



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 411**

51 Int. Cl.:

A01N 43/54 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 43/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02722807 .1**

96 Fecha de presentación : **26.04.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1430776**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2004**

54 Título: **Composición herbicida.**

30 Prioridad: **28.09.2001 JP 2001-300862**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.10.2010

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1, Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es: **Mito, Nobuaki y**
Shibuya, Shinsuke

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 346 411 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 **Campo técnico**

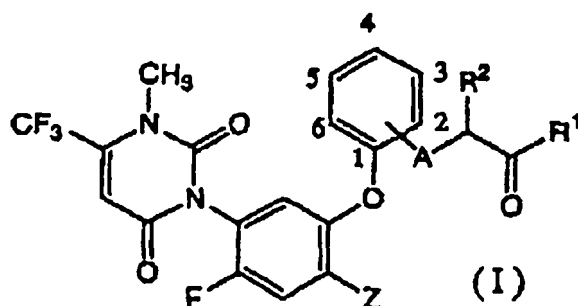
La presente invención se refiere a una composición herbicida, en particular a una composición herbicida adecuada para controlar malas hierbas en los huertos, campos de soja y tierras que no son de cultivo.

10 **Antecedentes**

Si bien, actualmente, existen en el mercado y se usan numerosos herbicidas, las malas hierbas que se han de controlar son de diversos tipos y siguen emergiendo a largo plazo. Existe la demanda de herbicidas que tengan una actividad superior y contra un espectro más amplio de malas hierbas, además de no suponer un problema de fitotoxicidad en los cultivos.

20 **Descripción de la invención**

Como resultado de un exhaustivo estudio en busca de un herbicida excelente, el autor de la presente invención ha observado el hecho de que un uso combinado de un compuesto de uracilo (en adelante denominado compuesto uracilo de la invención) representado por la fórmula (I):



en el que Z representa un átomo de halógeno o ciano; A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o NH; R¹ representa hidroxilo, alcoxi de C1-C7, alqueniloxi de C3-C7, alquiniiloxi de C3-C7, cicloalcoxi de C5-C7, {carbonil(alcoxi de C1-C7)} alcoxi C1-C3, (alquilamino C1-C7)oxi, {d1(alquil C1-C7alquil)amino}oxi, (alquilidenamino C3-C7)oxi, alquilamino de C1-C7, di(alquil(C1-C7)amino, alquenilamino de C3-C7, alquiniilamino de C3-C7, cicloalquilamino de 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 heterocíclicos (en adelante denominados compuestos heterocíclicos de la invención), que inhiben protoporfirinogeno oxidasa (Protox) seleccionados del grupo que consiste en N-(7-fluoro-3,4-dihidro-3-oxo-4-prop-2-inil-2H-1,4-benzoxazin-6-il)ciclohex-1-eno-1,2-dicarboxamida (nombre genérico: flumioxazina; en adelante denominado Flumioxazina) y N-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanosulfonamida (nombre genérico: sulfentrazona, en adelante denominado Sulfentrazona) son capaces de controlar de manera efectiva varias malas hierbas y que el efecto herbicida con el uso combinado aumenta sinérgicamente en comparación con el uso en solitario de ellos, y por lo tanto ha completado la presente invención. Cuando se utiliza una composición que comprende el compuesto uracilo de la invención y los compuestos heterocíclicos de la invención como herbicida, la aplicación se puede llevar a cabo en una dosis rebajada, el espectro herbicida se puede ampliar y, en particular, se pueden controlar una amplia gama de malas hierbas en los huertos y los campos de soja.

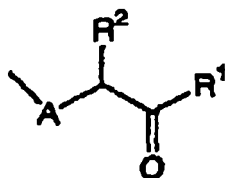
Por consiguiente, la invención proporciona,

1. una composición herbicida (denominada en adelante composición de la invención) que comprende como ingredientes activos el compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención;

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

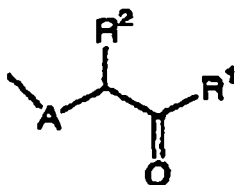
ES 2 346 411 T3

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



teniendo R^1 , R^2 y A los mismos significados que en el punto anterior, está unido en la posición 2- tal como se define en la fórmula (I);

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



en la que R^1 , R^2 y A tienen el mismo significado que en el punto anterior, está unido en la posición 3 o en la posición 4- tal como se define en la fórmula (I);

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

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

7. la composición herbicida según el punto 1 anterior, en la que la relación de mezclado del compuesto uracilo de la invención al compuesto heterocíclico de la invención es 1:0,5 a 1:300 en relación en peso;

8. un método para controlar malas hierbas (en adelante denominado método de la invención) que comprende la aplicación de cantidades efectivas del compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención sobre las malas hierbas;

9. el método para controlar las malas hierbas con arreglo al punto 8 anterior, siendo las malas hierbas, malas hierbas en un huerto;

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

11. el método para controlar malas hierbas según el punto 8 anterior, siendo las malas hierbas, las malas hierbas de una tierra que no es de cultivo;

12. el uso de una composición que comprende el compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención como herbicidas;

13. el uso según el punto 12 anterior, siendo el herbicida un herbicida para un huerto;

14. el uso según el punto 12 anterior, siendo el herbicida un herbicida para un campo de soja;

15. el uso según el punto 12 anterior, siendo el herbicida un herbicida para una tierra que no es de cultivo.

En la presente invención, 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 átomos de yodo, alcoxi de 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; alqueniloxi de C3-C7 representado por R¹ incluye 2-propiniloxi, 3-buteniloxi, 4-penteniloxi, 3-metil-3-buteniloxi, 3-metil-2-buteniloxi y similares; alquini-
 5 lloxi de C3-C7 representado por R¹ incluye 2-propiniloxi y similares; cicloalcoxi de C5-C7 representado por R¹ incluye ciclopentiloxi, ciclohexiloxi y similares, {(alcoxi (C1-C7))carbonil}alcoxi de C1-C3 representado por R¹ in-
 cluye metoxicarbonilmetoxi, etoxicarbonilmetoxi, 1-(metoxicarbonil)-1-metiletoxi y similares, (alquilamino C1-C7)
 oxi representado por R¹ incluye (metilamino)oxi, (etilamino)oxi y similares, {di(alquil C1-C7)alquil}amino)oxi repre-
 10 sentado por R¹ incluye (dimetilamino)oxi, (metiletilamino)oxi y similares, (alquilidenamino C3-C7) oxi representado
 por R¹ (isopropilidenamino)oxi y similares, alquilamino de C1-C7 representado por R¹ incluye metilamino, etila-
 mino, propilamino, isopropilamino, butilamino, 1-metilpropilamino, 2-metilpropilamino, pentilamino, 1-metilbutila-
 15 mino, 2-metilbutilamino, 3-metilbutilamino, 2,2-dimetilpropilamino, hexilamino y similares; di(alquil C1-C7)amino
 representado por R¹ incluye dimetilamino, dietilamino y similares; alquenilamino C3-C7 representado por R¹ incluye
 2-propenilamino y similares; alquilamino de C3-C7 representado por R¹ incluye 2-propenilamino y similares; ci-
 cloalquilamino de C5-C7 representado por R¹ incluye ciclopentilamino, ciclohexilamino y similares; {(alcoxi C1-C7)
 carbonil}alquilamino de C1-C3 representado por R¹ incluye metoxicarbonilmetilamino y similares; (alcoxi C1-C7)
 20 amino representado por R¹ incluye metoxiamino, etoxiamino, isopropoxiamino y similares.

Flumioxazin y Sulfentrazone son compuestos descritos en FARM CHEMICALS HANDBOOK 2001 (publicado
 por MEISTER PUBLISHING COMPANY en 2001), páginas C374 y C35, respectivamente, y los compuestos que
 25 inhiben protoporfirinogeno oxidasa (Protox). Flumioxazina y Sulfentrazone se pueden preparar a través de procesos
 conocidos, estando disponibles en el comercio dichos compuestos o formulaciones de los mismos.

La composición de la presente invención es excelente como herbicida ya que tiene una actividad herbicida contra
 una amplia variedad de malas hierbas y presenta una excelente actividad herbicida en tierras de cultivo ordinarias
 como por ejemplo campos de cultivo con arado, campos de cultivo sin labrar, huertos y similares, y tierras que no
 25 son de cultivo, como por ejemplo terrenos deportivos, tierras baldías, tierras forestales, campos paralelos a las vías
 del ferrocarril, etc. La composición de la presente invención es particularmente efectiva para controlar una amplia
 variedad de malas hierbas que emergen en los huertos y no causa problemas de fitotoxicidad en los árboles frutales.
 Por otra parte, la composición de la presente invención es particularmente efectiva para controlar una amplia variedad
 de malas hierbas que emergen en los campos de soja desde la estación invernal hasta la estación de la primavera antes
 30 de la siembra de la soja y no causa problemas de fitotoxicidad en la soja sembrada tras el tratamiento.

La composición de la presente invención presenta especialmente una actividad herbicida contra las distintas malas
 hierbas, que se enumeran a continuación, que causan problemas en los huertos, los campos de soja, las tierras que no
 35 son de cultivo y similares.

Hierbas poligonáceas: enredadera anual (*Polygonum convolvulus*), hierba de Santa María (*Polygonum lapathifo-
 40 lium*), persicaria pensilvánica (*Polygonum pennsylvanicum*), persicaria (*Polygonum persicaria*), lengua de vaca (*Rumex
 crispus*), acedera (*Rumex obtusifolius*), centinodia de Japón (*Polygonum cuspidatum*).

Hierbas portuláceas: verdolaga común (*Portulaca oleracea*).

Hierbas cariofiláceas: pamplina o hierba gallinera (*Stellaria media*).

Hierbas quenopodiáceas: cenizo (*Chenopodium album*), coquia (*Kochia scoparia*).

Hierbas amarantáceas: bleo (*Amaranthus retroflexus*), quintonil (*Amaranthus hybridus*).

Crucíferas: rabanillo (*Raphanus raphanistrum*), mostaza silvestre (*Sinapis arvensis*), bolsa de pastor (*Capsella
 50 bursa-pastoris*).

Leguminosas: sesbania (*Sesbania exaltata*), hediondilla (*Cassia obtusifolia*), mozote (*Desmodium tortuosum*), tre-
 bol blanco (*Trifolium repens*).

Malváceas: abutilón (*Abutilon theophrasti*), malva de caballo (*Sida spinosa*).

Violáceas: pensamiento silvestre (*Viola arvensis*), pensamiento salvaje (*Viola tricolor*).

Rubiáceas: amor de hortelano (*Galium aparine*).

Convolvuláceas: trompillo o campanilla (*Ipomoea hederacea*), dondiego de día (*Ipomoea purpurea*), dondiego de
 60 día de hoja entera (*Ipomoea hederacea* var *integriuscula*), dondiego de día punteado (*Ipomoea lacunosa*), correhuela
 menor (*Convolvulus arvensis*).

Labiáceas: ortiga roja (*Lamium purpureum*), ortiga muerta (*Lamium amplexicaule*).

Solanáceas: higuera del infierno (*Datura stramonium*), hierba mora (*Solanum nigrum*).

Escrofularáceas: verónica (*Veronica persica*), hiedrezuela terrestre (*Veronica hederifolia*).

ES 2 346 411 T3

Hierbas compuestas: cadillo común (*Xanthium pensylvanicum*), girasol silvestre (*Helianthus annuus*), manzanilla loca (*Matricaria perforata* o *inodora*), crisantemo (*Chrysanthemum segetum*), camomila (*Matricaria matricarioides*), ambrosía común (*Ambrosia artemisiifolia*), ambrosía gigante (*Ambrosia trifida*), humagón (*Erigeron canadensis*), artemisa del Japón (*Artemisia princeps*), solidago (*Solidago altissima*).

Boragináceas: no me olvides (*Myosotis arvensis*).

Aslepidáceas: lechetrezna (*Asclepias syriaca*).

Euforbiáceas: lechetrezna (*Euphorbia helioscopia*), hierba de la golondrina (*Euphorbia maculata*).

Gramíneas: cola de caballo (*Echinochloa crus-galli*), almorejo (*Setaria viridis*), cola de zorro (*Setaria faberi*), garranchuela (*Digitaria sanguinalis*), pata de gallina (*Eleusine indica*), pastito de invierno (*Poa annua*), cola de zorra (*Alopecurus myosuroides*), avena loca (*Avena fatua*), sorgo de Alepo (*Sorghum halepense*), grama (*Agropyron repens*), cebadilla anual (*Bromus tectorum*), bermuda híbrida (*Cynodone dactylon*), pasto colchón (*Panicum dichotomiflorum*), panizo texano (*Panicum texanum*), sorgo forrajero (*Sorghum vulgare*), pasto brachiaria (*Brachiaria platyphylla*).

Commelináceas: flor de Santa Lucía (*Commelina communis*).

Equisetáceas: cola de caballo (*Equisetum arvense*).

Ciperáceas: junquillo (*Cyperus iria*), cípero (*Cyperus rotundus*), juncia avellanda (*Cyperus esculentus*).

En la composición de la invención, la relación de mezclado del compuesto uracilo de la invención al compuesto heterocíclico de la invención puede variar dependiendo del tipo de malas hierbas objetivo, el lugar de aplicación, las condiciones de aplicación, y similares, y por lo general es una relación que presenta un efecto sinérgico, específicamente de 1:0,1 a 1:500, preferiblemente de 1:0,5 a 1:300, siendo sobre todo preferible de 1:1 a 1:300.

La composición de la invención puede contener otros ingredientes además del compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención, y normalmente se encuentra en forma de una formulación, como por ejemplo una emulsión, polvos humectables, una suspensión, un granulado y similares, que se puede obtener por mezclado del compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención, como ingredientes activos, junto con un vehículo sólido, un vehículo líquido y similares y, si es necesario, la adición de un agente tensioactivo, otros auxiliares de formulación y similares. Estas formulaciones contienen normalmente de 0,5 a 90% en peso, preferiblemente de 1 a 80% en peso en total del compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención.

En la formulación, entre los vehículos sólidos que se pueden utilizar se incluyen por ejemplo polvos y granulados finos, como por ejemplo arcillas (caolín, tierra de diatomeas, óxido de silicio hidratado sintético, arcilla de Fubasami, bentonita, arcilla ácida y similares), talco, otros minerales orgánicos (sericita, cuarzo, en polvo, azufre en polvo, carbono activado, carbonato cálcico y similares), fertilizantes químicos (sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, cloruro de amonio, urea y similares), etc. y entre los vehículos líquidos se incluyen por ejemplo agua, alcoholes (metanol, etanol y similares), cetonas (acetona, metil etil cetona, ciclohexanona y similares), hidrocarburos aromáticos (tolueno, xileno, etilbenceno, metil naftaleno, 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 ácidas (dimetilformamida, dimetilacetamida y similares), hidrocarburos halogenados (dicloroetano, tricloroetileno y similares), etc.

Entre los agentes tensioactivos se incluyen por ejemplo ésteres de sulfato de alquilo, sales de sulfonato de alquilo, sales de sulfonato de alquil arilo, éteres alquil arílicos y sus compuestos polioxietileno, éteres de polioxietilén glicol, ésteres de polialcohol hidroxílico, derivados de alcohol y similares.

Otros auxiliares de formulación incluyen por ejemplo agentes de pegajosidad, agentes disgregantes como caseína, gelatina, polisacáridos (almidón, goma arábiga, derivados de celulosa, ácido algínico y similares), derivados de lignina, bentonita, moléculas superiores solubles en agua sintéticas (polialcohol vinílico, polivinil pirrolidona, poliácido acrílico y similares) y similares, agentes estabilizantes como PAP (fosfato de isopropilo ácido), BHT (2,6-terc-butil-4-metilfenol), BHA 12/-3-terc-butil-4-metoxifenol), aceites vegetales, aceites minerales, ácidos grasos, ésteres de ácido graso y similares.

La composición de la invención también se puede obtener también formulando por separado el compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención como ingredientes activos con arreglo al proceso de formulación que se ha descrito, y mezclando después ambas formulaciones.

La composición de la invención se aplica como tal o, si es necesario, tras su dilución sobre las hojas y los tallos de las malas hierbas. A veces, se puede esperar una potenciación de la actividad herbicida cuando se utiliza la composición de la invención con otro herbicida. Por otra parte, se puede utilizar paralelamente junto con otro insecticida, fungicida, regulador del crecimiento de la planta, agente de reducción de la fitotoxicidad (control de seguridad) y similares.

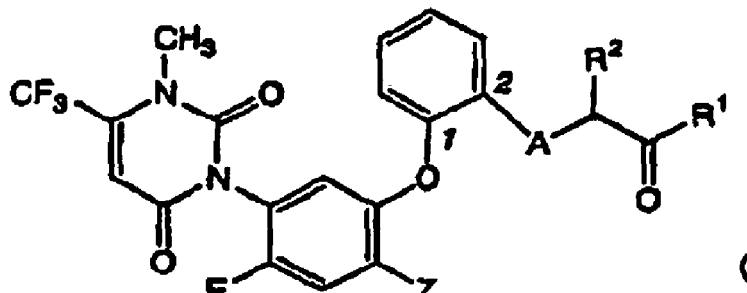
La cantidad de aplicación de la composición de la invención puede variar dependiendo de la relación de mezclado entre el compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención como ingredientes activos, las condiciones meteorológicas, las formas de formulación, el tiempo de aplicación, el método de aplicación, el lugar de aplicación, el tipo de mala hierba que se va a controlar, el tipo de cultivo que se va a proteger, y similares; la cantidad total del compuesto uracilo de la invención y del compuesto heterocíclico de la invención por hectárea es normalmente de 10 g a 2.000 g, preferiblemente de 20 g a 1.500 g. Se aplican emulsiones, polvos humectables, suspensiones y similares de la composición de la invención en una cantidad determinada previamente, normalmente diluida con entre 100 y 1.000 litros de agua por hectárea. La potenciación del efecto de las malas hierbas puede esperarse si se añade un adyuvante al diluyente acuoso.

El método de la invención se lleva a cabo normalmente aplicando una cantidad efectiva de la composición de la invención a las malas hierbas; también se puede llevar a cabo aplicando cantidades efectivas del compuesto uracilo de la invención y el compuesto heterocíclico de la invención independientemente, pero en la misma etapa con arreglo a la cantidad, la manera de uso y similares tal como se ha descrito.

A continuación, se describen algunos ejemplos del compuesto uracilo de la invención de manera específica.

Compuestos representados por la fórmula (I-a):

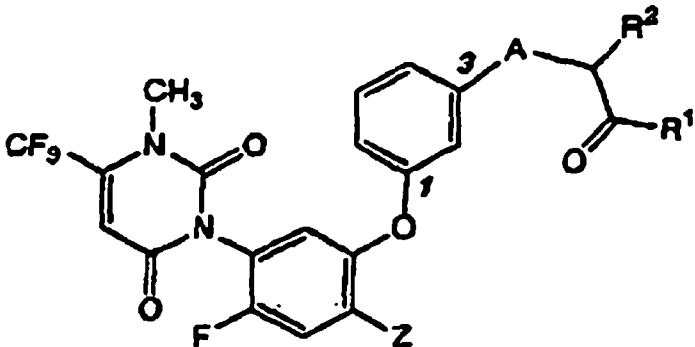
TABLA 1

 <p style="text-align: right;">(I - a)</p>				
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

ES 2 346 411 T3

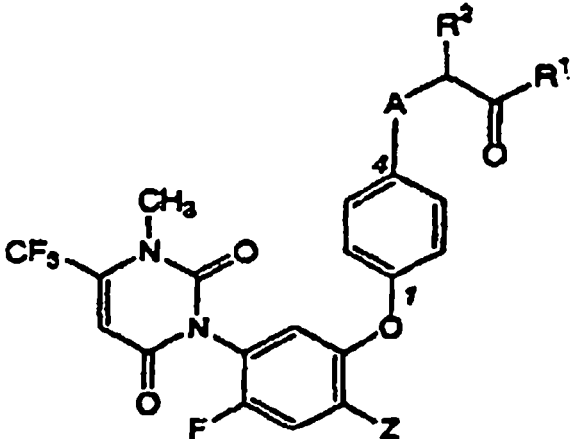
Compuestos representados por la fórmula (I-b):

TABLA 2

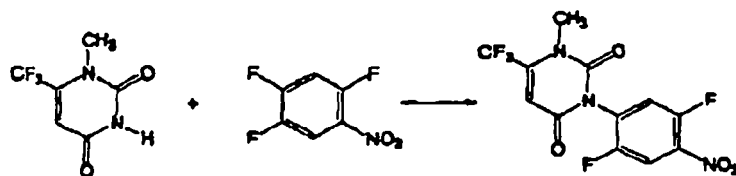
 <p style="text-align: right;">(I - b)</p>				
Compuesto N°	A	Z	R	R
B-1	O	Cl	H	OCH
B-2	O	Cl	CH	OCH
B3	O	CN	H	OCH
B4	O	CN	CH	OC H

Compuestos representados por la fórmula (I-c):

TABLA 3

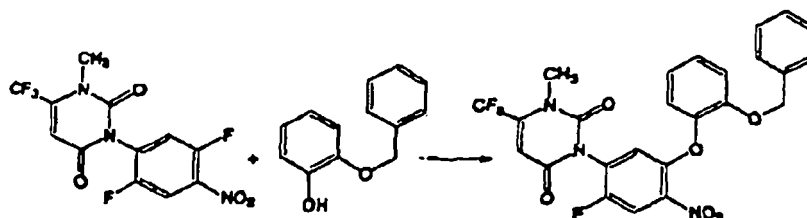
 <p style="text-align: right;">(I - c)</p>				
Compuesto N°	A	Z	R	R
C-1	O	Cl	H	OCH
C-2	O	Cl	CH	OCH
C-3	O	CN	H	OCH
C-4	O	CN	CH	OC H

Los compuestos uracilo de la invención se pueden producir por ejemplo con arreglo al proceso descrito en EP 1.106.607. Por ejemplo, el compuestos A-3 se puede producir a través de los siguientes procesos:



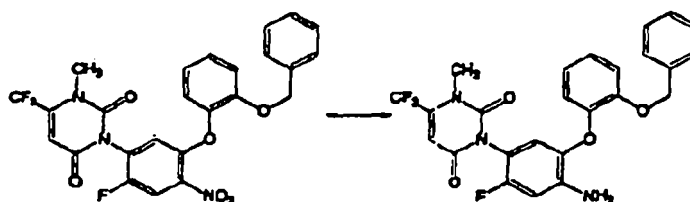
Se disolvieron en 10 ml de sulfóxido de dimetilo 1,77 g de 2,4,5-trifluoronitrobenzene y 1,94 g de 3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il. Después de añadir 1,52 g de carbonato potásico anhidro, a temperatura ambiente, se agitó la mezcla a 80°C durante 1 hora. Se enfrió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

p.f. 150°C.



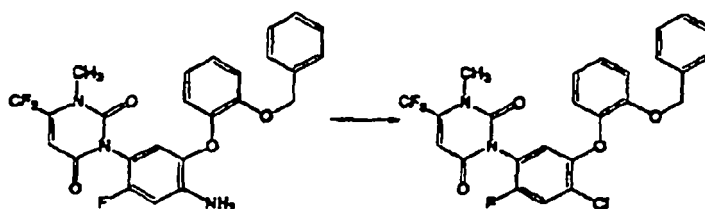
Se añadió gota a gota una mezcla de 4,05 g de 2-benciloxifenol y 9,5 ml de N,N-dimetilformamida a una mezcla de 0,80 g de hidruro sódico y 20 ml de N,N-dimetilformamida con enfriamiento con hielo y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Se añadió gota a gota una mezcla de 7,1 g de 2,5-difluoro-4-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-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 con hielo y se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica sucesivamente una vez con HCl 1N y una vez con solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar 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 (250 MHz), δ (ppm): 3,52 (q, 3H, J = 1,1 Hz), 5,01 (s, 2H), 6,31 (s, 1H), 6,81 (d, 1H, J = 6,0 Hz), 6,9-7,1 (m, 2H), 7,1-7,4 (m, 7H), 7,78 (d, 1H, J = 8,7 Hz).



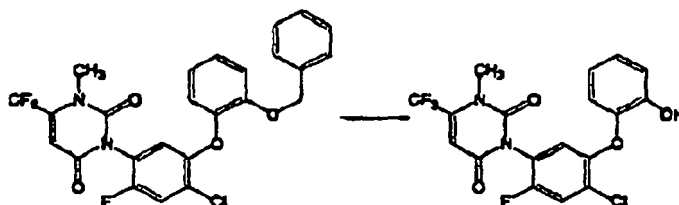
Se añadió gota a gota a una mezcla de 8,6 g de hierro en polvo, 27 ml de ácido acético y 2,7 ml de agua, una solución de 8,6 g de 2-(2-benciloxifenoxi)-5-fluoro-4-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]nitrobenzene en 23 ml de ácido acético al mismo tiempo que se mantenía la temperatura de la solución de reacción a 35°C o por debajo de 35°C. Una vez finalizada la adición, se continuó agitando durante 2 horas y después se filtró la solución de reacción a través de celite y se diluyó con acetato de etilo. Se neutralizó la mezcla con solución acuosa saturada de hidrogen carbonato sódico y se lavó la capa orgánica con solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo obtenido a cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar 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.

¹H-RMN (CDCl₃ (250 MHz), δ (ppm): 3,50 (q, 3H, J = 1,2 Hz), 5,06 (s, 2H), 6,29 (s, 1H), 6,57 (dd, 1H, J = 8,5, 1,6 Hz), 6,9-7,0 (m, 1H), 7,0-7,1 (m, 3H), 7,2-7,4 (m, 6H).



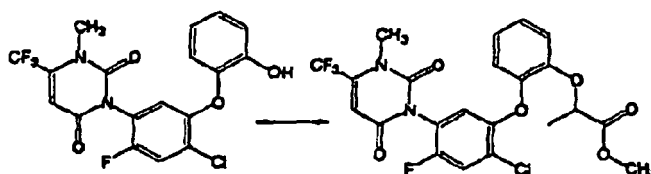
Se añadió gota a gota a una mezcla de 6,46 g de 2-(2-benciloxifenoxi)-5-fluoro-4-[3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1,2,3,6-tetrahidropirimidin-1-il]anilina, 2,45 g de cloruro de cobre (I), 5,04 g de cloruro de cobre (II) y 90 ml de acetonitrilo, 4,46 g de nitrito de isoamilo, a temperatura ambiente, 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 sódico, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo obtenido a cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar 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.

p.f. 50,8°C.



Se añadieron gota a gota 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 230 ml de acetato de etilo y 0,46 g de paladio sobre carbono al 10%, y se agitó la mezcla bajo una atmósfera de hidrógeno a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de reemplazar el sistema de reacción con nitrógeno, se filtró la solución de reacción sobre celite, y se concentró el filtrado para dar 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.

p.f. 55,4°C.



Se disolvieron en 6 ml de N,N-dimetilformamida 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 potásico anhidro, se añadieron 0,13 g de 2-bromopropionato de metilo a temperatura ambiente, con agitación, y después se agitó la mezcla a 80°C durante 3 horas. Después de enfriar la solución de reacción a temperatura ambiente, se vertió la solución de reacción en agua con hielo y se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se sometió el residuo a cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar 0,23 g de 2-[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].

¹H-RMN (CDCl₃ (250 MHz), δ (ppm): 1,47 (d, 3H, J = 6,8 Hz), 3,50 (q, 3H, J = 0,7 Hz), 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), (m, 1H).

A continuación, se exponen ejemplos de formulación. En los ejemplos de formulación y ejemplos de ensayo que se presentan a continuación, los compuestos representados por los miembros de compuesto son los compuestos de la tabla 1 a 3 y parte significa parte en peso.

ES 2 346 411 T3

Ejemplo de formulación 1

Se puede obtener cada uno de los polvos humectables pulverizando suficientemente y mezclando 15 partes del 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, 75 partes del Flumioxazina, 3 partes de linginsulfonato cálcico, 2 partes de lauril sulfato sódico, y 10 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 2

Se obtiene cada uno de los polvos humectables pulverizando suficientemente y mezclando 0,8 partes del 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 ó C-4, 80 partes de Flumioxazina, 3 partes de ligninsulfonato cálcico, 2 partes de lauril sulfonato sódico y 14,2 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 3

Se obtiene cada uno de los polvos humectables pulverizando suficientemente y mezclando 20 partes del 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 ó C-4, 20 partes de Flumioxazina, 3 partes de ligninsulfonato cálcico, 2 partes de lauril sulfato sódico y 55 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 4

Se obtiene cada uno de los polvos humectables pulverizando suficientemente y mezclando 8 partes del 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 ó C-4, 80 partes de Sulfentrazona, 3 partes de ligninsulfonato cálcico, 2 partes de lauril sulfato sódico y 7 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 5

Se obtiene cada uno de los polvos humectables pulverizando suficientemente y mezclando 0,4 partes del 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 ó C-4, 80 partes de Sulfentrazona, 3 partes de ligninsulfonato cálcico, 2 partes de lauril sulfato sódico y 14,6 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 6

Se obtiene cada uno de los polvos humectables pulverizando suficientemente y mezclando 10 partes del 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 ó C-4, 20 partes de Sulfentrazona, 3 partes de ligninsulfonato cálcico, 2 partes de lauril sulfato sódico y 14,6 partes de óxido de silicio hidratado sintético.

Ejemplo de formulación 7

Se obtiene cada una de las suspensiones triturando en húmedo 8 partes del 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 ó C-4, 40 partes de Flumioxazina, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitano, 3 partes de CMC (carboximetil celulosa), y 46 partes de agua; y se tritura en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micrómetros o menos.

Ejemplo de formulación 8

Se obtiene cada una de las suspensiones triturando en húmedo 0,4 partes del 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 ó C-4, 40 partes de Flumioxazina, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitano, 3 partes de CMC (carboximetil celulosa), y 46 partes de agua; y se tritura en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micrómetros o menos.

Ejemplo de formulación 9

Se obtiene cada una de las suspensiones triturando en húmedo 5 partes del 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 ó C-4, 5 partes de Flumioxazina, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitano, 3 partes de CMC (carboximetil celulosa), y 84 partes de agua; y se tritura en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micrómetros o menos.

ES 2 346 411 T3

Ejemplo de formulación 10

Se obtiene cada una de las suspensiones triturando en húmedo 4 partes del 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 ó C-4, 40 partes de Glufosinato-Amonio, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitano, 3 partes de CMC (carboximetil celulosa), y 50 partes de agua; y se tritura en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micrómetros o menos.

Ejemplo de formulación 11

Se obtiene cada una de las suspensiones triturando en húmedo 0,2 partes del 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 ó C-4, 40 partes de Sulfentrazona, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitano, 3 partes de CMC (carboximetil celulosa), y 53,8 partes de agua; y se tritura en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micrómetros o menos.

Ejemplo de formulación 12

Se obtiene cada una de las suspensiones triturando en húmedo 5 partes del 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 ó C-4, 10 partes de Sulfentrazona, 3 partes de monooleato de polioxietilensorbitano, 3 partes de CMC (carboximetil celulosa), y 79 partes de agua; y se tritura en húmedo hasta que el tamaño de partícula es de 5 micrómetros o menos.

A continuación, se muestran ejemplos de ensayo:

Criterios de evaluación

La evaluación de la actividad herbicida se divide en 11 niveles y se presenta como 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, y 10, tomándose como nivel "0" cuando no se observa ninguna diferencia o prácticamente ninguna diferencia entre la conducta de crecimiento de una mala hierba de ensayo en el momento de la observación y la de las malas hierbas sin tratar, y tomándose como nivel "10" cuando se secó completamente una mala hierba o se inhibió por completo su crecimiento. La evaluación de la fitotoxicidad contra un cultivo se indicó con "no" cuando no se observó prácticamente ninguna 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

Se llenó un tiesto de plástico de 11 cm de diámetro y 8 cm de profundidad con tierra de campo. Se sembró una semilla de pasto brachiaria y se dejó crecer en un invernadero durante 28 días.

Se preparó una emulsión del compuesto A-1 mezclando suficientemente 5 partes del compuesto A-1, 6 partes de Sopol 3005X (agente tensioactivo producido por Toho Chemical) y 89 partes de xileno.

Se diluyeron cada uno de los siguientes:

uso simple de una emulsión del compuesto A-1,

uso simple de una formulación de Flumioxazina (nombre comercial: Pledge, producido por Sumitomo Chemical, que contenía un 50% de Flumioxazina),

uso simple de una formulación de Sulfentrazona (nombres comerciales Authority, producido por Du Pont, que contenía un 75% de Sulfentrazona),

una composición mixta de una emulsión del compuesto A-1 y una formulación de Flumioxazina; y

una composición mixta de una emulsión del compuesto A-1 y una solución de Sulfentrazona

con agua que contenía un 1% de Agri-dex (producido por Helena). Se rociaron uniformemente las correspondientes diluciones desde la parte superior sobre las hojas de pasto brachiaria cultivada tal como se ha descrito, con un pequeño aspersor de manera que las cantidades de los ingredientes activos fueran las cantidades que se muestran en la tabla 4. Inmediatamente después del tratamiento con los compuestos de ensayo, se sembraron semillas de soja.

Después del tratamiento, se dejaron crecer en un invernadero durante 5 días y se evaluó el efecto contra las malas hierbas. Por otra parte, transcurridos 14 días del tratamiento, se evaluó la fitotoxicidad para la soja. En la tabla 4 se muestran los resultados.

ES 2 346 411 T3

TABLA 4

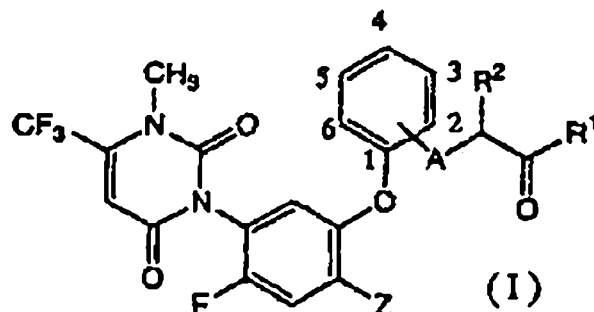
Compuesto de ensayo	Cantidad de ingrediente activo (g/h)	Efecto herbicida	Fitotoxicidad
		pasto brachiaria	Soja
Compuesto A-1	5	2	no
Compuesto A-1	20	4	no
Flumioxazina	100	1	no
Flumioxazina	600	3	no
Sulfentrazona	200	1	no
Sulfentrazona	1200	3	no
Compuesto A-1 + Flumioxazina	20 + 100	9	no
Compuesto A-1+ Flumioxazina	5 + 600	7	no
Compuesto A-1 + Sulfentrazona	20 + 200	9	no
Compuesto A-1 + Sulfentrazona	5 + 1200	7	no

Aplicación industrial

De acuerdo con la presente invención, se pueden controlar de manera efectiva las malas hierbas con una baja dosis. En particular, se pueden controlar de manera selectiva las malas hierbas en un huerto y un campo de soja.

REIVINDICACIONES

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

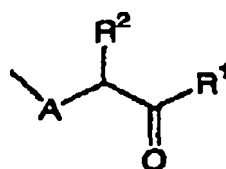


en el que Z representa un átomo de halógeno o ciano; A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o NH; R¹ representa hidroxilo, alcoxi de C1-C7, alqueniloxi de C3-C7, alquililoxi de C3-C7, cicloalcoxi de C5-C7, {carbonil(alcoxi de C1-C7)} alcoxi C1-C3, (alquilamino C1-C7)oxi, {di(alquil C1-C7)amino}oxi, (alquilidenamino C3-C7)oxi, alquilamino de C1-C7, di(alquil(C1-C7)amino, alquencilamino de C3-C7, alquilamino de C3-C7, cicloalquilamino de 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 heterocíclicos, que inhiben protoporfirinogeno oxidasa seleccionados del grupo que consiste en N-(7-fluoro-3,4-dihidro-3-oxo-4-prop-2-inil-2H-1,4-benzoxazin-6-il)ciclohex-1-eno-1,2-dicarboxamida y N-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanosulfonamida, siendo la relación de mezclado del compuesto uracilo representado por la fórmula (I) al compuesto(s) heterocíclico(s) de 1:0,1 a 1:500.

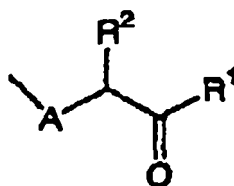
2. La composición herbicida según la reivindicación 1, siendo A, en el compuesto uracilo representado por la fórmula (I), un átomo de oxígeno y R¹ un alcoxi de C1-C7.

3. La composición herbicida según la reivindicación 1, en la que, en el compuesto uracilo representado por la fórmula (I), el sustituyente representado por la siguiente fórmula:



teniendo R¹, R² y A los mismos significados que se han indicado, está unido en la posición 2- tal como se define en la fórmula (I).

4. La composición herbicida según la reivindicación 1, en la que, en el compuesto uracilo representado por la fórmula (I), el sustituyente representado por la siguiente fórmula;



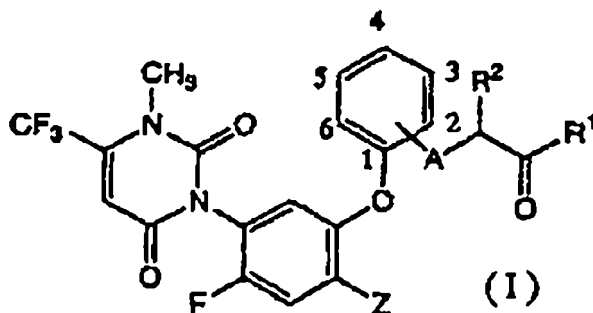
en la que R¹, R² y A tienen los mismos significados que se han indicado, está unido en la posición 3 o en la posición 4- tal como se define en la fórmula (I).

5. La composición herbicida según la reivindicación 1, en la que Z en el compuesto uracilo representado por la fórmula (I), es un átomo de halógeno y R² es un átomo de hidrógeno.

6. La composición herbicida según la reivindicación 1, en la que en el compuesto uracilo representado por la fórmula (I), Z es ciano.

7. La composición herbicida según la reivindicación 1, en la que la relación de mezclado del compuesto uracilo representado por la fórmula (I) y los compuestos heterocíclicos seleccionados del grupo que consiste en N-(7-fluoro-3,4-dihidro-3-oxo-4-prop-2-inil-2H-1,4-benzoxazin-6-il)-ciclohex-1-eno-1,2-dicarboxamida y N-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanosulfonamida es de 1:1 a 1:500 en relación en peso.

8. Un método para controlar malas hierbas que comprende la aplicación de cantidades efectivas de un compuesto uracilo representado por la siguiente fórmula (I):



en el que Z representa un átomo de halógeno o ciano; A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o NH; R¹ representa hidroxilo, alcoxi de C1-C7, alqueniloxi de C3-C7, alquililoxi de C3-C7, cicloalcoxi de C5-C7, {carbonil(alcoxi de C1-C7)} alcoxi C1-C3, (alquilamino C1-C7)oxi, {di(alquil C1-C7)amino}oxi, (alquilidenamino C3-C7)oxi, alquilamino de C1-C7, di(alquil(C1-C7)amino, alquenilamino de C3-C7, alquilamino de C3-C7, cicloalquilamino de C5-C7, {alcoxi(C1-C7)carbonil}alquilamino C1-C3 o (alcoxi (C1-C7)amino, y R² representa un átomo de hidrógeno o metilo,

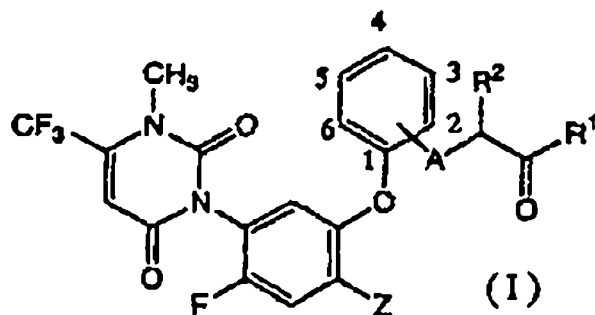
y uno o más compuestos heterocíclicos, que inhiben protoporfirinogeno oxidasa seleccionados del grupo que consiste en N-(7-fluoro-3,4-dihidro-3-oxo-4-prop-2-inil-2H-1,4-benzoxazin-6-il)ciclohex-1-eno-1,2-dicarboxamida y N-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanosulfonamida, siendo la relación de mezclado del compuesto uracilo representado por la fórmula (I) al compuesto(s) heterocíclico(s) de 1:0,1 a 1:500.

9. El método para controlar las malas hierbas con arreglo a la reivindicación 8, siendo las malas hierbas, malas hierbas en un huerto.

10. El método para controlar malas hierbas según la reivindicación 8, siendo las malas hierbas, las malas hierbas de un campo de soja.

11. El método para controlar malas hierbas según la reivindicación 8, siendo las malas hierbas, las malas hierbas de una tierra que no es de cultivo.

12. El uso de una composición que comprende el compuesto uracilo representado por la siguiente fórmula (I):



en el que Z representa un átomo de halógeno o ciano; A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o NH; R¹ representa hidroxilo, alcoxi de C1-C7, alqueniloxi de C3-C7, alquililoxi de C3-C7, cicloalcoxi de C5-C7, {carbonil(alcoxi de C1-C7)} alcoxi C1-C3, (alquilamino C1-C7)oxi, {di(alquil C1-C7)amino}oxi, (alquilidenamino C3-C7)oxi, alquilamino de C1-C7, di(alquil(C1-C7)amino, alquenilamino de C3-C7, alquilamino de C3-C7, cicloal-

ES 2 346 411 T3

quilamino de 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 heterocíclicos, que inhiben protoporfirinogeno oxidasa seleccionados del grupo que consiste en N-(7-fluoro-3,4-dihidro-3-oxo-4-prop-2-inil-2H-1,4-benzoxazin-6-il)ciclohex-1-eno-1,2-dicarboxamida y N-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanosulfonamida, siendo la relación de mezclado del compuesto uracilo representado por la fórmula (I) al compuesto(s) heterocíclico(s) de 1:0,1 a 1:500.

13. El uso según la reivindicación 12, siendo el herbicida un herbicida para un huerto.

14. El uso según la reivindicación 12, siendo el herbicida un herbicida para un campo de soja.

15. el uso según la reivindicación 12, siendo el herbicida un herbicida para una tierra que no es de cultivo.