



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 740**

51 Int. Cl.:

A01N 43/54 (2006.01)

C07D 239/52 (2006.01)

A01N 43/60 (2006.01)

C07D 251/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05716235 .6**

86 Fecha de presentación : **19.03.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1750510**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54 Título: **Derivados de difluorometanosulfonil anilidas útiles como herbicidas.**

30 Prioridad: **01.04.2004 JP 2004-109197**
22.07.2004 JP 2004-214777
08.12.2004 JP 2004-355616

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2008

73 Titular/es: **Bayer CropScience AG.**
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es: **Araki, Koichi;**
Kudo, Sachio;
Sato, Yoshitaka;
Endo, Keiji;
Shirakura, Shinichi y
Nakamura, Shin

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

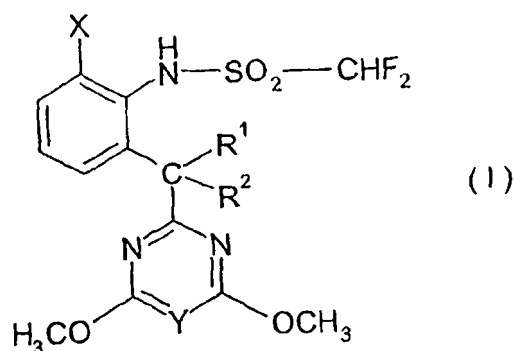
Derivados de difluorometanosulfonil anilidas útiles como herbicidas.

El presente invento se refiere a nuevos derivados de difluorometanosulfonamidas, a un procedimiento para su preparación y a su uso como herbicidas.

Ya se ha conocido que ciertos derivados de sulfonamidas muestran una acción como herbicidas (véanse, por ejemplo, los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 93/09099, WO 96/41799, de patente japonesa 11060562 y de patente europea EP 1101760).

Para desarrollar un herbicida, el problema de reprimir malezas que expresan una resistencia contra los herbicidas existentes, por ejemplo, malezas resistentes a SU (= malezas resistentes a sulfonilureas) ha sido considerado recientemente como uno de los importantes objetivos. Se ha solicitado el desarrollo de un herbicida, que pueda reprimir estas malezas resistentes y otras malezas anuales y perennes, al mismo tiempo, con un único ingrediente.

De acuerdo con el invento se han encontrado los siguientes compuestos de fórmula (I)



en la que

X representa halógeno,

Y representa CH ó N,

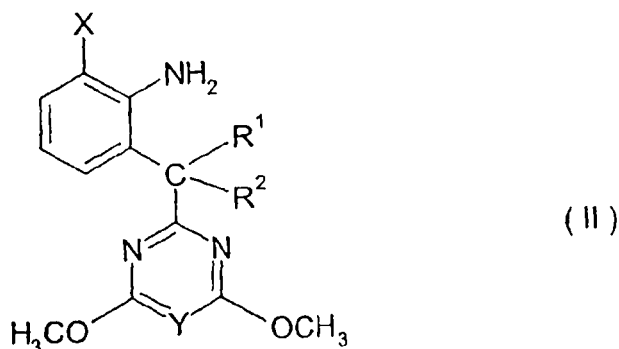
R¹ representa hidrógeno, y

R² representa hidrógeno o hidroxilo, o

R¹ y R², en común con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar C=O.

Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con el invento, se pueden obtener por un procedimiento en el que

a) compuestos de la fórmula (II)



en la que

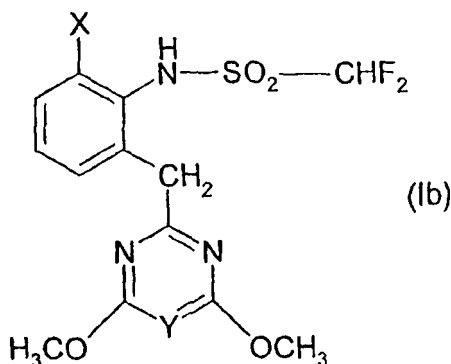
X, Y, R¹ y R² tienen las mismas definiciones que antes se han mencionado,

ES 2 288 740 T3

se hacen reaccionar con cloruro de difluorometanosulfonilo, en la presencia de disolventes inertes, y, si fuese apropiado, en la presencia de un agente fijador de ácidos, o

b) en el caso de que R^1 y R^2 , en común con el átomo de carbono al que están unidos, formen $C=O$;

compuestos de la fórmula (Ib)



en la que

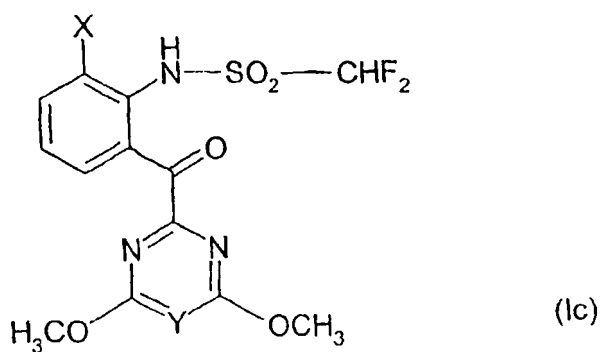
X e Y tienen las mismas definiciones que antes se han mencionado,

se hacen reaccionar con un agente oxidante en la presencia de disolventes inertes, y, si fuese apropiado, en la presencia de un catalizador ácido,

o

c) en el caso de que R^1 represente hidrógeno y R^2 represente hidroxilo,

compuestos de la fórmula (Ic)



en la que

X e Y tienen las mismas definiciones que antes se han mencionado,

se hacen reaccionar con un compuesto complejo con un hidruro de metal alcalino o con un complejo con un borano, en la presencia de disolventes inertes.

Los derivados de difluorometanosulfonamidas de la fórmula (I) de acuerdo con el presente invento, muestran fuertes actividades herbicidas.

Aunque los derivados de difluorometanosulfonamidas de la fórmula (I) están incluidos conceptualmente en los compuestos de la fórmula general que se describe en el documento WO 96/41799, los compuestos de la fórmula (I) son nuevos compuestos, que no se divulgan específicamente en dicha cita de referencia. Asimismo, los compuestos de la fórmula (I) muestran inesperadamente una acción herbicida extremadamente fuerte, en comparación con la de compuestos conocidos que tienen una estructura similar, descritos específicamente en el documento WO 96/41799. Ellos muestran una acción herbicida notablemente excelente, en particular contra malezas en campos de arroz, y al mismo tiempo muestran un excelente efecto herbicida contra malezas resistentes a sulfonilureas, lo que constituye un efecto biológico que no se describe en el documento WO 96/41799.

ES 2 288 740 T3

Los derivados de difluorometanosulfonamidas de la fórmula (I), de acuerdo con el presente invento, son, por lo tanto, útiles particularmente como herbicidas para campos de arroz.

En la presente memoria descriptiva, "halógeno" representa flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente representa flúor o cloro.

En los compuestos de la fórmula (I) antes mencionada, preferiblemente,

X representa flúor o cloro,

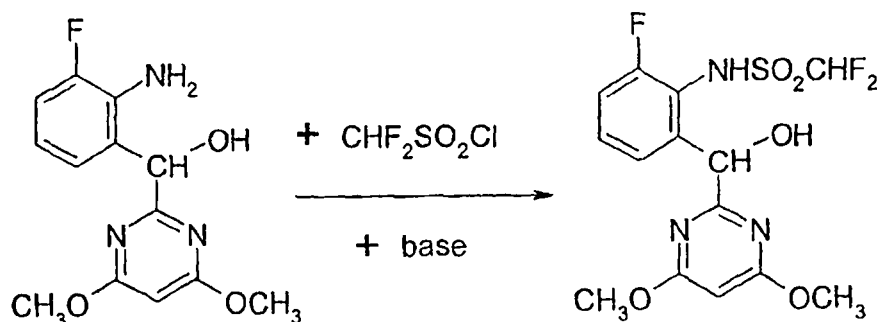
Y representa CH ó N,

R¹ representa hidrógeno, y

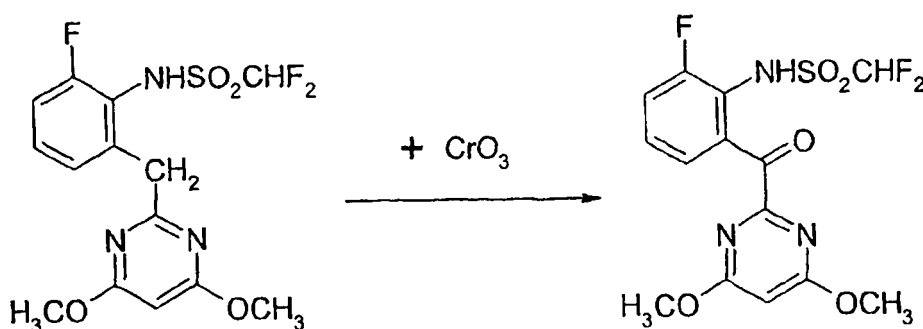
R² representa hidrógeno o hidroxilo, o

R¹ y R², en común con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar C=O.

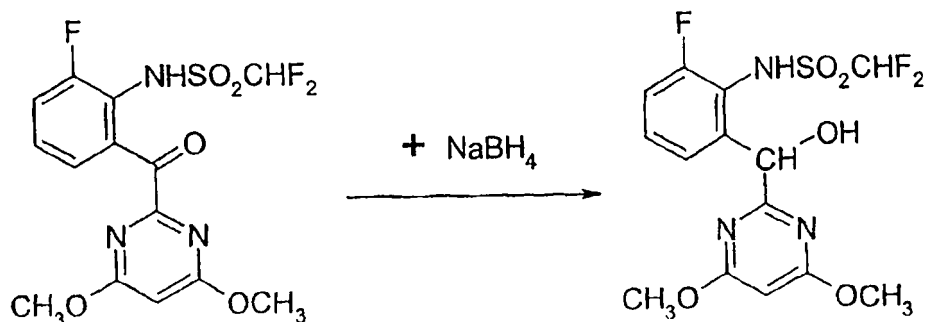
El procedimiento de preparación (a), antes mencionado, se puede ilustrar por el siguiente esquema de reacción, en el caso de que, por ejemplo, se usen como materiales de partida la 2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-hidroximetil]-anilina y el cloruro de difluorometanosulfonilo.



El procedimiento de preparación (b), antes mencionado, se puede ilustrar por el siguiente esquema de reacción, en el caso de que, por ejemplo, se use como material de partida la 2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-N-difluorometanosulfonil]anilina y se use como agente oxidante el óxido de cromo (VI).



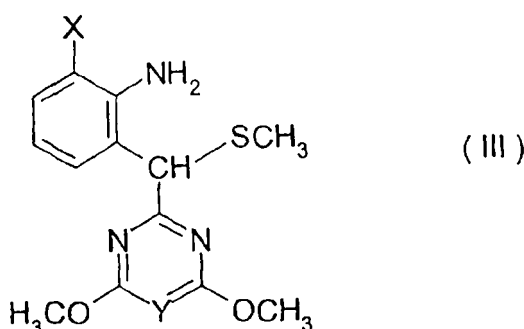
El procedimiento de preparación (c), antes mencionado, se puede ilustrar por el siguiente esquema de reacción, en el caso de que, por ejemplo, se use como material de partida la 2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-carbonil]-N-difluorometanosulfonil]anilina y se use el borohidruro de sodio como compuesto complejo con un hidruro de metal alcalino.



Los compuestos, en el caso de que R^1 y R^2 , en común con el átomo de carbono al que están unidos, formen $\text{C}=\text{O}$ en los compuestos de la fórmula (II) que se usan como materiales de partida en el procedimiento de preparación (a) antes mencionado, incluyen los compuestos conocidos, descritos en el documento WO 96/41799 y se pueden preparar con facilidad, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en dicha cita de referencia.

Además, los compuestos, en el caso de que R^1 represente hidrógeno y R^2 represente hidroxilo en los compuestos de la fórmula (II) antes mencionada, incluyen compuestos conocidos descritos en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección del público N° 60562/1999 y se pueden preparar con facilidad, por ejemplo, haciendo reaccionar los compuestos, en el caso de que R^1 y R^2 , en común con el átomo de carbono al que están unidos, formen $\text{C}=\text{O}$ en la fórmula (II) antes mencionada, con un compuesto complejo con un hidruro metálico, por ejemplo, borohidruro de sodio, aluminio hidruro de litio, etc. de acuerdo con el procedimiento descrito en la misma cita de referencia.

Los compuestos, en el caso de que ambos R^1 y R^2 representen hidrógeno en los compuestos de la fórmula (II) antes mencionada, incluyen compuestos conocidos que se describen en el documento WO 96/41792, y se pueden preparar con facilidad, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que

X e Y tienen las mismas definiciones que antes se han mencionado,

con un agente reductor, por ejemplo borohidruro de sodio, en la presencia de cloruro de níquel (II), o haciendo reaccionar con níquel Raney de acuerdo con el procedimiento descrito en la misma bibliografía.

Los compuestos de la fórmula (III) antes mencionada incluyen los compuestos conocidos descritos en las citas de referencia de patentes antes mencionadas y se pueden preparar con facilidad, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en la misma bibliografía.

Como ejemplos específicos de los compuestos de la fórmula (II), usados como materiales de partida en el procedimiento de preparación (a) antes mencionado, se pueden mencionar los siguientes:

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]anilina,

2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]anilina,

2-bromo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]anilina,

2-yodo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]anilina,

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)hidroximetil]anilina,

ES 2 288 740 T3

2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)hidroximetil]anilina,

2-bromo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)hidroximetil]anilina,

5 2-yodo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)hidroximetil]anilina,

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]anilina,

2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]anilina,

10

2-bromo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]anilina,

2-yodo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]anilina,

15

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)metil]anilina,

2-cloro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)metil]anilina,

2-bromo-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)metil]anilina,

20

2-yodo-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)metil]anilina,

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)hidroximetil]anilina,

25

2-cloro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)hidroximetil]anilina,

2-bromo-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)hidroximetil]anilina,

2-yodo-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)hidroximetil]anilina,

30

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)carbonil]anilina,

2-cloro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)carbonil]anilina,

35

2-bromo-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)carbonil]anilina,

2-yodo-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)carbonil]anilina, etc.

40 Los compuestos de la fórmula (Ib), usados como materiales de partida en el procedimiento de preparación (b) antes mencionado, corresponden a una parte de los compuestos de la fórmula (I) del presente invento, que se pueden preparar por el procedimiento de preparación (a) antes mencionado, y como sus ejemplos específicos se pueden mencionar los siguientes:

45 2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]-N-difluorometanosulfonanilida,

2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]-N-difluorometanosulfonanilida,

2-bromo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]-N-difluorometanosulfonanilida,

50

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)metil]-N-difluorometanosulfonanilida, etc.

55 Como agente oxidante, usado para la oxidación de los compuestos de la fórmula (Ib) antes mencionada y en el procedimiento de preparación (b) antes mencionado, se pueden mencionar, por ejemplo, óxido de cromo (VI), dióxido de manganeso, dióxido de selenio, dióxido de selenio, etc.

60 Los compuestos de la fórmula (Ic), usados como materiales de partida en el procedimiento de preparación (c) antes mencionado, corresponden a una parte de los compuestos de la fórmula (I) del presente invento, que se pueden preparar por los procedimientos de preparación (a) o (b) antes mencionados, y como sus ejemplos específicos se pueden mencionar los siguientes:

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]-N-difluorometanosulfonanilida,

65

2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]-N-difluorometanosulfonanilida,

2-bromo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]-N-difluorometanosulfonanilida,

2-yodo-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]-N-difluorometanosulfonanilida,

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)carbonil]-N-difluorometanosulfonanilida, etc.

Como compuestos complejos con hidruros de metales alcalinos, usados para la hidrogenación de los compuestos de la fórmula (Ic) en el procedimiento de preparación (c) antes mencionado, se pueden mencionar, por ejemplo, borohidruro de sodio, aluminio hidruro de litio, etc., y como compuesto complejo con un borano se pueden mencionar, por ejemplo, sulfuro de dimetilo borano, piridina-borano, etc.

La reacción del procedimiento de preparación (a), antes mencionado, se puede realizar en el seno de un apropiado diluyente. Como ejemplos del diluyente usado en este caso se pueden mencionar hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que opcionalmente pueden estar clorados), por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorobenceno, etc.; éteres, por ejemplo, dietil éter, metil etil éter, diisopropil éter, dibutil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetrahidrofurano (THF), di(etilen glicol) dimetil éter (DGM), etc.; cetonas, por ejemplo, acetona, metil etil cetona (MEK), metil isopropil cetona, metil isobutil cetona (MIBK), etc.; nitrilos, por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo, etc.; ésteres, por ejemplo acetato de etilo, acetato de amilo, etc.; bases, por ejemplo, piridina, etc.

El procedimiento de preparación (a) se puede realizar en la presencia de un agente fijador de ácidos. Como dicho agente fijador de ácidos se pueden mencionar, como base inorgánica, hidruros, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, etc., de metales alcalinos y metales alcalino-térreos, por ejemplo, hidruro de sodio, hidruro de litio, hidrógeno carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, etc.; amidos inorgánicos de metales alcalinos, por ejemplo, amido de litio, amido de sodio, amido de potasio, etc.; como base orgánica, aminas terciarias, dialquilamino-anilinas y piridinas, por ejemplo, trietilamina, 1,1,4,4-tetrametiletilendiamina (TMEDA), N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU), etc.

El procedimiento de preparación (a) se puede realizar en un intervalo sustancialmente amplio de temperaturas. Es preferible, sin embargo, realizarlo a las temperaturas situadas en el intervalo, en general, de aproximadamente -100 a aproximadamente 60°C, en particular de aproximadamente -80 a aproximadamente 40°C. Aunque dicha reacción se realiza, de manera deseable, bajo una presión normal, se puede realizar opcionalmente bajo una presión elevada o bajo una presión reducida.

Para realizar el procedimiento de preparación (a), el compuesto buscado se puede obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar de 1 a 5 moles de cloruro de difluorometano-sulfonilo con 1 mol del compuesto de la fórmula (II) en el seno de un diluyente, por ejemplo, diclorometano, en la presencia de 1 a 5 moles de piridina.

La reacción del procedimiento de preparación (b), antes mencionado, se puede realizar en el seno de un apropiado diluyente. Como ejemplos del diluyente usado en este caso se pueden mencionar agua; hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que opcionalmente pueden estar clorados), por ejemplo, hexano, ciclohexano, ligroína, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, etc.; éteres, por ejemplo, dietil éter, metil etil éter, diisopropil éter, dibutil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetrahidrofurano (THF), di(etilen glicol) dimetil éter (DGM), etc.; cetonas, por ejemplo, acetona, metil etil cetona (MEK), metil isopropil cetona, metil isobutil cetona (MIBK), etc.; nitrilos, por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo, acrilonitrilo, etc.; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de amilo, etc.; amidas de ácidos, por ejemplo, dimetil formamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, hexametil triamida de ácido fosfórico (HMPA), etc.; sulfonas y sulfóxidos, por ejemplo, dimetil sulfóxido (DMSO), sulfolano, etc.; bases, por ejemplo, piridina, etc.; ácidos, por ejemplo, ácido acético, etc..

El procedimiento de preparación (b) se puede realizar en la presencia de un catalizador ácido y como ejemplos de dicho catalizador ácido se pueden mencionar ácidos inorgánicos, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido bromhídrico, hidrógeno sulfito de sodio, etc.; ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido propiónico, ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, etc.

El procedimiento de preparación (b) se puede realizar en un intervalo sustancialmente amplio de temperaturas. Es preferible, sin embargo, realizarlo a las temperaturas situadas en el intervalo, en general, de aproximadamente -100 a aproximadamente 150°C, en particular de aproximadamente 20 a aproximadamente 120°C. Aunque dicha reacción se realiza deseablemente bajo una presión normal, se puede realizar opcionalmente bajo una presión elevada o bajo una presión reducida.

Para realizar el procedimiento de preparación (b), el compuesto buscado se puede obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar de 1 a 10 moles de óxido de cromo (VI) por 1 mol del compuesto de la fórmula (Ib) en el seno de un diluyente, por ejemplo, ácido acético.

La reacción del procedimiento de preparación (c) antes mencionado se puede realizar en el seno de un apropiado diluyente. Como ejemplos del diluyente usado en este caso, se pueden mencionar agua; hidrocarburos alifáticos,

alíclicos y aromáticos (que opcionalmente pueden estar clorados), por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorobenceno, etc.; éteres, por ejemplo, dietil éter, metil etil éter, diisopropil éter, dibutil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetrahidrofurano (THF), di(etilen glicol) dimetil éter (DGM), etc.; nitrilos, por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo, etc.; alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanol, etilen glicol, etc.; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de amilo, etc.; amidas de ácidos, por ejemplo, dimetil formamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, hexametil triamida de ácido fosfórico (HMPA), etc.; sulfonas y sulfóxidos, por ejemplo, dimetil sulfóxido (DMSO), sulfolano, etc.; bases, por ejemplo, piridina, etc.

El procedimiento de preparación (c) se puede realizar en un intervalo sustancialmente amplio de temperaturas. Es preferible, sin embargo, realizarlo a las temperaturas situadas en el intervalo, en general, de aproximadamente -100 a aproximadamente 60°C, en particular de aproximadamente -80 a aproximadamente 40°C. Aunque dicha reacción se realiza deseablemente bajo una presión normal, se puede realizar opcionalmente bajo una presión elevada o bajo una presión reducida.

Para realizar el procedimiento de preparación (c), el compuesto buscado se puede obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar de 0,25 a 2 moles de borohidruro de sodio con 1 mol del compuesto de la fórmula (III) en el seno de un diluyente, por ejemplo, metanol.

Se pueden tratar de acuerdo con el invento todas las plantas y partes de plantas. Se ha de entender que el término "plantas" significa en el presente contexto todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas e indeseadas o plantas cultivadas (incluyendo plantas cultivadas que aparecen en la naturaleza). Las plantas cultivadas pueden ser plantas que se pueden obtener por métodos convencionales de procreación y optimización de plantas o mediante métodos biotecnológicos y recombinantes o por combinaciones de estos métodos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las cultivares (variantes de cultivo) protegibles o no protegibles por derechos de cultivadores de plantas. Se ha de entender que el término "partes de plantas" significa todas las partes y todos los órganos de plantas por encima y por debajo del suelo tales como vástagos, hojas, flores y raíces, siendo ejemplos que se pueden mencionar hojas, agujas, tallos, peciolo, flores, cuerpos de frutas, frutas, semillas, raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de plantas incluyen también materiales cosechados y materiales de propagación vegetativos y generativos, por ejemplo, recortes, tubérculos, rizomas, pimpollos y semillas.

El tratamiento de acuerdo con el invento de las plantas y de las partes de plantas con los compuestos activos se lleva a cabo directamente o dejando que los compuestos actúen sobre sus alrededores, su entorno o su espacio de almacenamiento mediante los acostumbrados métodos de tratamiento, por ejemplo, por inmersión, proyección, evaporación, nebulización, diseminación, aplicación con brocha, y, en el caso de un material de propagación, en particular en el caso de semillas, también mediante aplicación de uno o más revestimientos.

Los compuestos activos de la fórmula (I) antes mencionada, de acuerdo con el invento, se pueden usar particularmente contra malezas en campos de arroz. Como ejemplos de las malezas en campos de arroz, que se pueden reprimir usando los compuestos activos, de acuerdo con el presente invento, se pueden mencionar los siguientes:

Plantas dicotiledóneas de los siguientes géneros: *Polygonum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Bidens*, *Dopatrium*, *Eclipta*, *Elatine*, *Gratiola*, *Lindernia*, *Ludwigia*, *Oenanthe*, *Ranunculus*, *Deinostema*, etc.

Plantas monocotiledóneas de los siguientes géneros: *Echinochloa*, *Panicum*, *Poa*, *Cyperus*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Alisma*, *Aneilema*, *Blyxa*, *Eriocaulon*, *Potamogeton*, etc.

Los compuestos activos de la fórmula (I) antes mencionada, de acuerdo con el presente invento, se pueden usar específicamente en relación, por ejemplo, con las siguientes malezas representativas en campos de arroz:

Nombre de planta en latín

Plantas dicotiledóneas:

Rotala indica Koehne

Lindernia procumbens Philcox

Lindernia dubia L. Penn.

Lindernia angustifolia

Ludwigia prostrata Roxburgh

Potamogeton distinctus A. Benn

Elatine triandra Schk

Oenanthe javanica

*Plantas monocotiledóneas:**Echinochloa oryzicola* Vasing5 *Eleocharis acicularis* L.*Eleocharis kuoroguwai* Ohwi*Cyperus difformis* L.10 *Cyperus serotinus* Rottboel*Scirpus juncooides* Roxburgh15 *Monochoria vaginalis* Presl*Sagittaria pygmaea* Miq*Alisma canaliculatum* A. Br. Et Bouche20 *Sagittaria trifolia**Monochoria korsakowii*

25 Además, los compuestos activos de la fórmula (I) antes mencionada, de acuerdo con el presente invento, se pueden usar efectivamente también contra, por ejemplo, las malezas antes mencionadas que muestran resistencia contra herbicidas del tipo de las sulfonilureas.

30 El uso de los compuestos activos de la fórmula (I) antes mencionada, de acuerdo con el presente invento, sin embargo, no está restringido al uso contra estas clases de malezas, sino que se puede aplicar de una manera similar contra otras clases de malezas en campos de arroz y otras malezas distintas de las malezas resistentes a herbicidas del tipo de las sulfonilureas.

35 Los compuestos activos, de acuerdo con el presente invento, se pueden formular como formas de formulación acostumbradas en la aplicación real. Como tales formas de formulación se pueden mencionar, por ejemplo, soluciones, polvos humectables, emulsiones, suspensiones, polvos, granulados dispersables en agua, tabletas, granulados, concentrados para suspo-emulsiones, microcápsulas en una sustancia polimérica, formulaciones jumbo, etc.

40 Estas formulaciones se pueden preparar por métodos conocidos de por sí, por ejemplo, mezclando los compuestos activos con agentes extendedores, a saber diluyentes o vehículos o sólidos, y opcionalmente con agentes activos superficialmente, a saber emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes formadores de espuma.

45 Como diluyentes o vehículos líquidos se pueden mencionar, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, tolueno, alquilnaftalenos, etc.), hidrocarburos aromáticos clorados o alifáticos clorados (por ejemplo, clorobencenos, cloruros de etileno, cloruro de metileno, etc.), hidrocarburos alifáticos [por ejemplo, ciclohexano, etc., o parafinas (por ejemplo, fracciones de aceites minerales, etc.)], alcoholes (por ejemplo, butanol, glicoles, etc.) y sus éteres, ésteres, etc., cetonas (por ejemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, etc.), disolventes fuertemente polares (por ejemplo, dimetil formamida, dimetil sulfóxido, etc.), agua, etc.. En el caso de que se use agua como agente extendedor, se pueden usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

50 Como diluyentes o vehículos sólidos se pueden mencionar, por ejemplo, minerales naturales triturados (por ejemplo, caolín, arcilla, talco, greda, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, etc.), minerales sintéticos triturados (por ejemplo, ácido silícico altamente dispersado, alúmina, silicatos, etc.), etc. Como soportes sólidos para granulados se pueden mencionar rocas machacadas y fraccionadas (por ejemplo, calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, etc.), granulados sintéticos de polvos finos inorgánicos y orgánicos, partículas de materiales orgánicos (por ejemplo, polvo de aserrín, cáscaras de nuez de coco, mazorcas de maíz, tallos de tabaco, etc.), etc.

60 Como agentes emulsionantes y/o formadores de espumas se pueden mencionar, por ejemplo, emulsionantes no iónicos y aniónicos [por ejemplo, poli(oxietilen) ésteres de ácidos grasos, poli(oxietilen) (ácido graso) alcohol éteres (por ejemplo, alquilaril poliglicol éteres, alquil-sulfonatos, alquil-sulfatos, aril-sulfonatos, etc.)], productos de hidrólisis de albúminas, etc.

Los dispersantes incluyen, por ejemplo, un líquido residual del procedimiento al sulfito de obtención de lignina, metil celulosa, etc.

65 Se pueden usar también agentes adhesivos en formulaciones (polvos, granulados, concentrados emulsionables). Como tales agentes adhesivos se pueden mencionar, por ejemplo, carboximetil celulosa, polímeros naturales y sintéticos (por ejemplo, goma arábica, un poli(alcohol vinílico), un poli(acetato de vinilo), etc.).

ES 2 288 740 T3

Se pueden usar también colorantes. Como dichos colorantes se pueden mencionar pigmentos inorgánicos (por ejemplo, óxidos de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia, etc.), colorantes orgánicos tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos o colorantes de metal - ftalocianinas, y además nutrientes trazas (oligoelementos), tales como sales de metales tales como hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno, zinc, etc.

Dichas formulaciones pueden contener los compuestos activos de la fórmula (I) en el intervalo, en general, de 0,01 a 95% en peso y de manera preferible de 0,1 a 90% en peso.

Los compuestos activos de la fórmula (I), de acuerdo con el presente invento, se pueden usar para la represión de malezas, tal como están o en sus formas de formulación. Asimismo los compuestos activos de la fórmula (I) se pueden usar también en combinación con herbicidas conocidos. Composiciones herbicidas mixtas con herbicidas conocidos se pueden preparar previamente en las formas de formulación finales, o se pueden preparar por mezcla en depósito cuando se usan. Como los herbicidas que se pueden usar como composiciones herbicidas mixtas en combinación con los compuestos de la fórmula (I) se pueden mencionar, por ejemplo, los siguientes herbicidas representados por nombres genéricos como ejemplos típicos:

herbicidas del tipo de acetamidas: por ejemplo, pretilacloro, butacloro, tenilcloro, alacloro, etc.;

herbicidas del tipo de amidas: por ejemplo, clomeprop, etobenzanida, etc.;

herbicidas del tipo de benzofuranos: por ejemplo, benfuresato, etc.;

herbicidas del tipo de indanodionas: por ejemplo, indanofán, etc.;

herbicidas del tipo de pirazoles: por ejemplo, pirazolato, benzofenap, pirazoxifeno, etc.;

herbicidas del tipo de oxazinonas: por ejemplo, oxaziclomefona, etc.;

herbicidas del tipo de sulfonilureas: por ejemplo, bensulfurón-metilo, azimsulfurón, imazosulfurón, pirazosulfurón-etilo, ciclosulfamurón, etoxisulfurón, halosulfurón-metilo, etc.;

herbicidas del tipo de tiocarbamatos: por ejemplo, tiobencarb, molinato, piributicarb, etc.;

herbicidas del tipo de triazinas: por ejemplo, dimetametrín, simetrín, etc.;

herbicidas del tipo de triazoles: por ejemplo, cafenstrole, etc.;

herbicidas del tipo de quinolinas: por ejemplo, quinclorac, etc.;

herbicidas del tipo de isoxazoles: por ejemplo, isoxaflutol, etc.;

herbicidas del tipo de ditiofosfatos: por ejemplo, anilofos, etc.;

herbicidas del tipo de oxiacetamidas: por ejemplo, mefenacet, flufenacet, etc.;

herbicidas del tipo de tetrazolinonas: por ejemplo, fentrazamida, etc.;

herbicidas del tipo de dicarboxiimidas: por ejemplo, pentoxazona, etc.;

herbicidas del tipo de oxadiazolonas: por ejemplo, oxadialgil, oxadiazona, etc.;

herbicidas del tipo de trionas: por ejemplo, sulcotriona, benzobiclon, etc.;

herbicidas del tipo de fenoxipropionatos: por ejemplo, cihalofop-butilo, etc.;

herbicidas del tipo de ácidos benzoicos: por ejemplo, piriminobac-metilo, bispiribac-sodio, etc.;

herbicidas del tipo de difenil éteres: por ejemplo, clometoxinilo, oxifluorfeno, etc.;

herbicidas del tipo de piridina dicarbotioatos: por ejemplo, ditiopir, etc.;

herbicidas del tipo de fenoxi: por ejemplo, MCPA, MCPB, etc.;

herbicidas del tipo de ureas: por ejemplo, dimron, cumilurón, etc.;

herbicidas del tipo de naftalenodionas: por ejemplo, quinoclamina, etc.;

herbicidas del tipo de isoxazolidinonas: por ejemplo, clomazona, etc.

Los compuestos activos antes mencionados son herbicidas conocidos, descritos en el "Pesticide Manual" (Manual de los plaguicidas) publicado en el 2000 por el British Crop Protect Council.

Además, cuando los compuestos activos de la fórmula (I), de acuerdo con el presente invento, se mezclan con antídotos, la fitotoxicidad es reducida mediante la mezcla y se proporciona un espectro más amplio de represión de malezas, y se puede ampliar la aplicación como herbicidas selectivos.

Como tales antídotos, se pueden mencionar, por ejemplo, los siguientes compuestos representados por nombres genéricos o códigos desarrollados:

AD-67, BAS-145138, benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciometrinil, 2,4-D, DKA-24, dicloromida, dimron, fenclo-rim, fenclorazol-etilo, flurazol, fluxofenim, flurazol, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, MG-191, anhídrido naftálico, oxavetrinil, PPG-1292, R-29148, etc.

Los antídotos antes mencionados se describen también en el "Pesticide Manual" publicado en el 2000 por el British Crop Protect Council.

Además, es posible mezclar adicionalmente los antídotos antes mencionados con una composición herbicida mixta que consiste en los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con el presente invento, y en uno de los herbicidas antes mencionados. Mediante la mezcla se reduce la fitotoxicidad y se proporciona un más amplio espectro de represión de malezas y se puede ampliar la aplicación como herbicidas selectivos.

Sorprendentemente, algunas de las composiciones herbicidas mixtas que consisten en un compuesto del presente invento y en un herbicida conocido y/o un antídoto, pueden mostrar efectos sinérgicos.

En el caso de usarse los compuestos activos de la fórmula (I), éstos se pueden usar directamente tal como están o se pueden usar en formas de formulación tales como soluciones prestas para el uso, concentrados emulsionables, tabletas, suspensiones, polvos, pastas o granulados, o se pueden usar en formas de uso preparadas por dilución adicional. Los compuestos activos del presente invento se pueden aplicar, por ejemplo, por medio de riego, proyección, atomización, aplicación de granulados, etc.

Los compuestos aditivos de la fórmula (I) se pueden usar en cualesquiera estadios antes y después de la germinación de las plantas. Se pueden mezclar también dentro de la tierra antes de la siembra.

La cantidad aplicada de los compuestos aditivos de la fórmula (I) se puede hacer variar en un intervalo sustancial. Es fundamentalmente diferente dependiendo de las propiedades y de los efectos que se deseen. En el caso de usarse como herbicidas, se pueden mencionar unas cantidades aplicadas situadas en el intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 4 kg, de manera preferible de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3 kg de compuesto activo por hectárea.

Como ya se ha mencionado anteriormente, es posible tratar todas las plantas y sus partes de acuerdo con el invento. En una realización preferida, se tratan especies de plantas silvestres y cultivares, o las obtenidas por cultivación biológica convencional, tal como cruce o fusión de protoplastos, y partes de las mismas. En una realización adicionalmente preferida, se tratan plantas y cultivares transgénicas obtenidas por ingeniería genética, si fuese apropiado en combinación con métodos convencionales (Organismos Modificados Genéticamente) y partes de las mismas. Los términos "partes" o "partes de plantas" o "partes en plantas" se han explicado anteriormente.

De manera preferida particularmente, plantas de las cultivares que se usan en cada caso, comercialmente disponibles o en uso se tratan de acuerdo con el invento. Se ha de entender que el término cultivares significa plantas que tienen ciertas propiedades ("rasgos") y que se han obtenido por cultivación convencional, por mutagénesis o por técnicas de ADN recombinante. Pueden ser variedades biotipos o genotipos.

Dependiendo de las especies o cultivares de plantas, de su situación y de sus condiciones de crecimiento (tierras, climas, período de vegetación, dieta), el tratamiento de acuerdo con el invento puede dar también como resultado efectos superiores a los aditivos ("sinérgicos"). Así, por ejemplo, son posibles unos regímenes de aplicación reducidos y/o una ampliación del espectro de actividades y/o un aumento en la actividad de las sustancias y de las composiciones que se pueden usar de acuerdo con el invento, también en combinación con otros compuestos activos agroquímicamente, un mejor crecimiento de las plantas, una tolerancia aumentada a temperaturas altas o bajas, una tolerancia aumentada a la sequía o al contenido de sales en el agua o en la tierra, un rendimiento de florecimiento aumentado, una cosecha más fácil, una maduración acelerada, unos rendimientos más altos de las cosechas, una mejor calidad y/o un valor nutritivo más alto de los productos cosechados, una mejor estabilidad en almacenamiento y/o una mejor elaborabilidad de los productos cosechados, que superan a los efectos que actualmente se podían esperar.

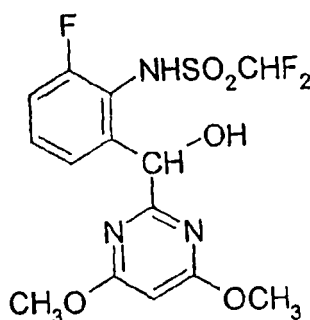
Las plantas o cultivares transgénicas (es decir las obtenidas por ingeniería genética) que son tratadas preferiblemente de acuerdo con el invento, incluyen todas las plantas que, en la modificación genética, han recibido un material genético que confiere propiedades ("rasgos") particularmente ventajosas a estas plantas. Ejemplos de tales propiedades son un mejor crecimiento de las plantas, una tolerancia aumentada a temperaturas altas o bajas, una tolerancia aumentada a la sequía o al contenido de sales en el agua o en la tierra, un rendimiento de florecimiento aumentado,

una cosecha más fácil, una maduración acelerada, unos rendimientos más altos de las cosechas, una mejor calidad y/o un valor nutritivo más alto de los productos cosechados, una mejor estabilidad en almacenamiento y/o una mejor elaborabilidad de los productos cosechados. Ejemplos adicionales y particularmente resaltados de estas propiedades son una mejor defensa de las plantas contra plagas animales y microbianas, tales como contra insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, y también una tolerancia aumentada de las plantas para ciertos compuestos activos como herbicidas. Ejemplos de plantas transgénicas que se pueden mencionar son las importantes plantas cultivadas, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patatas, algodón, colza oleaginosa y también plantas con frutas (con las frutas manzanas, peras, frutas cítricas y uvas), y se da una énfasis particular a maíz, soja, patatas, algodón y colza oleaginosa. Los rasgos que se resaltan son en particular una defensa aumentada de las plantas contra insectos por medio de toxinas formadas en las plantas, en particular las formadas en las plantas por el material genético procedente de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, por los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF y también combinaciones de ellos) (seguidamente mencionadas como "plantas Bt"). Rasgos, que también se resaltan particularmente, son la defensa aumentada de las plantas contra hongos, bacterias y virus por una resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexinas, genes elicitores (provocadores) y genes de resistencia, y proteínas y toxinas correspondientemente expresadas. Unos rasgos que se resaltan además particularmente, son la tolerancia aumentada de las plantas frente a ciertos compuestos activos como herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo, el gen "PAT"). Los genes que confieren los deseados rasgos en cuestión, pueden estar presentes también en combinación unos con otros en las plantas transgénicas. Ejemplos de "plantas Bt" que se pueden mencionar, son variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata que se venden bajo los nombres comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas, que se pueden mencionar, son variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se venden bajo los nombres comerciales Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza oleaginosa), IMI® (tolerancia a imidazolinonas) y STS® (tolerancia a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Plantas resistentes a los herbicidas (plantas cultivadas de una manera convencional para obtener tolerancia a herbicidas) que se pueden mencionar, incluyen las variedades vendidas bajo el nombre Clearfield® (por ejemplo maíz). Desde luego, estas manifestaciones se aplican también a cultivares que tienen estos rasgos genéticos, o que tienen unos rasgos genéticos que todavía se han de desarrollar, cuyas plantas serán desarrolladas y/o vendidas en el futuro.

Las plantas enumeradas se pueden tratar de acuerdo con el invento de una manera particularmente ventajosa con los compuestos de la fórmula (I) o con las mezclas de compuestos activos de acuerdo con el invento, en las que además de la represión efectiva de las malezas, se presentan los efectos sinérgicos antes mencionados con las plantas transgénicas o cultivares de plantas. Los intervalos preferidos antes señalados para los compuestos activos o sus mezclas se aplican también al tratamiento de estas plantas. Se da énfasis particular al tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas que se mencionan específicamente en el presente texto.

A continuación se mostrarán mediante los siguientes ejemplos otros ejemplos específicos adicionales de la preparación y aplicación de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con el presente invento. Sin embargo, el presente invento no deberá ser restringido sólo a éstos de ninguna de las maneras.

Ejemplo de Síntesis 1

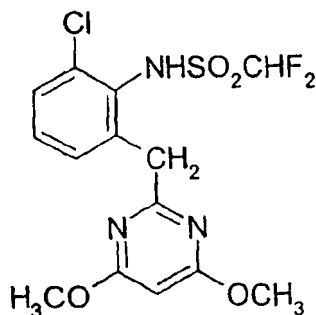


Se disolvieron 1,6 g (5,28 mmol) de 2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-hidroximetil]anilina en diclorometano (13 ml) y se añadieron a esto 0,91 g (11,46 mmol) de piridina. La solución se enfrió a -5°C y se añadió a esto una solución de 1,73 g (11,46 mmol) de cloruro de difluorometanosulfonilo en diclorometano (2 ml). La solución de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 4 días y después de la adición de agua, se extrajo tres veces con diclorometano. La capa orgánica se lavó con ácido clorhídrico 1 N y con agua. Después de haber secado, el diclorometano se separó por destilación bajo presión reducida y la sustancia oleosa obtenida se purificó por cromatografía en columna usando un disolvente mixto 1:3 de acetato de etilo y hexano como eluyente, para obtener 0,94 g de la 2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-hidroximetil]-N-difluorometanosulfonanilida buscada (rendimiento 42%) en forma de cristales de color amarillo pálido.

ES 2 288 740 T3

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 3,99 (6H, s), 4,97 (1H, d), 5,99 (1H, s), 6,13 (1H, d), 6,61 (1H, t), 7,07-7,13 (1H, m), 7,23-7,29 (1H, m), 7,51-7,53 (1H, m), 10,57 (1H, br).

Ejemplo de Síntesis 2



Se disolvieron 1,54 g (5,51 mmol) de 2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-metil]anilina en diclorometano (12 ml) y se añadieron a esto 0,87 g (11,01 mmol) de piridina. La solución se enfrió a -5°C y se añadió a esto una solución de 1,66 g (11,01 mmol) de cloruro de difluorometanosulfonilo en diclorometano (2 ml). La solución de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 4 días y después de la adición de agua, se extrajo tres veces con diclorometano. Después de que la capa orgánica hubo sido lavada con agua y secada, el diclorometano se separó por destilación bajo presión reducida y los 1,2 g de la 2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]-N-difluorometano-sulfonanilida buscada (rendimiento de 55%) se obtuvieron en forma de cristales blancos a partir de la sustancia oleosa obtenida, mediante cromatografía en columna usando un disolvente mixto 1 : 6 de acetato de etilo y hexano como eluyente.

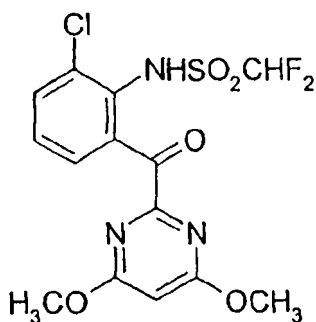
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 3,94 (6H, s), 4,30 (2H, s), 5,92 (1H, s), 6,74 (1H, t), 7,18-7,21 (1H, m), 7,33-7,38 (2H, m), 11,09 (1H, br).

El siguiente compuesto se obtuvo por el mismo procedimiento que el del Ejemplo de Síntesis 2 antes mencionado:

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)metil]-N-difluorometanosulfonanilida.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 4,05 (6H, s), 4,22 (2H, s), 6,56 (1H, t), 7,07-7,28 (3H, m), 10,16 (1H, s).

Ejemplo de Síntesis 3



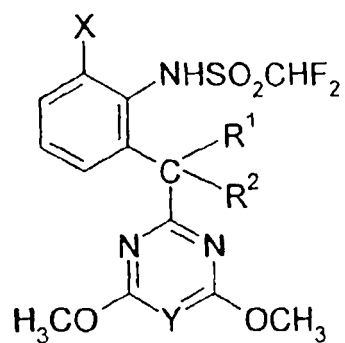
Se disolvieron 0,4 g (1,02 mmol) de 2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]-N-difluorometanosulfonanilida en ácido acético (6 ml) y se añadieron a esto 0,31 g (3,05 mmol) de óxido de cromo (VI). La solución se calentó a 30°C y se agitó durante 6 horas. Después de haber agitado durante 12 horas adicionales a la temperatura ambiente, la solución de reacción se diluyó con agua y se extrajo tres veces con dietil éter. La capa orgánica se lavó con agua. Después de haber secado, el dietil éter se separó por destilación bajo presión reducida y los 0,28 g de la 2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonyl]-N-difluorometanosulfonanilida buscada (rendimiento 67%), se obtuvieron en forma de cristales de color blanco a partir de la sustancia oleosa obtenida, mediante cromatografía en columna usando un disolvente mixto 1 : 3 de acetato de etilo y hexano como eluyente.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 3,93 (6H, s), 6,19 (1H, s), 6,34 (1H, t), 7,37-7,43 (1H, m), 7,63-7,69 (2H, m).

El siguiente compuesto se obtuvo por el mismo procedimiento que el del Ejemplo de Síntesis 3 antes mencionado:

2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxitriazin-2-il)carbonyl]-N-difluorometanosulfonanilida.

TABLA I

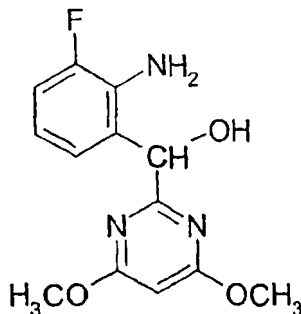


Compuesto N°	X	Y	R ¹	R ²
1	F	CH	H	OH
2	F	N	H	OH
3	Cl	CH	H	OH
4	Cl	N	H	OH
5	Br	CH	H	OH
6	Br	N	H	OH
7	I	CH	H	OH
8	I	N	H	OH
9	F	CH	H	H
10	F	N	H	H
11	Cl	CH	H	H
12	Cl	N	H	H
13	Br	CH	H	H
14	Br	N	H	H
15	I	CH	H	H
16	I	N	H	H
17	F	CH	C=O	
18	F	N	C=O	
19	Cl	CH	C=O	
20	Br	CH	C=O	
21	Br	N	C=O	
22	I	CH	C=O	
23	I	N	C=O	

TABLA 2

Compuesto Nº	Propiedades químicas y físicas (¹ H-NMR(300MHz, CDC ₃)δ)
1	3.99(6H,s), 4.97(1H,d), 5.99(1H,s), 6.13 (1H,d), 6.61(1H,t), 7.07-7.13(1H,m), 7.23-7.29(1H,m), 7.51-7.53(1H,m), 10.57(1H,br).
2	4.08(6H,s),6.10(1H,s),6.58(1H,t),7.13(1H,t),7.26-7.33(1H,m), 7.47(1H,d),9.60(1H,s).
3	3.99(6H,s),4.99(1H,br), 5.99(1H,s), 6.24 (1H,s), 6.76(1H,t), 7.27-7.30(1H,m), 7.39-7.42(1H,m), 7.64-7.67(1H,m), 10.62(1H,br).
9	3.97(6H,s), 4.26(2H,s), 5.94(1H,s), 6.59(1H,t),7.05-7.13(1H,m), 7.16-7.23(2H,m),11.14(1H,br).
10	4.05(6H,s), 4.22(2H,s), 6.56(1H,t), 7.07-7.28(3H,m), 10.16(1H,s).
11	3.94(6H, s), 4.30(2H, s), 5.92(1H,s), 6.74(1H,t), 7.18-7.21(1H,m), 7.33-7.38(2H,m), 11.09(1H,br).
12	4.02(6H,s) 4.34(2H,s) 6.68(1H,t) 7.22(1H) 7.32(1H) 7.41(1H) 9.98(1H,br).
17	3.97(6H,s),6.20(1H,s),6.51(1H,t),7.29-7.34(1H,m),7.39-7.46(1H,m), 7.55-7.58(1H,m),11.14(1H,br).
18	4.10(6H,s),6.48(1H,t),7.36(1H,m),7.45(1H,t),7.55(1H,d),9.08(1H,s),
19	3.93(6H,s),6.19(1H,s),6.34(1H,t),7.37-7.43(1H,m),7.63-7.69(2H,m).

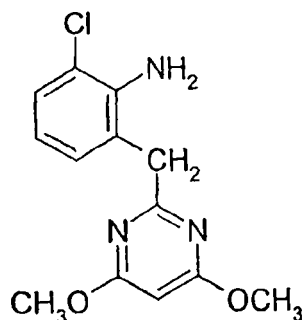
Ejemplo de Referencia 1



Se disolvieron 2,68 g (9,67 mmol) de 2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-carbonil]anilina en metanol (80 ml) y, después de haber enfriado a 5°C, se añadieron a esto mientras que se agitaba 0,73 g (19,33 mmol) de borohidruro de sodio. Luego, la solución se agitó a la temperatura ambiente durante 2 horas. La solución de reacción se separó por destilación bajo presión reducida y los cristales obtenidos se disolvieron en agua y en diclorometano. La capa orgánica se separó y la capa de agua se extrajo adicionalmente tres veces con diclorometano. Después de que la capa orgánica hubo sido lavada con agua y secada, el diclorometano se separó por destilación bajo presión reducida para obtener 2,66 g (rendimiento 98%) de la 2-fluoro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)hidroximetil]anilina buscada, en forma de cristales de color blanco.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 3,94 (6H, s), 4,74 (3H, m), 5,84 (1H, d), 5,94 (1H, s), 6,66-6,73 (1H, m), 6,88-6,95 (1H, m), 7,13-7,15 (1H, m).

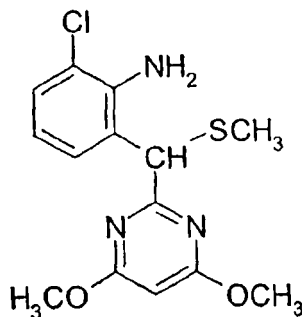
Ejemplo de Referencia 2



A 10 ml de una solución en metanol de 0,6 g (1,84 mmol) de 2-cloro-6-[1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-1-metil-tiometil]anilina y 0,88 g (3,68 mmol) de cloruro de níquel (II) hexahidrato, se les añadieron 0,28 g (7,37 mmol) de borohidruro de sodio a 0-10°C y la solución de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 2 horas. Después de que la solución de reacción hubo sido separada por destilación bajo presión reducida, se añadieron amoníaco acuoso y diclorometano, y el material insoluble se separó por filtración. La capa orgánica se separó y la capa de agua se extrajo adicionalmente tres veces con diclorometano. Después de que la capa orgánica hubo sido lavada con agua y secada, el diclorometano se separó por destilación bajo presión reducida y los cristales obtenidos se lavaron con n-hexano para obtener 0,48 g (rendimiento 93%) de la 2-cloro-6-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)metil]anilina buscada, en forma de cristales de color blanco.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 3,91 (6H, s), 4,01 (2H, s), 5,18 (2H, s), 5,81 (1H, s), 6,62-6,67 (1H, m), 7,14-7,17 (2H, m).

Ejemplo de Referencia 3

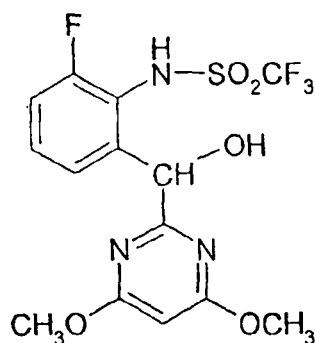


Se disolvieron 5,2 g (26,0 mmol) de 2-cloro-anilina en diclorometano (200 ml) y la solución se enfrió a -70°C. A la solución enfriada se le añadió gota a gota una solución en diclorometano (10 ml) de 2,82 g (26,0 mmol) de hipoclorito de terc.-butilo, y la solución se agitó a -70°C durante 10 minutos. A la solución de reacción obtenida se le añadió gota a gota una solución en diclorometano (20 ml) de 3,38 g (26,0 mmol) de 2-metiltiometil-4,6-dimetoxipirimidina, y la solución se agitó a -70°C durante 40 minutos. A la solución de reacción obtenida se le añadió una solución al 28% de metóxido de sodio en metanol (9 ml) y la solución se agitó hasta que llegó a temperatura ambiente. Se añadió agua a la solución de reacción y la capa orgánica se separó. La capa de agua se extrajo adicionalmente dos veces con diclorometano. Después de que la capa orgánica hubo sido lavada con agua y secada, el diclorometano se separó por destilación bajo presión reducida y se obtuvieron 7,00 g (rendimiento 83%) de la 2-cloro-6-[1-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-1-metiltiometil]anilina buscada, en forma de una sustancia oleosa, a partir de la sustancia oleosa obtenida, por cromatografía en columna usando un disolvente mixto 1 : 8 de acetato de etilo y hexano como eluyente.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 2,04 (3H, s), 3,93 (6H, s), 5,07 (1H, br), 5,14 (1H, s), 5,90 (1H, s), 6,67 (1H, t), 7,19 (1H, dd), 7,42 (1H, dd).

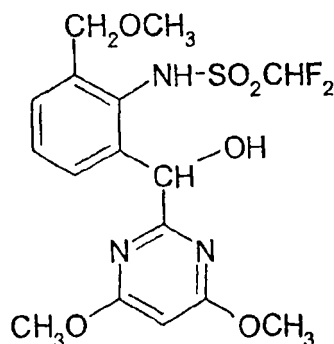
Compuestos comparativos

C-1



(C-1 es un compuesto similar descrito en el documento WO 96/41799)

C-2



(C-2 es un compuesto similar descrito en el documento EP 1101760)

Ejemplo de Ensayo 1

Ensayo en cuanto al efecto herbicida contra malezas en campos de arroz

Preparación de la formulación del compuesto activo

Vehículo: DMF	5 partes en peso
Emulsionante: Benciloxi poliglicol éter	1 parte en peso

Una formulación de un compuesto activo se obtiene en forma de un concentrado emulsionable mezclando 1 parte en peso del compuesto activo con la cantidad antes mencionada del vehículo y del emulsionante. Una cantidad prescrita de la formulación es diluida con agua.

En un invernadero, semillas o tubérculos de *Scirpus juncoides* Roxburgh, *Monochoria vaginalis* Presl, malezas de hoja ancha anuales (*Lindernia procumbens* Philcox, *Rotala indica* Koehne, *Elatine triandra* Schk, *Ammannia multiflora* Roxb., etc.), *Cyperus serotinus* Rottboel se inocularon en una maceta de 500 cm² llena con tierra de campo de arroz. Luego se vertió agua hasta una profundidad de aproximadamente 2 - 3 cm. A los cinco días y 13 días después de la inoculación, se aplicó a la superficie del agua una solución diluida prescrita de la formulación de cada uno de los compuestos activos, preparados de acuerdo con los anteriores métodos de preparación. Después del tratamiento, se mantuvo la profundidad del agua de 3 cm, y se examinó el efecto herbicida después de 3 semanas a partir del tratamiento.

El efecto herbicida se calificó como de 100% en el caso de una muerte completa y como de 0% en el caso de ningún efecto herbicida. En el caso de mostrarse un efecto herbicida de más de 80%, éste se evalúa como práctico como herbicida.

Los resultados de los estudios con los compuestos N^{os} 1, 3, 11 y 17 y con el compuesto comparativo N^o C-1 como ejemplos específicos, se muestran en las siguientes Tabla 3 y Tabla 4.

ES 2 288 740 T3

TABLA 3

Aplicación a los 5 días después de la inoculación

Compuesto Nº	Cantidad (g de ia/ha)	Efecto herbicida			
		<i>Scirpus juncoides</i>	<i>Monochoria vaginalis</i>	Malezas de hoja ancha	<i>Cyperus serotinus</i>
1	30	100	100	100	100
	15	100	100	100	100
3	30	100	100	100	100
11	60	100	100	100	100
17	30	100	100	100	100
Comparativo C-1	30	80	80	80	80
	15	70	60	50	70

TABLA 4

Aplicación a los 13 días después de la inoculación

Compuesto Nº	Cantidad (g de ia/ha)	Efecto herbicida			
		<i>Scirpus juncoides</i>	<i>Monochoria vaginalis</i>	Malezas de hoja ancha	<i>Cyperus serotinus</i>
1	30	100	100	100	100
	15	100	100	95	95
3	30	100	100	100	100
11	60	100	100	100	95
17	30	100	100	100	100
Comparativo C-1	30	70	60	60	60
	15	60	50	40	60

Ejemplo de Ensayo 2

Ensayo en cuanto a eficacia residual contra malezas en campos de arroz

En un invernadero, una maceta de 1.000 cm² se llenó con tierra de campo de arroz y se vertió agua hasta una profundidad de aproximadamente 2 a 3 cm. Una solución diluida prescrita del Ejemplo de Ensayo 1 antes mencionado, se aplicó a la superficie del agua. Después del período de tiempo prescrito tras el tratamiento (justo después del

ES 2 288 740 T3

tratamiento, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 4 semanas, 5 semanas, 6 semanas y 7 semanas después del tratamiento) se inocularon semillas o tubérculos de las malezas *Scirpus juncoides* Roxburgh, *Monochoria vaginalis* Presl, malezas de hoja ancha anuales (*Lindernia procumbens* Philcox, *Rotala indica* Koehne, *Elatine triandra* Schk, *Ammannia multiflora* Roxb., etc.), *Cyperus serotinus* Rottboel y *Sagittaria pygmaea* Miq, que se habían de ensayar. Tres semanas después de la inoculación, se examinó cada uno de los efectos herbicidas.

La evaluación de la eficacia residual se mostró como el período de tiempo (número de semanas) en el que el efecto herbicida se mantenía más alto que 80%, después de que la evaluación del efecto herbicida se había realizado de una manera similar a la del Ejemplo de Ensayo 1 antes mencionado.

Los resultados de los estudios con los compuestos N° 1 y N° 11, y con los compuestos comparativos N° C-1 y N° C-2 como ejemplos específicos, se muestran en la siguiente Tabla 5.

TABLA 5

Compuesto N°	Cantidad (g de ia/ ha)	Período en el que se muestra una suficiente eficacia herbicida residual (semanas)				
		<i>Scirpus juncoides</i>	<i>Monochoria vaginalis</i>	Malezas de hoja ancha	<i>Cyperus serotinus</i>	<i>Sagittaria pygmaea</i>
1	60	6	4	3	3	3
11	60	4	3	4	-	4
Comparativo C-1	60	2	<1	<1	1	1
Comparativo C-2	60	2	2	2	-	3

Ejemplo de Ensayo 3

Ensayo en cuanto al efecto herbicida contra malezas resistentes a sulfonilureas

En un invernadero, se inocularon semillas de *Scirpus juncoides* Roxburgh (recogida en la zona de Iwamizawa, Hokkaido), *Lindernia procumbens* Philcox (recogida en la zona de Higashi-Hiroshima, Hiroshima Pref.), *Elatine triandra* Schk (recogida en la zona de Kazo, Saitama Pref.), todas las cuales se habían confirmado como resistentes a sulfonilureas, en un vaso de 20 cm² lleno con tierra de campo de arroz. Luego se vertió agua hasta una profundidad de aproximadamente 2 a 3 cm. Al comienzo del brote de cada maleza, se aplicó a la superficie del agua una solución diluida prescrita de la formulación de cada uno de los compuestos activos, preparados de la misma manera que en el Ejemplo de Ensayo 1 antes mencionado. Después del tratamiento, se mantuvo la profundidad del agua de 3 cm y se examinó el efecto herbicida después de 3 semanas a partir del tratamiento. La evaluación del efecto herbicida se realizó de la misma manera que la del Ejemplo de Ensayo 1 antes mencionado. En el caso de mostrarse más de un 80% del efecto herbicida, éste se evalúa como práctico como herbicida. Tomando en consideración la posibilidad de que pueden ser diferentes las propiedades biológicas, incluyendo la resistencia a los herbicidas de las plantas crecidas en diferentes zonas, se usaron en los presentes ensayos plantas de *Lindernia procumbens* Philcox resistentes a sulfonilureas, recogidas en dos zonas diferentes. Los resultados de los estudios con los compuestos N°s 1, 3, 11 y 17 y con el compuesto comparativo N° C-1 como ejemplos específicos, se muestran en la siguiente Tabla 6.

TABLA 6

Compuesto Nº	Cantidad (g de ia/ha)	Efecto herbicida contra malezas resistentes a sulfonilureas			
		<i>Scirpus juncoides</i> (recogida en la zona de Iwamizawa, Hokkaido)	<i>Lindernia procumbens</i> (recogida en la zona de Saitama Pref.)	<i>Lindernia procumbens</i> (recogida en la zona de Higashi- Hiroshima Pref.)	<i>Elatine triandra</i> (recogida en la zona de Kazo, Saitama Pref.)
1	60	100	100	100	100
	30	100	95	100	100
3	60	100	100	-	-
	30	100	100	-	-
11	60	100	100	-	-
	30	100	100	-	-
17	60	100	100	-	-
	30	100	95	-	-
Comparativo	60	70	60	80	70
C-1	30	60	40	50	60

Ejemplo de Ensayo 4

Ensayo en cuanto a fitotoxicidad para arroz trasplantado

La fitotoxicidad para arroz trasplantado se evaluó en unas condiciones con profundidades de plantación más pequeñas que la usual profundidad de 2 cm, simulando la condición severa para que los herbicidas causen un daño para el arroz en el arrozal. En un invernadero un estadio de 2 a 2,5 hojas de arroz (variedad Nipponbare) se trasplantó a tres diferentes profundidades, en una maceta de 1.000 cm² llena con tierra de campo de arroz. Luego se vertió agua a una profundidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 cm. A los cinco días después del trasplante, se aplicó a la superficie del agua una solución diluida prescrita de la formulación de cada uno de los compuestos activos, preparados de la misma manera que en el Ejemplo de Ensayo 1 antes mencionado. Después del tratamiento, se mantuvo la profundidad de agua a 3 cm y se examinó el daño para el arroz después de 2 semanas del tratamiento.

El daño para el arroz se calificó como de 100% en el caso de una muerte completa y como de 0% en el caso de ningún daño. En el caso de mostrarse un daño de menos de 20%, éste se evalúa como práctico como herbicida para el arroz.

Los resultados de los estudios con el compuesto Nº 11 y con los compuestos comparativos Nºs C-1 y C-2 como ejemplos específicos se muestran en la siguiente Tabla 7.

ES 2 288 740 T3

TABLA 7

Aplicación a los 5 días después del trasplante

Compuesto Nº	Cantidad (g de ia/ha)	Fitotoxicidad para arroz trasplantado		
		Profundidad 2 cm	Profundidad 0,5 cm	Profundidad 0 cm
11	60	10	15	15
Comparativo C-1	60	20	35	-
Comparativo C-2	60	30	30	40

Ejemplo de Ensayo 5

Ensayo en cuanto a fitotoxicidad para arroz de plántulas directas y efecto herbicida contra malezas en campos de arroz

En un invernadero, se inocularon semillas de *Scirpus juncoides* Roxburgh, *Monochoria vaginalis* Presl, *Cyperus difformis* L., malezas de hoja ancha anuales (*Lindernia procumbens* Philcox, *Rotala indica* Koehne, *Elatine triandra* Schk, *Ammannia multiflora* Roxb.) y arroz (variedades: Nipponbare y RD-23) en una maceta de 500 cm² llena con tierra de campo de arroz. Luego se vertió agua hasta una profundidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,5 cm, para quedar en un estado húmedo. En el estadio de dos hojas del arroz, se proyectó sobre las macetas con plantas una solución prescrita de la formulación de cada uno de los compuestos activos, preparados de la misma manera que en el Ejemplo de Ensayo 1 antes mencionado. A los 2 días después del tratamiento, se mantuvo la profundidad del agua de 3 cm y se evaluaron el efecto herbicida y el daño para el arroz a las 3 semanas y 2 semanas después del tratamiento, respectivamente.

El efecto herbicida y el daño para el arroz se calificaron como de 100% en el caso de una muerte completa y como de 0% en el caso de ningún efecto o daño. En el caso de mostrarse más de un 80% del efecto herbicida y menos de 20% del daño, éste se evalúa como práctico como herbicida para el arroz.

Los resultados de los estudios con los compuestos Nº 3 y Nº 11 y con el compuesto comparativo Nº C-2 como ejemplos específicos, se muestran en la siguiente Tabla 8.

TABLA 8

Aplicación en el estadio de dos hojas de arroz (por proyección)

Compuesto Nº	Cantidad (g de ia/ ha)	Efecto herbicida				Fitotoxicidad para arroz de plántulas directas	
		<i>Cyperus difformis</i> L.	<i>Scirpus juncoides</i>	<i>Monochoria vaginalis</i>	Malezas de hoja ancha	Nipponbare	RD-23
3	50	100	100	100	100	20	10
11	50	100	90	100	100	10	10
Comparativo C-2	50	100	90	100	100	50	30

ES 2 288 740 T3

Ejemplo de Formulación 1

Granulados

- 5 A una mezcla del compuesto N° 1 del presente invento (0,4 partes) se le añadieron bentonita (montmorillonita) (30,6 partes), talco (58 partes) y una sal lignina-sulfonato (2 partes) y agua (25 partes), se amasaron bien y se convirtieron en granulados de mallas 10 a 40 mediante un granulador de extrusión, y se secaron a 40 hasta 50°C para obtener granulados.

10 Ejemplo de Formulación 2

Granulados

- 15 Partículas de un mineral arcilloso (99,8 partes) que tenían una distribución de tamaños de partículas situados en el intervalo de 0,2 a 2 mm, se colocan en un mezclador rotatorio. Mientras que se le hace girar, el compuesto N° 1 del presente invento (0,2 partes) se proyecta junto con un diluyente líquido, se moja uniformemente y se seca a 40 hasta 50°C para obtener granulados.

Ejemplo de Formulación 3

20

Concentrado emulsionable

- 25 El compuesto N° 1 del presente invento (30 partes), xileno (55 partes), un poli(oxietilen)alquil fenil éter (8 partes) y un alquilbencenosulfonato de calcio (7 partes) se mezclan y agitan para obtener un concentrado emulsionable.

Ejemplo de Formulación 4

Polvo humectable

- 30 El compuesto N° 1 del presente invento (15 partes), una mezcla de carbón blanco (polvos finos de óxido de silicio amorfo hidratado) y una arcilla en polvo (1 : 5) (80 partes), un alquilbencenosulfonato de sodio (2 partes) y un condensado de un alquilnaftalenosulfonato de sodio y formalina (3 partes) se mezclan en forma de polvo para obtener un polvo humectable.

35 Ejemplo de Formulación 5

Granulado dispersable en agua

- 40 El compuesto N° 1 del presente invento (20 partes), ligninasulfonato de sodio (30 partes), bentonita (15 partes) y un polvo de tierra de diatomeas calcinada (35 partes) se mezclan bien y luego se les añaden agua, se extruden con un tamiz de 0,3 mm y se secan para obtener granulados dispersables en agua.

45

50

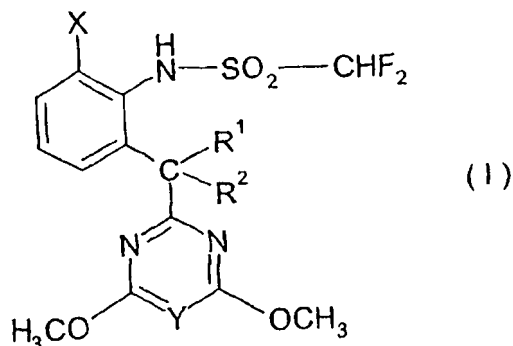
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Nuevos derivados de difluorometanosulfonamida representados por la fórmula



en la que

X representa halógeno,

Y representa CH ó N,

R¹ representa hidrógeno, y

R² representa hidrógeno o hidroxilo, o

R¹ y R², en común con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar C=O.

2. Compuestos expuestos en la reivindicación 1, en los que

X representa flúor o cloro,

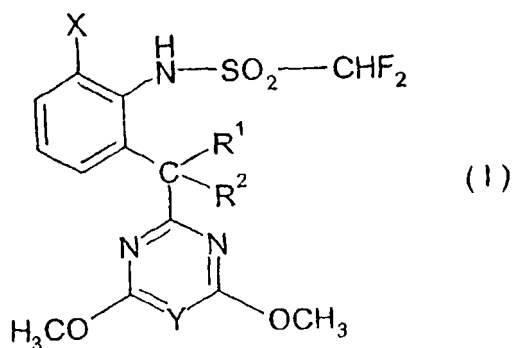
Y representa CH ó N

R¹ representa hidrógeno, y

R² representa hidrógeno o hidroxilo, o

R¹ y R² en común con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar C=O.

3. Un procedimiento para preparar los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1

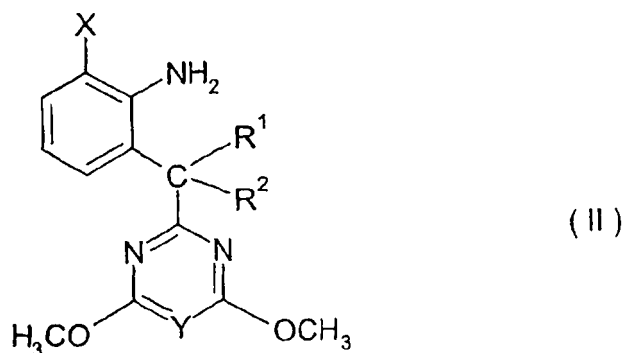


en la que

X, Y, R¹ y R² se definen como en la reivindicación 1,

caracterizado porque

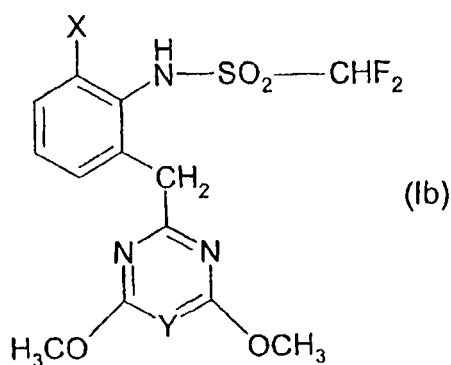
a) compuestos de la fórmula (II)



en la que

20 X, Y, R¹ y R² tienen las mismas definiciones que antes se han mencionado,
se hacen reaccionar con cloruro de difluorometanosulfonilo en la presencia de disolventes inertes y, si fuese apropiado, en la presencia de un agente fijador de ácidos, o

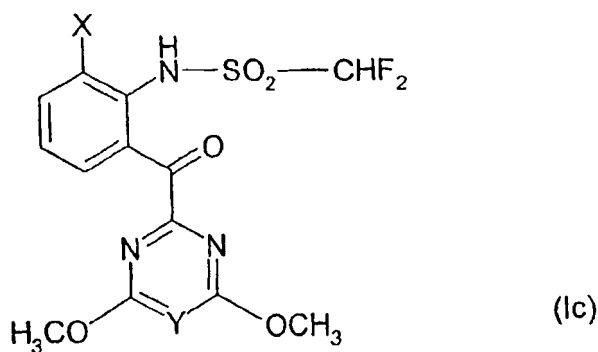
25 b) en el caso de que R¹ y R² en común con el átomo de carbono al que están unidos, formen C=O:
compuestos de la fórmula (Ib)



en la que

45 X e Y tienen las mismas definiciones que antes se han mencionado,
se hacen reaccionar con un agente oxidante en la presencia de disolventes inertes y, si fuese apropiado, en la presencia de un catalizador ácido, o

50 c) en el caso de que R¹ represente hidrógeno, y R² represente hidroxilo:
compuestos de la fórmula (Ic)



en la que

X e Y tienen las mismas definiciones que antes se han mencionado,

5 se hacen reaccionar con un complejo de un hidruro de metal alcalino o con un complejo de un borano, en la presencia de disolventes inertes.

10 4. Composiciones herbicidas, **caracterizadas** porque contienen por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1.

5 10 5. Procedimiento para combatir malezas en campos de arroz, **caracterizado** porque por lo menos un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 se hace actuar sobre malezas en campos de arroz y/o sobre su hábitat.

15 6. Uso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir malezas en campos de arroz.

20 7. Procedimiento para la preparación de composiciones herbicidas, **caracterizado** porque un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 se mezcla con agentes extendedores y/o agentes activos superficialmente.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65