa 4,

b representa 1, y

c representa 1.

En la presente descripción:

la marca "C_a-C_b" que va seguida por un sustituyente significa que el sustituyente tiene *a* a *b* átomos de carbono.

En "átomos de halógeno" se incluyen átomos de flúor, cloro, bromo y yodo.

"Alquilo" como referente a un grupo per se o un resto de un grupo puede ser lineal o ramificado, y aunque no existen limitaciones en cuanto a ello, ejemplos del mismo incluyen metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso, sec- o terc-butilo, y cada uno se selecciona dentro de un intervalo del número especificado de átomos de carbono del mismo.

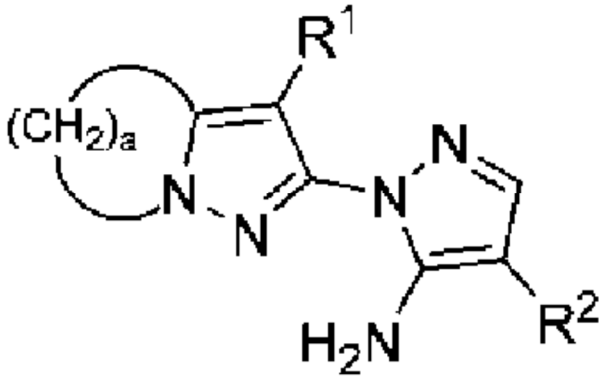
Los "grupos alquilo" pueden ser grupos en los cuales al menos un átomo de hidrógeno contenido en estos grupos está sustituido con un átomo de halógeno, incluyendo los ejemplos en el caso en un grupo alquilo, pero sin limitación, grupos clorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, cloroetilo, dicloroetilo, trifluoroetilo, tetrafluoropropilo, bromoetilo, bromopropilo y clorobutilo, y se seleccionan dentro de un intervalo de su número especificado de átomos de carbono respectivo.

Los "grupos alcoxi" hacen referencia a grupos alquil-O- en los cuales el resto alquilo es como se ha definido anteriormente, incluyendo ejemplos de los mismos grupos metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxy, n-butoxi, iso-butoxi, sec-butoxi y terc-butoxi, y seleccionándose dentro de un intervalo de su número especificado de átomos de carbono respectivo.

En el caso en que el grupo o resto mencionado anteriormente está sustituido con una pluralidad de átomos de halógeno, dicho grupo puede estar sustituido con más de un átomo de halógeno que son iguales o diferentes.

En todas las fórmulas enumeradas a continuación, los sustituyentes y símbolos tienen los mismos significados que se definen para la fórmula (I) a no ser que se definan específicamente de otro modo. El compuesto de la fórmula (I) proporcionada por la presente invención, en la cual R^3 es un átomo de hidrógeno, puede sintetizarse fácilmente por una reacción de amidación a partir de un compuesto representado por la fórmula (II).

[Fórmula química 2]



(II)

El compuesto de fórmula (II) puede sintetizarse a partir de tetrahidro-2H-piran-2-ilideno-acetonitrilo o cloruro de 5-clorovalerilo conforme a los métodos descritos en WO 93/10100 y WO 94/08999.

La reacción de amidación del compuesto de fórmula (II) per se puede llevarse a cabo con referencia a condiciones de reacción conocidas (véase, por ejemplo, WO 94/08999 y *Tetrahedron Lett.,* 32, 4019 (1991)).

El compuesto de fórmula (I) proporcionado por la presente invención tiene eficacia herbicida excelente y es útil como herbicida como se deduce claramente por los resultados de los ensayos de actividad herbicida descritos en los Ejemplos de Ensayo 1 a 4 que se describirán más adelante.

El compuesto de fórmula (I) de la presente invención tiene actividad contra numerosos tipos de malezas de cosechas y malezas no de cosechas. Ejemplos de plantas cultivadas incluyen plantas gramíneas tales como arroz, trigo, cebada, maíz, avena o sorgo, cosechas de hoja ancha tales como soja, algodón, remolacha, girasol o colza, árboles frutales, hortalizas tales como hortalizas de fruto, hortalizas de raíz u hortalizas hojosas, y céspedes, y el compuesto de fórmula (I) puede utilizarse para el cultivo de los mismos.

El compuesto de la presente invención tiene eficacia herbicida contra las diversas malezas enumeradas más adelante que causan problemas en los campos de arroz en cualquiera de los métodos de tratamiento de tratamiento de suelos en estado irrigado o no irrigado, tratamiento de incorporación en suelo y tratamiento foliar. Aunque lo siguiente enumera ejemplos de las mismas, estas malezas no se limitan a los ejemplos siguientes.

Ejemplos de malezas de arrozal que pueden ser controladas por el compuesto de fórmula (I) de la presente invención incluyen malezas Alismatáceas tales como *Alisma canaliculatum, Sagittaria trifolia* or *Sagittaria pigmaea,* malezas Ciperáceas tales como *Ciperus difformis, Ciperus serotinus, Scirpus juncoides, Eleocharis kuroguwai, Scirpus planiculmis* o *Scirpus nipponicus,* malezas Escrofulariáceas tales como *Lindernia procumbens, Lindernia dubia* subsp. *dubia* o *Lindernia dubia,* malezas Pontederiáceas tales como *Monochoria vaginalis* o *Monochoria korsakowii,* malezas Potamogetonáceas tales como *Potamogeton distinctus,* malezas Litráceas tales como *Rotala indica* o *Ammannia m ultiflora,* malezas Asteráceas tales como *Bidens tripartita* o *Bidens frondosa,* malezas Leguminosas tales como *Aeschinomene indica,* malezas Commelináceas tales como *Murdannia keisak,* y malezas Gramíneas tales como *Echinochloa orizicola, Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli, Echinochloa crus-galli* var. *formosensis, Echinochloa crus-galli var. praticola, Echinochloa crus-galli var. caudata, Leptochloa chinensis, Leersia japonica, Paspalum distichum* o *Leersia oryzoides.*

Adicionalmente, el compuesto de la presente invención tiene eficacia herbicida contra las diversas malezas enumeradas a continuación que causan problemas en terrenos de campo y terrenos no de cosecha en cualquiera de los métodos de tratamiento de tratamiento de suelos, tratamiento de incorporación al suelo y tratamiento foliar. Aunque lo siguiente enumera ejemplos de las mismas, estas malezas no se limitan a los ejemplos que siguen.

Ejemplos de las mismas incluyen malezas de hoja ancha, con inclusión de malezas Solanáceas tales como *Solanum nigrum o Datura stramonium,* malezas Malváceas tales como *Abutilon avicennae, Sida spinosa o Convolvulus arvensis,* malezas Convolvuláceas tales como *Ipomoea purpurea,* malezas Amarantáceas tales como *Amaranthus lividus, Amaranthus retroflexus, Amaranthus palmeri* o *Amaranthus tuberculatus,* malezas Asteráceas tales como *Xantium strumarium, Ambrosia artemisiilifolia, Galinsoga ciliata, Cirsium arvense, Senecio vulgaris, Stenactis annuus, Galinsoga parviflora, Sonchus arvensis, Sonchus oleraceus* o *Matricaria indora,* malezas Brassicáceas tales como *Rorippa indica, Sinapis arvensis, Capsella bursa-pastoris* o *Thlaspi arvense,* malezas Poligonáceas tales como *Persicaria longiseta, Fallopia convolvulus, Polygonum aviculare* var. *condensatum, Polygonum aviculare* var. *monospeliense, Polygonum persicaria, Persicaria lapathifolia* var. *incana* o *Persicaria lapathifolia* var. *lapathifolia,* malezas Portulacáceas tales como *Portulaca oleracea,* malezas Quenopodiáceas tales como *Chenopodium album, Chenopodium ficifolium, Kochia scoparia* o *Atriplex patula,* malezas Cariofiláceas tales como *Stellaria media,* malezas Escrofulariáceas tales como *Veronica persica,* malezas Commelináceas tales como *Commeiina communis,* malezas Lamiáceas tales como *Lamium amplexicaule, Lamium purpureum* o *Galeopsis tetrahit,* malezas Euforbiáceas tales como *Euphorbia supina* o *Euphorbia maculata,* malezas Rubiáceas tales como *Galium spurium, Galium spurium* var. *Echinospermon, Rubia argyi* o *Galium aparine,* malezas Violáceas tales como *Viola mandshurica* o *Viola arvensis,* malezas Boragináceas tales como *Myosotis arvensis,* y malezas Leguminosas tales como *Sesbania exaltata* o *Cassia obfusitoiia,* y malezas Gramíneas tales como *Sorghum bicolor, Panicum dichotomiflorum, Sorghum halepense, Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli, Digitaria ciliaris, Avena fatua, Eleusine indica, Setaria viridis, Alopecurus aequaiis, Poa annua, Agropyron repens, Cynodon dactylon, Digitaria sanguinalis, Setaria pumila* o *Alopecurus myosuroides,* y malezas Ciperáceas tales como *Cyperus rotundus.*

Además, el compuesto de la presente invención es capaz también de controlar una extensa gama de malezas que crecen en franjas segadas, tierra de barbecho, huertos, praderas, parcelas de césped de prado, tapas de líneas de ferrocarril, terreno vacante y suelo forestal, o en caminos agrícolas, calzadas otros terrenos no de cosechas.

Además, el compuesto de fórmula (I) de la presente invención no demuestra fitotoxicidad que llegue a ser un problema para el arroz en cáscara en el caso de cualquier método de cultivo tal como cultivo directo por siembra o cultivo de trasplante de arroz en cáscara.

El compuesto de fórmula (I) de la presente invención puede aplicarse antes o después de la germinación de la planta y puede mezclarse en suelo antes de la siembra.

Aunque la dosis del compuesto de fórmula (I) de la presente invención puede variar a lo largo de un amplio intervalo

correspondiente al tipo de compuesto, tipo de planta objetivo, ventana de aplicación, localización de la aplicación, propiedades de los efectos deseados y análogos, y como referencia general de los mismos, la dosis puede estar comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 0,01 g a 100 g, y con preferencia aproximadamente 0,1 a 10 g, como cantidad de compuesto activo por área.

Aunque el compuesto de fórmula (I) de la presente invención puede utilizarse solo, normalmente se incorpora un adyuvante de fórmulación y análogos en el compuesto de fórmula (I) conforme a métodos ordinarios, y aunque no existen limitaciones en cuanto a él, el mismo se fórmula y utiliza preferiblemente en cualquier forma de fármaco arbitraria tal como un polvo espolvoreable, concentrado emulsionable, líquido miscible con aceite, agente solubilizante, suspo-emulsión, gránulo fino, pulverización de aerosol, polvo con menos deriva, fino de micro-gránulos, granos finos F, gránulos, polvo humectable, gránulos dispersables en agua, concentrado fluidificable, tipos de lanzamiento “throw-in” (Jumbo), tabletas, pasta, emulsión en aceite, polvo soluble en agua, gránulos solubles en agua, suspensión de concentración soluble o suspensión de cápsulas.

No existe limitación alguna en cuanto a los adyuvantes de fórmulación susceptibles de ser utilizados para fórmulación, y ejemplos incluyen vehículos sólidos, vehículos líquidos, ligantes, espesantes, surfactantes, agentes anti-congelantes y conservantes.

Ejemplo de vehículos sólidos incluyen, pero no se limitan a, talco, bentonita, montmorillonita, arcilla, caolín, carbonato de calcio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, mirabilita, zeolita, almidón, arcilla ácida, tierra de diatomeas, caoíta, vermiculita, cal apagada, polvo vegetal, alúmina, carbón activado, azúcares, vidrio hueco, arena de sílice, sulfato de amonio y urea.

Ejemplos de vehículos líquidos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos (tales como queroseno o aceite mineral), hidrocarburos aromáticos (tales como tolueno, xileno, dimetil-naftaleno o fenil-xilil-etano), hidrocarburos clorados (tales como cloroformo o tetracloruro de carbono), éteres (tales como dioxano o tetrahidrofurano), cetonas (tales como acetona, ciclohexanona o isoforona), ésteres (tales como acetato de etilo, acetato de etilenglicol, o maleato de dibutilo), alcoholes (tales como metanol, n-hexanol o etilenglicol), disolventes polares (tales como N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido o N-metilpirrolidona) y agua.

Ejemplos de ligantes y espesantes incluyen, pero no se limitan a, dextrina, sales de sodio de carboxi-metil-celulosa, compuestos polímeros basados en ácidos policarboxílicos, polivinilpirrolidona, poli (alcohol vinílico), lignin-sulfonato de sodio, lignin-sulfonato de calcio, poliacrilato de sodio, goma arábiga, alginato de sodio, manitol, sorbitol, materia mineral basada en bentonita, poli(ácido acrílico) y derivados de los mismos, caoíta y derivados de azúcares naturales (tales como goma de xantano o goma guar).

Ejemplos de surfactantes incluyen, pero no se limitan a, surfactantes aniónicos tales como sales de ácidos grasos, benzoatos, alquilsulfosuccinatos, dialquilsulfosuccinatos, policarboxilatos, sales éster de sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilarilo, sulfatos de alquil-diglicoléter, sales éster de sulfatos de alcohol, alquil-sulfonatos, alquilarilsulfonatos, aril-sulfonatos, lignin-sulfonatos, alquil-difeniléter-disulfonatos, sulfonatos de poliestireno, sales éster de alquil-fosfatos, fosfatos de alquilarilo, fosfatos de estiril-arilo, sales éster de polietileno-alquiléter-sulfatos, sulfatos de polioxietileno-alquilaril-éter, sales éster de polioxietileno-alquilaril-éter-sulfato, fosfatos de polioxietileno-alquiléter, sales éster de polioxietileno-alquilaril-fosfato o sales de condensados naftalen-sulfonato-formalina, y surfactantes no iónicos tales como ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de glicerina, poliglicéridos de ácidos grasos, poliglicol-éteres de ácidos grasos con alcohol, acetilen-glicol, acetileno-alcohol, polímeros de bloques de oxialquileno, polioxietileno-alquiléteres, polioxietileno-alquilaril-éteres, polioxietilenglicol-alquiléteres, polioxietileno-ésteres de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos de polioxietilen-sorbitán, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno-glicerina, polioxietileno-aceite de ricino hidrogenado o ésteres polioxipropileno-ácidos grasos.

Ejemplos de agentes anticongelantes incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y glicerina.

Ejemplos de conservantes incluyen, pero no se limitan a, ácido benzoico, benzoato de sodio, paraoxibenzoato de metilo, paraoxibenzoato de butilo, isopropil-metil-fenol, cloruro de benzalconio, hidrocloruro de clorhexidina, peróxido de hidrógeno acuoso, gluconato de clorhexidina, ácido salicílico, salicilato de sodio, cinc-piritiona, ácido sórbico, sorbato de potasio, ácido deshidroacético, deshidroacetato de sodio, fenoxietanol, derivados de isotiazolina tales como 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona o 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol y derivados de ácido salicílico.

Los vehículos sólidos, vehículos líquidos, ligantes, espesantes, surfactantes, agentes anticongelantes y conservantes mencionados anteriormente pueden utilizarse cada uno aisladamente o en una combinación adecuada de los mismos correspondiente para la finalidad de uso, etc.

Aunque la ratio incorporada del compuesto de fórmula (I) de la presente invención con respecto a la composición herbicida total de la presente invención puede aumentarse o disminuirse en caso necesario y no existe limitación particular alguna en cuanto a ello, la misma es normalmente alrededor de 0,01% en peso a 90% en peso, y por ejemplo, en el caso de encontrarse en la forma de un polvo espolvoreable o gránulos, aquélla es con preferencia aproximadamente 0,1% en peso a 50% en peso y con más preferencia aproximadamente 0,5% en peso a 10% en

peso, mientras que en el caso de encontrarse en forma de un concentrado emulsionable, polvo humectable o gránulos dispersables en agua, aquélla es con preferencia aproximadamente 0,1% en peso a 90% en peso y con más preferencia aproximadamente 0,5% en peso a 50% en peso.

Estas preparaciones pueden proporcionarse para uso en diversos tipos de aplicaciones por dilución a una concentración adecuada en caso necesario, seguido por pulverización o aplicación directa al follaje de las plantas, al suelo o a la superficie de un arrozal, etc.

Lo que sigue proporciona una explicación de la presente invención mediante ejemplos de la misma.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Método para la síntesis de metil-N-(1-(3-cloro-4,5,6,7-tetrahidropirazol[1,5-a]piridin-2-il)-4-cianopirazo-5-il)-2-(2-fluorofenil)-acetamida (Compuesto 1)

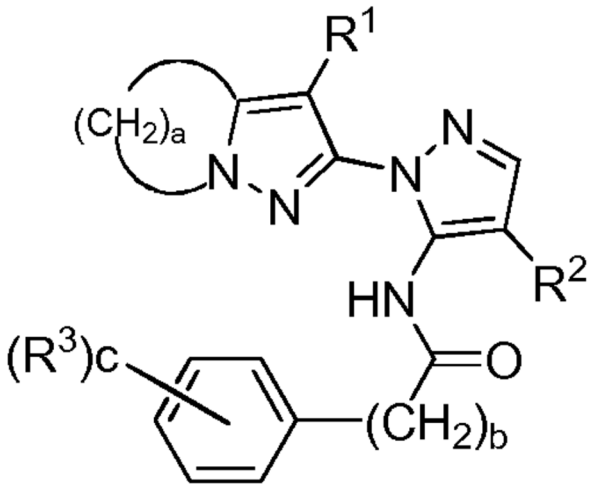
Se añadió acetonitrilo (5 ml) 5-amino-1-(3-cloro-4,5,6,7-tetrahidropirazol[1,5-a]piridin-2-il)pirazol-4-carbonitrilo (1,3 g) seguido por vertido lento gota a gota en cloruro de (2-fluorofenil)acetilo (1,0 g) y calentamiento a reflujo durante 8 horas. Después de la terminación de la reacción, se añadió agua a la solución de reacción seguido por extracción con acetato de etilo. Después de lavado con una solución acuosa de bicarbonato de sodio y secado con sulfato de sodio, se separó el disolvente por destilación a presión reducida. El producto bruto resultante se lavó con éter isopropílico para obtener el compuesto deseado (1,9 g).

El material de partida en forma del compuesto de fórmula (II) se sintetizó de acuerdo con WO 93/10.100 y WO 94/08999.

Los ejemplos enumerados en las tablas siguientes pueden sintetizarse del mismo modo que en los métodos mencionados anteriormente u obtenerse de igual manera que los métodos mencionados anteriormente.

[Tabla 1]

Tabla 1



Compuesto	R^1	R^2	$(R^3)c$	a	b	P.F.	Índice de refracción (ºC)
1	Cl	CN	2-fluoro	4	1	173-174	
2	Cl	CN	**H**	3	1	169-170	
3	Cl	CN	**H**	4	1	144-145	
4	Br	CN	**H**	4	1	170	
5	Cl	NO2	**H**	4	1	124-125	
6	Cl	CN	2-metil	4	1	124-125	
7	Cl	CN	2-metoxi	4	1	125	
8	Cl	CN	2-cloro	4	1	170-171	
9	Cl	CN	3-metil	4	1	140	
10	Cl	CN	3-metoxi	4	1	118-119	

[Tabla 2]

Compuesto	R^1	R^2	(R^3) c	a	b	P.F.	Índice de refracción (ºC)
11	Cl	CN	3-fluoro	4	1	156-157	
12	Cl	CN	3-cloro	4	1	148-149	
13	Cl	CN	4-metil	4	1	175-176	
14	Cl	CN	4-metoxi	4	1	135-136	
15	Cl	CN	4-fluoro	4	1	163-164	
16	Cl	CN	4-cloro	4	1	142-143	
17	Cl	CN	4-trifluorometil	4	1	161-162	
18	Cl	CN	2,4-dicloro	4	1	14 7-148	
19	Cl	CN	H	4	2	132-133	
20	Cl	CN	2-metil	4	2		
21	Cl	CN	3-metil	4	2		
22	Cl	CN	4-metil	4	2		
23	Cl	CN	2-metoxi	4	2		
24	Cl	CN	3-metoxi	4	2		
25	Cl	CN	4-metoxi	4	2		
26	Cl	CN	2-fluoro	4	2		
27	Cl	CN	3-fluoro	4	2		
28	Cl	CN	4-fluoro	4	2		
29	Cl	NO2	2-metil	4	1		
30	Cl	NO2	3-metil	4	1		
31	Cl	NO2	4-metil	4	1		
32	Cl	NO2	2-metoxi	4	1		
33	Cl	NO2	3-metoxi	4	1		
34	Cl	NO2	4-metoxi	4	1		
35	Cl	NO2	2-fluoro	4	1		
36	Cl	NO2	3-fluoro	4	1		
37	Cl	NO2	4-fluoro	4	1		

Ejemplos de Preparación

1. Polvo Espolvoreable

Compuesto de fórmula (I)	10 partes en peso
Talco	90 partes en peso

Se obtiene un polvo espolvoreable por mezcla de los componentes anteriores y trituración fina con un molino de martillos.

2. Polvo Humectable

Compuesto de fórmula(I)	10 partes en peso
Polioxietileno alquilaril-éter sulfato	22,5 partes en peso
Carbono blanco	67,5 partes en peso

Se obtiene un polvo humectable por mezcla de los componentes anteriores y trituración fina de la mezcla con un molino de martillos.

3. Concentrado fluidificable

Compuesto de fórmula (I)	10 partes en peso
Polioxietileno alquil éter fosfato	10 partes en peso
Bentonita	5 partes en peso
Etilenglicol	5 partes en peso
Agua	70 partes en peso

Se obtiene un agente fluidificable por mezcla de los componentes anteriores y trituración utilizando un pulverizador húmedo.

4. Concentrado emulsionable

Compuesto de fórmula (I)	15 partes en peso
Nonilfenol etoxilado	10 partes en peso
Ciclohexanona	75 partes en peso

Se obtiene un concentrado emulsionable por mezcla de los componentes anteriores.

5. Gránulos

Compuesto de fórmula (I)	5 partes en peso
Lignin-sulfonato de calcio	3 partes en peso
Policarboxilato	3 partes en peso
Carbonato de calcio	89 partes en peso

Se mezclan los componentes anteriores seguido por adición de agua, amasado, extrusión y granulación. A continuación, se obtienen gránulos por secado seguido de clasificación por tamaños.

<Ejemplos de Ensayos Biológicos>

1. Ensayo de Actividad Herbicida en Arrozal

Se rellenó suelo de arrozal en un tiesto de 1/10000 áreas seguido por la adición de cantidades adecuadas de agua y fertilizante químico, amasado, siembra con *Echinochloa crus-galli, Monochoria vaginalis* y *Scirpus juncoides* y mantenimiento en estado irrigado con una profundidad de agua de 3 cm.

Polvos humectables del Compuesto Diana (I) indicado en la Tabla 1 preparados conforme a los ejemplos de preparación se diluyeron con una cantidad adecuada de agua, las plantas de arroz en la etapa de 2,0 hojas se trasplantaron durante la etapa de 3,5 hojas de *Echinochloa crus-galli,* y se trataron por vertido gota a gota del compuesto químico en la cantidad prescrita por 10 áreas utilizando una pipeta.

Después de tratamiento durante 30 días en un invernadero de vidrío a una temperatura atmosférica media de 30°C, se investigó la eficacia herbicida de los compuestos.

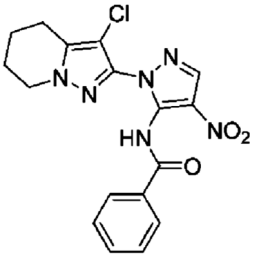
La evaluación de la eficacia herbicida se llevó a cabo por comparación del grado de inhibición del crecimiento (%) con un grupo sin tratar, mientras que la evaluación de la fitotoxicidad se llevó a cabo por comparación del grado de inhibición del crecimiento (%) con el estado de un grupo de erradicación completa, y se evaluaron en 11 niveles indicados a continuación.

0 (exponente): 0% hasta menos de 10% (grado de inhibición del crecimiento)
1: 10% hasta menos de 20%
2: 20% hasta menos de 30%
3: 30% hasta menos de 40%
4: 40% hasta menos de 50%
5 50% hasta menos de 60%
6: 60% hasta menos de 70%
7: 70% hasta menos de 80%
8: 80% hasta menos de 90%:
9: 90% hasta menos de 100%
10: 100%

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

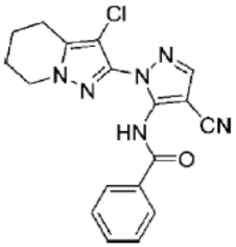
Agente de control 2.19 (descrito en WO 94/0899)

[Fórmula química 3]



(2.19)

Agente de control 4.192 (descrito en WO 94/08999)



(4.192)

[Tabla 4]

Tabla 2

	5g$^{a.i.}$/10a				1g$^{a.i.}$/10a			
Compuesto	*Echinochloa crus-galli*	*Scirpus juncoides*	*Monochoria vaginalis*	*Oriza sativa*	*Echinochloa crus-galli*	*Scirpus juncoides*	*Monochoria vaginalis*	*Oriza sativa*
1	9	9	10	o	9	9	10	o
3	10	10	10	1	9	9	9	o
5	10	10	10	1	10	9	10	1
6	10	10	10	1	10	10	10	1
9	9	9	10	o	9	9	9	o
11	10	10	9	1	9	9	9	o
15	10	10	10	1	10	9	10	1
19	10	10	10	1	9	10	10	o
2.19	4	2	1	1	3	1	1	1
4.192	4	4	2	1	4	3	1	1

2. Ensayo de Tratamiento de Tierra vegetal

Se rellenó suelo del campo en un tiesto de 1/6000 áreas seguido por siembra con *Digitaria ciliaris, Chenopodium album* y *Amaranthus retroflexus* y recubrimiento con suelo.

Polvos humectables de los compuestos de fórmula (I) enumerados en la Tabla 1 preparados conforme a los ejemplos de preparación se diluyeron con agua hasta la cantidad prescrita de compuesto químico y se pulverizaron uniformemente sobre cada capa de superficie de tierra vegetal utilizando 100 l de agua pulverizada por 10 áreas antes del crecimiento de las malezas subsiguiente a la siembra.

Después de tratamiento durante 30 días en un invernadero de vidrío a una temperatura atmosférica media de 30°C, se investigó la eficacia herbicida de los compuestos.

La evaluación de la eficacia herbicida se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo de Ensayo 1 mencionado anteriormente.

Los resultados se presentan en la Tabla 3.

[Tabla 5]

Tabla 3

	10g$^{a.i.}$/10a			5g$^{a.i.}$/10a		
Compuesto	*Digitaria ciliaris*	*Chenopodium album*	*Amaranthus retroflexus*	*Digitaria ciliaris*	*Chenopodium album*	*Amaranthus retroflexus*
1	9	10	9	9	9	9
3	9	10	9	9	9	9
5	9	10	9	9	9	9
6	9	10	9	9	9	9
9	9	10	10	9	9	9
10	10	10	9	9	10	9
15	10	10	10	9	10	10
19	10	10	10	10	10	10
2.19	2	4	3	0	3	1
4.192	2	3	1	0	2	0

3. Ensayo de Tratamiento Foliar de las Malezas

Se rellenó tierra vegetal en un tiesto de 1/6000 áreas seguido por siembra con *Digitaria ciliaris, Chenopodium album* y *Amaranthus retroflexus,* recubrimiento con suelo, y cultivo en un invernadero de vidrio a una temperatura atmosférica media de 25°C.

Polvos humectables del Compuesto Diana (I) enumerados en la Tabla 1, preparados de acuerdo con los ejemplos de preparación se diluyeron con agua hasta la cantidad prescrita del compuesto químico y se pulverizaron uniformemente sobre las malezas utilizando 150 l de agua de pulverización por 10 áreas cuando *Digitaria ciliaris* había crecido hasta la etapa de 1,0 a 2,0 hojas.

Después de tratamiento durante 3 semanas en un invernadero de vidrio a una temperatura atmosférica media de 25°C, se investigó la eficacia herbicida de los compuestos.

La evaluación de la eficacia herbicida se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Ensayo 1 mencionado anteriormente.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 6]

Tabla 4

	10g$^{a.i.}$/10a			5g$^{a.i.}$/10a		
Compuesto	*Digitaria ciliaris*	*Chenopodium album*	*Amaranthus retroflexus*	*Digitaria ciliaris*	*Chenopodium album*	*Amaranthus retroflexus*
1	10	10	10	10	10	10
3	10	10	10	10	10	9
5	10	10	10	10	10	10
6	10	10	10	10	10	10
9	10	10	10	10	10	10
11	10	10	10	10	10	10
15	10	10	10	10	10	10
19	10	10	10	10	10	10
2.19	2	5	4	1	4	4
4.192	2	5	4	1	4	3

4. Ensayo de Tratamiento Foliar de las Malezas

Se rellenó tierra de campo en un tiesto de 1/4500 áreas seguido por siembra con *Digitaria ciliaris* y *Galinsoga parviflora,* recubrimiento con tierra vegetal y cultivo en un invernadero de vidrio a una temperatura atmosférica media de 25°C.

Polvos humectables de Compuesto Diana (I) representados en la Tabla 1 preparados de acuerdo con los ejemplos de preparación se diluyeron con agua hasta la cantidad prescrita del compuesto químico y se pulverizaron uniformemente sobre las malezas utilizando 100 l de agua pulverizada por 10 áreas cuando *Digitaria ciliaris* había crecido hasta la etapa de 4,0 a 5,0 hojas (altura de la planta: 10 cm a 15 cm).

Después de tratamiento durante 20 días en un invernadero de vidrio a una temperatura atmosférica media de 25°C, se investigó la eficacia herbicida de los compuestos.

La evaluación de la eficacia herbicida se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Ensayo 1 mencionado anteriormente.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.

[Tabla 6]

Tabla 5

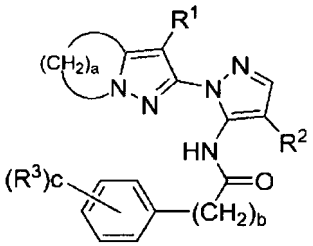
	$10g^{a.i.}/10a$	
Compuesto	*Digitaria ciliaris*	*Galinsoga parviflora*
1	10	10
2	10	10
3	10	10
4	10	10
5	10	10
6	10	10
7	10	10
8	10	10
9	10	10
10	10	10
11	10	10
12	10	10
13	10	10
14	10	10
15	10	10
16	10	10
17	10	10
18	10	10
19	10	10
2.19	1	3
4.192	0	2

Aplicabilidad industrial

Conforme a la presente invención, el compuesto para la fórmula (I) de la presente invención es útil como herbicida contra plantas dañinas dado que tiene una eficacia herbicida excelente contra plantas indeseables.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto representado por la fórmula (I) siguiente:



en donde,

R^1 representa un átomo de cloro o átomo de bromo,

R^2 representa un grupo ciano o grupo nitro,

R^3 representa un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo hidroxilo, grupo ciano, grupo nitro, grupo alquilo C_1-C_4 (que puede estar sustituido con uno o más átomos de halógeno dependiendo del caso), o grupo alcoxi C_1-C_4 (que puede estar sustituido con uno o más átomos de halógeno dependiendo del caso),

a representa 3 a 5,

b representa 1 a 3, y

c representa 1 a 5, y cada R^3 puede ser mutuamente igual o diferente cuando c es 2 o más.

2. El compuesto conforme a la reivindicación 1, en donde

R1 representa un átomo de cloro,

R2 representa un grupo ciano,

a representa 4,

b representa 1, y

c representa 1.

3. Una composición herbicida que contiene una cantidad eficaz como herbicida de al menos un tipo del compuesto conforme a la reivindicación 1 o la reivindicación 2.

4. La composición herbicida conforme a la reivindicación 3, que contiene adicionalmente un adyuvante de fórmulación.

5. Un método para controlar plantas indeseables, que comprende el paso de aplicar una cantidad eficaz de al menos un tipo del compuesto conforme a la reivindicación 1 o la reivindicación 4, a una planta indeseable o a la localización de la vegetación indeseable.

6. Un uso del compuesto conforme a la reivindicación 1 o la reivindicación 2, o la composición herbicida conforme a la reivindicación 3 o la reivindicación 4, para controlar plantas indeseables.

7. El uso conforme a la reivindicación 6, en donde el compuesto conforme a la reivindicación 1 o la reivindicación 2 se utiliza para controlar plantas indeseables entre cosechas agrícolas útiles.