

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 334**

51 Int. Cl.:

C07D 405/04 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2019** **PCT/US2019/031428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2019** **WO19217617**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2019** **E 19800736 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024** **EP 3790389**

54 Título: **4-amino-6-(1,3-benzodioxol)picolinatos y su uso como herbicidas**

30 Prioridad:

11.05.2018 US 201862670538 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.09.2024

73 Titular/es:

CORTEVA AGRISCIENCE LLC (100.0%)
9330 Zionsville Road
Indianapolis, IN 46268, US

72 Inventor/es:

KISTER, JEREMY;
SATCHIVI, NORBERT M.;
SIDDALL, THOMAS L.;
HORTY, LINDSEY G.;
NIYAZ, NOORMOHAMED M. y
EPP, JEFFREY B.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 978 334 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

4-amino-6-(1,3-benzodioxol)picolinatos y su uso como herbicidas

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad respecto a la Solicitud Provisional de los EE. UU. N.º 62/670.538 presentada el 11 de mayo de 2018.

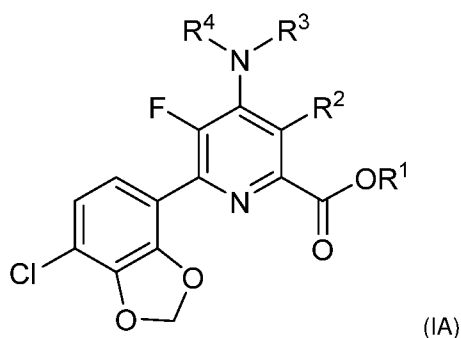
ANTECEDENTES

La aparición de vegetación no deseada, por ejemplo malas hierbas, es un problema constante que enfrentan los agricultores en los cultivos, pastos y otros entornos. Las malas hierbas compiten con los cultivos y tienen una repercusión negativa en el rendimiento de los mismos. El uso de herbicidas químicos es una herramienta importante para controlar la vegetación no deseada.

Sigue existiendo la necesidad de nuevos herbicidas químicos que ofrezcan un espectro más amplio de control de las malas hierbas, selectividad, daños mínimos a los cultivos, estabilidad de almacenamiento, facilidad de manipulación, mayor actividad contra las malas hierbas, y/o un medio para abordar la tolerancia a los herbicidas que se desarrolla con respecto a los herbicidas que se usan actualmente. Los compuestos, composiciones y métodos que se analizan en el presente documento abordan estas y otras necesidades.

SUMARIO

En el presente documento se proporcionan compuestos definidos por la Fórmula IA:



en la que

R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, fenilo, fenilo sustituido, o arilalquilo C₇-C₁₂;

R² es halógeno; y

R³ y R⁴ son ambos hidrógeno;

o una sal o N-óxido agrícolamente aceptable del mismo.

También se proporcionan composiciones herbicidas que comprenden un compuesto de Fórmula IA y un adyuvante o vehículo agrícolamente aceptable.

También se proporcionan métodos para controlar la vegetación no deseada que comprenden aplicar una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de Fórmula IA o una composición herbicida que comprende un compuesto de Fórmula IA y un adyuvante o vehículo agrícolamente aceptable.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1A es un gráfico de la actividad de los Compuestos 1-15 contra especies seleccionadas de malas hierbas de hoja ancha a una dosis de aplicación de 17,5 g de pa/ha.

La Figura 1B es un gráfico de la actividad de los Compuestos 1-15 contra especies seleccionadas de malas hierbas gramíneas a una dosis de aplicación de 17,5 g de pa/ha.

La Figura 2A es un gráfico de la actividad de los Compuestos 1-15 contra especies seleccionadas de malas hierbas de hoja ancha a una dosis de aplicación de 35 g de pa/ha.

La Figura 2B es un gráfico de la actividad de los Compuestos 1-15 contra especies seleccionadas de malas hierbas gramíneas a una dosis de aplicación de 35 g de pa/ha.

La Figura 3A es un gráfico de la actividad de los Compuestos 1-15 contra especies seleccionadas de malas hierbas de hoja ancha a una dosis de aplicación de 70 g de pa/ha.

La Figura 3B es un gráfico de la actividad de los Compuestos 1-15 contra especies seleccionadas de malas hierbas gramíneas a una dosis de aplicación de 70 g de pa/ha.

- 5 La Figura 4A es un gráfico de la actividad de los Compuestos 1-15 contra especies seleccionadas de malas hierbas de hoja ancha a una dosis de aplicación de 140 g de pa/ha.

La Figura 4B es un gráfico de la actividad de los Compuestos 1-15 contra especies seleccionadas de malas hierbas gramíneas a una dosis de aplicación de 140 g de pa/ha.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

10 Definiciones

Como se usa en el presente documento, por herbicida y principio activo herbicida se entiende un compuesto que controla la vegetación no deseada cuando se aplica en una cantidad apropiada.

- 15 Como se usa en el presente documento, por control de o controlar vegetación no deseada se entiende matar o prevenir la vegetación, o provocar algún otro efecto modificador adverso a la vegetación, por ejemplo desviaciones del crecimiento o desarrollo naturales, regulación, desecación, retardo y similares.

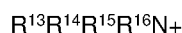
Como se usa en el presente documento, una cantidad eficaz como herbicida o de control de la vegetación es una cantidad de principio activo herbicida cuya aplicación controla la vegetación no deseada pertinente.

- 20 Como se usa en el presente documento, "aplicar" un herbicida o composición herbicida significa suministrarlo directamente a la vegetación diana o al lugar de la misma o al área en la que se desea el control de la vegetación no deseada. Los métodos de aplicación incluyen, pero sin limitación, poner en contacto de forma pre-emergente el suelo o agua, poner en contacto de forma post-emergente la vegetación no deseada o el área adyacente a la vegetación no deseada.

- 25 Como se usa en el presente documento, las plantas y la vegetación incluyen, pero sin limitación, semillas latentes, semillas en germinación, plántulas emergentes, plantas que emergen a partir de propágulos vegetativos, vegetación inmadura y vegetación establecida.

- 30 Como se usa en el presente documento, las sales y ésteres aceptables en agricultura se refieren a las sales y ésteres que presentan actividad herbicida, o que se convierten o pueden convertirse, en las plantas, agua o suelo, en el herbicida al que se ha hecho referencia. Los ésteres de ejemplo aceptables en agricultura son los que se hidrolizan, oxidan, metabolizan o convierten de otro modo, o pueden hidrolizarse, oxidarse, metabolizarse o convertirse de otro modo, por ejemplo, en las plantas, agua o suelo, en el ácido carboxílico correspondiente que, en función del pH, puede estar en forma disociada o no disociada.

Las sales adecuadas incluyen las derivadas de metales alcalinos o alcalino-térreos y las derivadas de amoníaco y aminas. Los cationes preferidos incluyen los cationes de sodio, potasio, magnesio y amonio de fórmula:



- 35 en la que R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} representa, cada uno independientemente, hidrógeno o alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_3 - C_{12} o alquinilo C_3 - C_{12} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi C_1 - C_4 , alquiltio C_1 - C_4 o fenilo, a condición de que R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} sean estéricamente compatibles. Adicionalmente, dos R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} cualesquiera juntos pueden representar un resto difuncional alifático que contiene de uno a doce átomos de carbono y hasta dos átomos de oxígeno o azufre. Las sales de los compuestos de Fórmula (I) pueden prepararse mediante el tratamiento de compuestos de Fórmula (I) con un hidróxido metálico, tal como hidróxido de sodio, con una amina, tal como amoníaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalamina, 2-butoxiethylamina, morfolina, ciclododecilamina o bencilamina, o con un hidróxido de tetraalquilamonio, tal como hidróxido de tetrametilamonio o hidróxido de colina. En determinados ejemplos, las sales de amina pueden ser formas preferidas de los compuestos de Fórmula (I) porque son hidrosolubles y se prestan a la preparación de composiciones herbicidas de base acuosa, que pueden ser deseables para determinadas aplicaciones.
- 40
- 45

Los compuestos de Fórmula (IA) incluyen N-óxidos. Los N-óxidos de piridina pueden obtenerse mediante la oxidación de las piridinas correspondientes. Se describen métodos de oxidación adecuados, por ejemplo, en Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* [Métodos de química orgánica], volúmenes ampliados y posteriores a la 4ª edición, volumen E 7b, p. 565 s.

- 50 Como se usa en el presente documento, a menos que se especifique lo contrario, acilo se refiere a formilo, alquilcarbonilo C_1 - C_3 y haloalquilcarbonilo C_1 - C_3 . Acilo C_1 - C_6 se refiere a formilo, alquilcarbonilo C_1 - C_5 y haloalquilcarbonilo C_1 - C_5 (el grupo contiene un total de 1 a 6 átomos de carbono).

Como se usa en el presente documento, alquilo se refiere a restos hidrocarbonados saturados, de cadena lineal o ramificados, saturados. A menos que se especifique lo contrario, se prevén grupos alquilo C₁-C₁₀. Los ejemplos incluyen metilo, etilo, propilo, 1-metil-etilo, butilo, 1-metil-propilo, 2-metil-propilo, 1,1-dimetil-etilo, pentilo, 1-metil-butilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo, 2,2-dimetil-propilo, 1-etil-propilo, hexilo, 1,1-dimetil-propilo, 1,2-dimetil-propilo, 1-metil-pentilo, 2-metil-pentilo, 3-metil-pentilo, 4-metil-pentilo, 1,1-dimetil-butilo, 1,2-dimetil-butilo, 1,3-dimetil-butilo, 2,2-dimetil-butilo, 2,3-dimetil-butilo, 3,3-dimetil-butilo, 1-etil-butilo, 2-etil-butilo, 1,1,2-trimetil-propilo, 1,2,2-trimetil-propilo, 1-etil-1-metil-propilo y 1-etil-2-metil-propilo.

Como se usa en el presente documento, "haloalquilo" se refiere a grupos alquilo de cadena lineal o ramificados, en los que en estos grupos los átomos de hidrógeno pueden sustituirse parcial o totalmente por átomos de halógeno. A menos que se especifique lo contrario, se prevén grupos C₁-C₈. Los ejemplos incluyen clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo y 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo.

Como se usa en el presente documento, alqueno se refiere a restos hidrocarbonados insaturados, de cadena lineal o ramificados que contienen un doble enlace. A menos que se especifique lo contrario, se prevén grupos alqueno C₂-C₈. Los grupos alqueno pueden contener más de un enlace insaturado. Los ejemplos incluyen etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo. Vinilo se refiere a un grupo que tiene la estructura -CH=CH₂; 1-propenilo se refiere a un grupo con la estructura -CH=CH-CH₃; y 2-propenilo se refiere a un grupo con la estructura -CH₂-CH=CH₂.

Como se usa en el presente documento, alquino representa restos hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que contienen un triple enlace. A menos que se especifique lo contrario, se prevén grupos alquino C₂-C₈. Los grupos alquino pueden contener más de un enlace insaturado. Los ejemplos incluyen alquino C₂-C₈, tal como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo (o propargilo), 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propinilo, 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo, 3-metil-1-butinilo, 1-metil-2-butinilo, 1-metil-3-butinilo, 2-metil-3-butinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 1-etil-2-propinilo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo, 3-metil-1-pentinilo, 4-metil-1-pentinilo, 1-metil-2-pentinilo, 4-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 2-metil-3-pentinilo, 1-metil-4-pentinilo, 2-metil-4-pentinilo, 3-metil-4-pentinilo, 1,1-dimetil-2-butinilo, 1,1-dimetil-3-butinilo, 1,2-dimetil-3-butinilo, 2,2-dimetil-3-butinilo, 3,3-dimetil-1-butinilo, 1-etil-2-butinilo, 1-etil-3-butinilo, 2-etil-3-butinilo y 1-etil-1-metil-2-propinilo.

Como se usa en el presente documento, alcoxi se refiere a un grupo de fórmula R-O-, donde R es alquilo como se ha definido anteriormente. A menos que se especifique lo contrario, se prevén grupos alcoxi en los que R es un grupo alquilo C₁-C₈. Los ejemplos incluyen metoxi, etoxi, propoxi, 1-metil-etoxi, butoxi, 1-metil-propoxi, 2-metil-propoxi, 1,1-dimetil-etoxi, pentoxi, 1-metil-butiloxi, 2-metil-butoxi, 3-metil-butoxi, 2,2-dimetil-propoxi, 1-etil-propoxi, hexoxi, 1,1-dimetil-propoxi, 1,2-dimetil-propoxi, 1-metil-pentoxi, 2-metil-pentoxi, 3-metil-pentoxi, 4-metil-pentoxi, 1,1-dimetil-butoxi, 1,2-dimetil-butoxi, 1,3-dimetil-butoxi, 2,2-dimetil-butoxi, 2,3-dimetil-butoxi, 3,3-dimetil-butoxi, 1-etil-butoxi, 2-etilbutoxi, 1,1,2-trimetil-propoxi, 1,2,2-trimetil-propoxi, 1-etil-1-metil-propoxi y 1-etil-2-metil-propoxi.

Como se usa en el presente documento, haloalcoxi se refiere a un grupo de fórmula R-O-, en la que R es haloalquilo como se ha definido anteriormente. A menos que se especifique lo contrario, se prevén grupos haloalcoxi en los que R es un grupo alquilo C₁-C₈. Los ejemplos incluyen clorometoxi, bromometoxi, diclorometoxi, triclorometoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 1-cloroetoxi, 1-bromoetoxi, 1-fluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2-difluoroetoxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi, pentafluoroetoxi y 1,1,1-trifluoroprop-2-oxi.

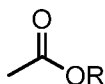
Como se usa en el presente documento, alquiltio se refiere a un grupo de fórmula R-S-, en la que R es alquilo como se ha definido anteriormente. A menos que se especifique lo contrario, se prevén grupos alquiltio en los que R es un grupo alquilo C₁-C₈. Los ejemplos incluyen metiltio, etiltio, propiltio, 1-metileltio, butiltio, 1-metil-propiltio, 2-metilpropiltio, 1,1-dimetileltio, pentiltio, 1-metilbutiltio, 2-metilbutiltio, 3-metilbutiltio, 2,2-dimetilpropiltio, 1-etilpropiltio, hexiltio, 1,1-dimetilpropiltio, 1,2-dimetilpropiltio, 1-metilpentiltio, 2-metilpentiltio, 3-metilpentiltio, 4-metilpentiltio, 1,1-dimetilbutiltio, 1,2-dimetilbutiltio, 1,3-dimetilbutiltio, 2,2-dimetilbutiltio, 2,3-dimetilbutiltio, 3,3-dimetilbutiltio, 1-etilbutiltio, 2-etilbutiltio, 1,1,2-trimetilpropiltio, 1,2,2-trimetilpropiltio, 1-etil-1-metilpropiltio y 1-etil-2-metilpropiltio.

Como se usa en el presente documento, haloalquiltio se refiere a un grupo alquiltio como se ha definido anteriormente en el que los átomos de carbono se sustituyen parcial o totalmente por átomos de halógeno. A menos que se especifique lo contrario, se prevén grupos haloalquiltio en los que R es un grupo alquilo C₁-C₈. Los ejemplos incluyen clorometiltio, bromometiltio, diclorometiltio, triclorometiltio, fluorometiltio, difluorometiltio, trifluorometiltio, clorofluorometiltio, diclorofluorometiltio, clorodifluorometiltio, 1-cloroetiltio, 1-bromoetiltio, 1-fluoroetiltio, 2-fluoroetiltio, 2,2-difluoroetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio, 2-cloro-2-fluoroetiltio, 2-cloro-2-difluoroetiltio, 2,2-dicloro-2-fluoroetiltio, 2,2,2-tricloroetiltio, pentafluoroetiltio y 1,1,1-trifluoroprop-2-iltio.

Como se usa en el presente documento, arilo, así como términos derivados tales como ariloxi, se refiere a un grupo fenilo, indanilo o naftilo, prefiriéndose el fenilo. El término "heteroarilo", así como términos derivados tales como "heteroariloxi", se refiere a un anillo aromático de 5 o 6 miembros que contiene uno o más heteroátomos, a saber, N, O o S; estos anillos heteroaromáticos pueden condensarse con otros sistemas aromáticos. Los sustituyentes arilo o heteroarilo pueden estar sin sustituir o sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre halógeno, hidroxilo, nitro, ciano, formilo, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, acilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, alcoxicarbonilo C₁-C₆, carbamoilo C₁-C₆, hidroxycarbonilo, alquilcarbonilo C₁-C₆, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo C₁-C₆, dialquilaminocarbonilo C₁-C₆, a condición de que los sustituyentes sean estéricamente compatibles y se satisfagan las reglas de enlace químico y energía de tensión. Los sustituyentes preferidos incluyen halógeno, alquilo C₁-C₂ y haloalquilo C₁-C₂.

Como se usa en el presente documento, alquilcarbonilo se refiere a un grupo alquilo unido a un grupo carbonilo. Alquilcarbonilo C₁-C₃ y haloalquilcarbonilo C₁-C₃ se refieren a grupos en los que un grupo alquilo C₁-C₃ está unido a un grupo carbonilo (el grupo contiene un total de 2 a 4 átomos de carbono).

Como se usa en el presente documento, alcoxicarbonilo se refiere a un grupo de fórmula



en la que R es alquilo.

Como se usa en el presente documento, arilalquilo se refiere a un grupo alquilo sustituido con un grupo arilo. Arilalquilo C₇-C₁₀ se refiere a un grupo en el que el número total de átomos de carbono en el grupo es de 7 a 10.

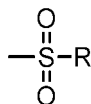
Como se usa en el presente documento, alquilamino se refiere a un grupo amino sustituido con uno o dos grupos alquilo, que pueden ser iguales o diferentes.

Como se usa en el presente documento, haloalquilamino se refiere a un grupo alquilamino en el que los átomos de carbono del alquilo se sustituyen parcial o totalmente sustituidos por átomos de halógeno.

Como se usa en el presente documento, alquilaminocarbonilo C₁-C₆ se refiere a un grupo de fórmula RNHC(O)- en la que R es alquilo C₁-C₆, y dialquilaminocarbonilo C₁-C₆ se refiere a un grupo de fórmula R₂NC(O)- en la que cada R es independientemente alquilo C₁-C₆.

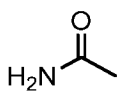
Como se usa en el presente documento, alquilcarbamilato se refiere a un grupo carbamilato sustituido en el nitrógeno con un grupo alquilo.

Como se usa en el presente documento, alquilsulfonilo se refiere a un grupo de fórmula

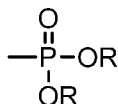


en la que R es alquilo.

Como se usa en el presente documento, carbamilato (también denominado carbamoilo y aminocarbonilo) se refiere a un grupo de fórmula



Como se usa en el presente documento, dialquilsulfonilo se refiere a un grupo de fórmula



en la que R es independientemente alquilo en cada aparición.

Como se usa en el presente documento, trialquilsililo C₁-C₆ se refiere a un grupo de fórmula -SiR₃ en la que cada R es independientemente un grupo alquilo C₁-C₆ (el grupo contiene un total de 3 a 18 átomos de carbono).

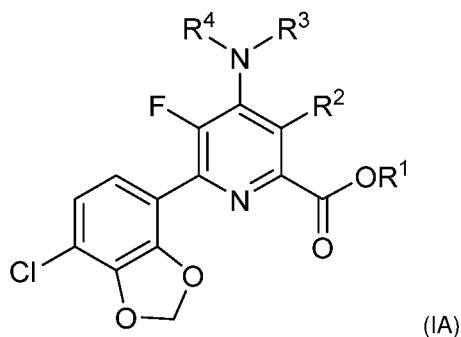
5 Como se usa en el presente documento, Me se refiere a un grupo metilo; OMe se refiere a un grupo metoxi; *i*-Pr se refiere a un grupo isopropilo.

En el presente documento, el término "halógeno", incluyendo términos derivados tales como "halo", se refiere a flúor, cloro, bromo y yodo.

10 Como se usa en el presente documento, las plantas y la vegetación incluyen, pero sin limitación, semillas en germinación, plántulas emergentes, plantas que emergen a partir de propágulos vegetativos, vegetación inmadura y vegetación establecida.

Compuestos

En el presente documento se proporcionan compuestos de Fórmula IA:



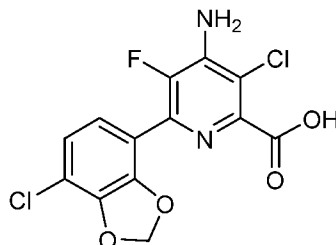
en la que

- 15 R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, fenilo, fenilo sustituido, o arilalquilo C₇-C₁₂;
 R² es halógeno; y
 R³ y R⁴ son ambos hidrógeno;
 o una sal o N-óxido agrícolamente aceptable del mismo.

- 20 En algunas realizaciones de la Fórmula IA, R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquino C₂-C₈ o arilalquilo C₇-C₁₀. En algunas realizaciones de la Fórmula IA, R¹ es alquilo C₁-C₈ (por ejemplo, un grupo metilo). En algunas realizaciones de la Fórmula IA, R¹ es alquino C₂-C₈ (por ejemplo, un grupo propargilo). En algunas realizaciones de la Fórmula IA, R¹ es arilalquilo C₇-C₁₀ (por ejemplo, un grupo bencilo).

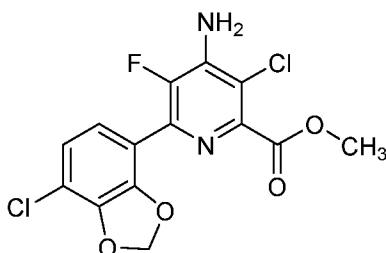
En algunas realizaciones de la Fórmula IA, R² es Cl.

- 25 En algunas realizaciones, el compuesto puede definirse por la estructura a continuación

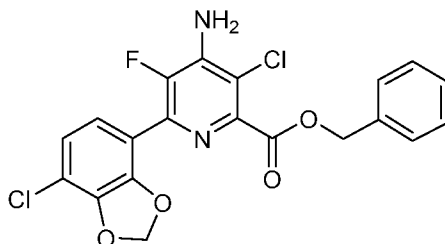


En algunas realizaciones, el compuesto puede definirse por la estructura a continuación

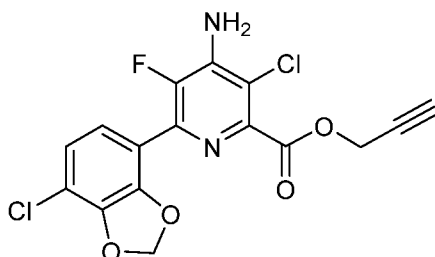
Esquema I



En algunas realizaciones, el compuesto puede definirse por la estructura a continuación



En algunas realizaciones, el compuesto puede definirse por la estructura a continuación

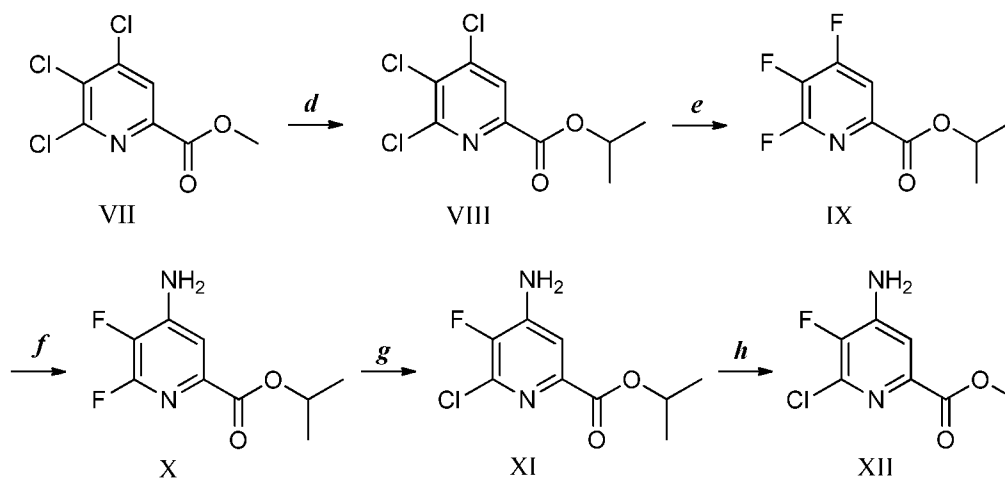


5

Métodos de preparación de los compuestos

A continuación se proporcionan procedimientos ejemplares para sintetizar los compuestos de Fórmula IA y compuestos relacionados (que no están de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas debido a que R² no es halógeno).

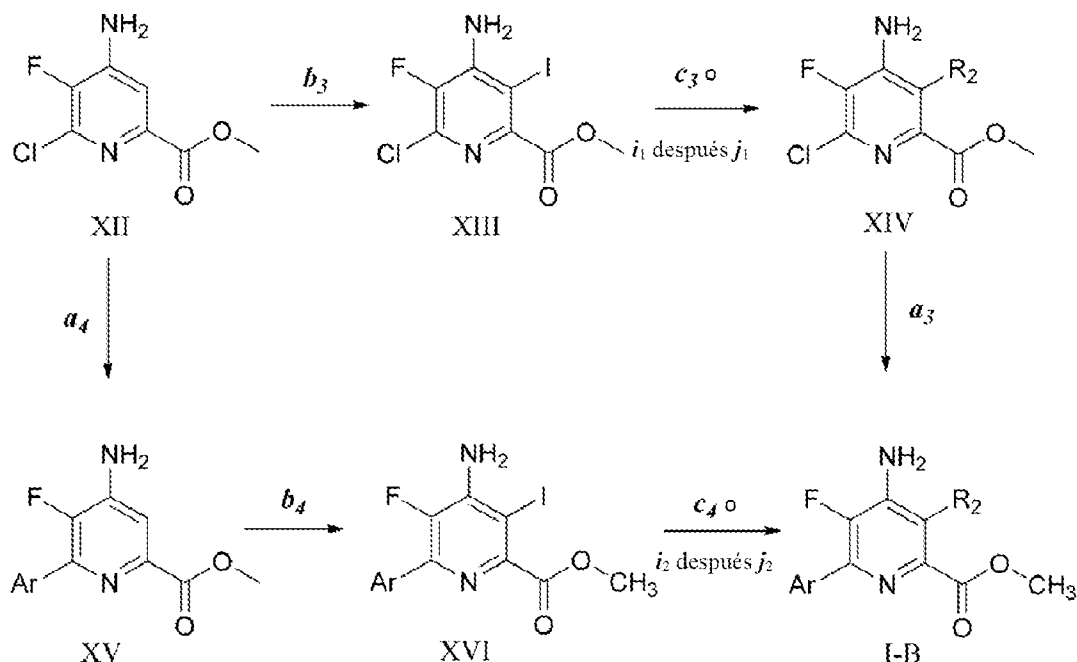
- 10 Como se representa en el Esquema I, el 4,5,6-tricloropicolinato de Fórmula (VII) puede convertirse en el correspondiente éster isopropílico de Fórmula (VIII) a través de una reacción con alcohol isopropílico y ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo a temperatura de reflujo en condiciones de Dean-Stark (reacción *d*). El éster isopropílico de Fórmula (VIII) puede hacerse reaccionar con una fuente de iones fluoruro, tales como fluoruro de cesio, en un disolvente polar y aprótico, tal como dimetilsulfóxido (DMSO), a una temperatura tal como 80 °C, en
- 15 condiciones de Dean-Stark, para obtener el 4,5,6-trifluoropicolinato de isopropilo de Fórmula (IX) (reacción *e*). El 4,5,6-trifluoropicolinato isopropílico de Fórmula (IX) puede aminarse con una fuente de nitrógeno, tal como amoníaco, en un disolvente polar y aprótico, tal como DMSO, para producir un 4-amino-5,6-difluoropicolinato de Fórmula (X) (reacción *f*). El sustituyente fluoro en la posición 6 del 4-amino-5,6-difluoropicolinato de Fórmula (X) puede intercambiarse con un sustituyente cloro mediante tratamiento con una fuente de cloruro, tal como cloruro de hidrógeno, por ejemplo en dioxano, en un reactor Parr, a una temperatura tal como 100 °C, para producir un 4-amino-5-fluoro-6-cloro-picolinato de Fórmula (XI) (reacción *g*). El 4-amino-5-fluoro-6-cloropicolinato de Fórmula (XI) puede transesterificarse al correspondiente éster metílico de Fórmula (XII) mediante reacción con isopropóxido de titanio (IV) en alcohol metílico a temperatura de reflujo (reacción *h*).
- 20



Como se representa en el Esquema II, el 4-amino-5-fluoro-6-cloropicolinato de Fórmula (XII) puede transformarse en el 3-yodo-4-amino-5-fluoro-6-cloropicolinato de Fórmula (XIII) a través de una reacción con reactivos de yodación, tales como ácido peryódico y yodo, en un disolvente polar y prótico, tal como alcohol metílico (reacción *b*₃). El acoplamiento de Stille de los 3-yodo-4-amino-5-fluoro-6-cloropicolinatos de Fórmula (XIII) con un estannano, tal como tributil(vinil)estannano, en presencia de un catalizador, tal como dicloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio(II), en un disolvente no reactivo, tal como 1,2-dicloroetano, a una temperatura, tal como 120-130 °C, por ejemplo en un reactor de microondas, proporciona 3-(sustituido)-4-amino-5-fluoro-6-cloropicolinatos de Fórmula (XIV), en la que R² es alquilo, alquenoilo, alquinilo, haloalquenoilo y alquiltio (reacción *c*₃). Como alternativa, los 3-yodo-4-amino-5-fluoro-6-cloropicolinatos de Fórmula (XIII) pueden tratarse con carbonato de cesio y una cantidad catalítica tanto de yoduro de cobre (I) como de 1,10-fenantrolina en presencia de un disolvente polar y prótico, tal como alcohol metílico, a una temperatura, por ejemplo 65 °C, para proporcionar un ácido 3-(sustituido)-4-amino-5-fluoro-6-cloropicolínico de Fórmula (XIV), en la que R² es alcoxi o haloalcoxi (reacción *i*₁), que puede esterificarse a los ésteres metílicos, por ejemplo mediante tratamiento con cloruro de hidrógeno (gas) y alcohol metílico a 50 °C (reacción *j*₁). Los 3-(sustituido)-4-amino-5-fluoro-6-cloropicolinatos de Fórmula (XIV) pueden convertirse en los 4-amino-6-sustituido-picolinatos de Fórmula (I-B), en la que Ar es como se define en el presente documento, a través de acoplamiento de Suzuki acoplado con un ácido o éster borónico, en presencia de una base, tal como fluoruro de potasio, y un catalizador, tal como dicloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio (II), en una mezcla de disolventes polares y próticos, tal como acetonitrilo-agua, a una temperatura, tal como 110 °C, por ejemplo en un reactor de microondas (reacción *a*₃).

Como alternativa, los 4-amino-5-fluoro-6-cloropicolinatos de Fórmula (XII) pueden convertirse en los 4-amino-5-fluoro-6-sustituido-picolinatos de Fórmula (XV), en la que Ar es como se define en el presente documento, a través de acoplamiento de Suzuki acoplado con un ácido o éster borónico, en presencia de una base, tal como fluoruro de potasio, y un catalizador, tal como dicloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio (II), en una mezcla de disolventes polares y próticos, tal como acetonitrilo-agua, a una temperatura, tal como 110 °C, por ejemplo en un reactor de microondas (reacción *a*₄). Los 4-amino-5-fluoro-6-sustituido-picolinatos de Fórmula (XV) puede transformarse en los 3-yodo-4-amino-5-fluoro-6-sustituido-picolinatos de Fórmula (XVI) a través de una reacción con reactivos de yodación, tales como ácido peryódico y yodo, en un disolvente polar y prótico, tal como alcohol metílico (reacción *b*₄). El acoplamiento de Stille de los 3-yodo-4-amino-5-fluoro-6-sustituido-picolinatos de Fórmula (XVI) con un estannano, tal como tributil(vinil)estannano, en presencia de un catalizador, tal como dicloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio(II), en un disolvente no reactivo, tal como 1,2-dicloroetano, a una temperatura, tal como 120-130 °C, por ejemplo en un reactor de microondas, proporciona 3-(sustituido)-4-amino-5-fluoro-6-sustituido-picolinatos de Fórmula (I-B), en la que R² es alquilo, alquenoilo, alquinilo, haloalquenoilo y alquiltio (reacción *c*₄). Como alternativa, los 3-yodo-4-amino-5-fluoro-6-sustituido-picolinatos de Fórmula (XVI) pueden tratarse con carbonato de cesio y una cantidad catalítica tanto de yoduro de cobre (I) como de 1,10-fenantrolina en presencia de un disolvente polar y prótico, tal como alcohol metílico, a una temperatura, por ejemplo 65 °C, para proporcionar un ácido 3-(sustituido)-4-amino-5-fluoro-6-sustituido-picolínico de Fórmula (I-B), en la que R² es alcoxi o haloalcoxi (reacción *i*₂), que puede esterificarse a los ésteres metílicos, por ejemplo mediante tratamiento con cloruro de hidrógeno (gas) y alcohol metílico, a una temperatura tal como 50 °C (reacción *j*₂).

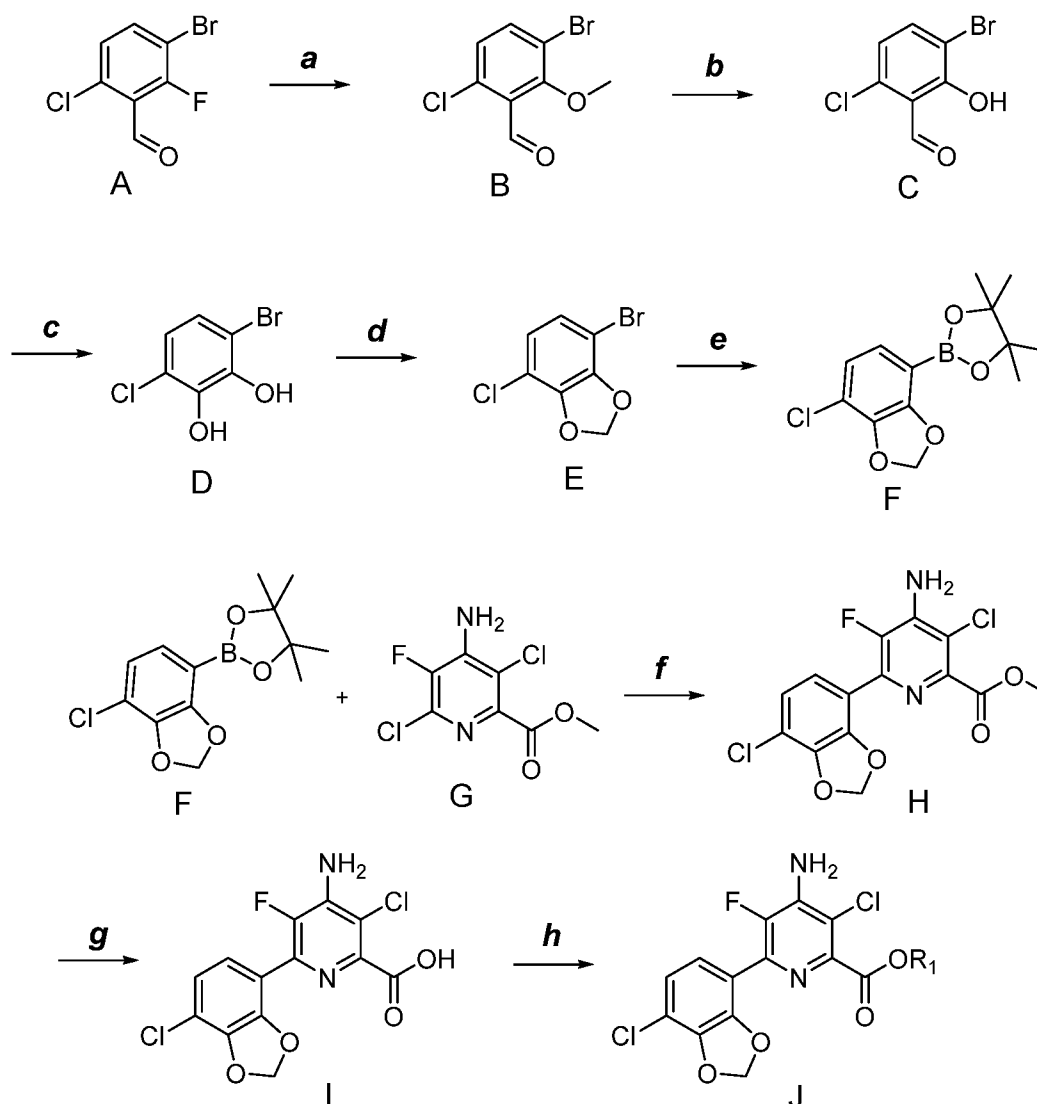
Esquema II



Los compuestos de I-B obtenidos mediante cualquiera de estos procedimientos pueden recuperarse por medios convencionales y purificarse mediante procedimientos habituales, tales como la recrystalización o la cromatografía. Muchos compuestos de Fórmula IA pueden prepararse a partir de compuestos de las Fórmulas I-B usando métodos convencionales bien conocidos en la técnica.

Otros compuestos de Fórmula IA pueden prepararse usando los métodos que se ilustran en el Esquema III. En la etapa a del Esquema III, el 3-bromo-6-cloro-2-fluorobenzaldehído conocido de Fórmula A (Balko, T. William *et al.*, Publicación Internacional N.º WO 2007/082098) puede convertirse en 3-bromo-6-cloro-2-metoxibenzaldehído de Fórmula B mediante sustitución nucleófila aromática del grupo 2-fluoro con una sal de metóxido tal como metóxido de sodio en un disolvente como metanol. En la etapa b, 3-bromo-6-cloro-2-metoxibenzaldehído de Fórmula B puede convertirse en 3-bromo-6-cloro-2-hidroxibenzaldehído de Fórmula C mediante la desmetilación del grupo 2-metoxi con un ácido de Lewis tal como tribromuro de boro en un disolvente aprótico como diclorometano. En la etapa c, 3-bromo-6-cloro-2-hidroxibenzaldehído de Fórmula C puede convertirse en 3-bromo-6-clorobenceno-1,2-diol de Fórmula D a través de una reacción Dakin usando un agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno y una disolución acuosa de una base tal como hidróxido de sodio. En la etapa d, 3-bromo-6-clorobenceno-1,2-diol de Fórmula D puede convertirse en 4-bromo-7-clorobenzo[d][1,3]dioxol de Fórmula E a través de una reacción de ciclación intramolecular con un agente alquilante de dihalometano tal como bromoclorometano y una base como carbonato de cesio en un disolvente polar y aprótico tal como dimetilformamida. En la etapa e, 2-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano de Fórmula F puede prepararse a partir de 4-bromo-7-clorobenzo[d][1,3]dioxol de Fórmula E a través de una reacción de intercambio halógeno/metal usando un reactivo de Grignard tal como cloruro de isopropilmagnesio en un disolvente como tetrahidrofurano, seguido de enfriamiento del intermedio de organomagnesio formado *in situ* con un agente de borilación tal como 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3-dioxolano. En la etapa f, 4-amino-3-cloro-6-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-5-fluoropicolinato de metilo de Fórmula H puede prepararse a través de un acoplamiento Suzuki entre el 2-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano de Fórmula F y 4-amino-3,6-dicloro-5-fluoropicolinato de metilo conocido de Fórmula G (Fields, Stephen C. *et al. Tetrahedron Letters*, 51(1), 79-81; 2010) usando un catalizador de paladio (II) tal como dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II), una base como fluoruro de cesio en una mezcla de disolventes tales como acetonitrilo y agua. En la etapa g, 4-amino-3-cloro-6-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-5-fluoropicolinato de metilo de Fórmula H puede convertirse en ácido 4-amino-3-cloro-6-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-5-fluoropicolínico de Fórmula I a través de una reacción de saponificación usando una disolución acuosa de una base tal como hidróxido de sodio en una mezcla de disolventes como metanol y tetrahidrofurano. En la etapa h, el éster picolínico de Fórmula J puede prepararse a partir de ácido 4-amino-3-cloro-6-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-5-fluoropicolínico a través de una reacción de alquilación usando un agente alquilante tal como bromuro de propargilo o bromuro de bencilo y una base tal como carbonato de potasio en un disolvente polar y aprótico como dimetilformamida.

Esquema III



Composiciones y métodos

En algunas realizaciones, los compuestos que se proporcionan en el presente documento se emplean en mezclas que contienen una cantidad eficaz como herbicida del compuesto junto con al menos un adyuvante o vehículo agrícolamente aceptable. Los adyuvantes o vehículos de ejemplo incluyen los que no son fitotóxicos o significativamente fitotóxicos para cultivos valiosos, por ejemplo a las concentraciones empleadas en la aplicación de las composiciones para el control selectivo de las malas hierbas en presencia de cultivos, y/o no reaccionan o reaccionan de forma significativa químicamente con los compuestos que se proporcionan en el presente documento u otros ingredientes de composición. Dichas mezclas pueden diseñarse para la aplicación directa a las malas hierbas o a su lugar, o pueden ser concentrados o formulaciones que se diluyan con vehículos y adyuvantes adicionales antes de la aplicación. Pueden ser sólidos, tales como, por ejemplo, polvos, gránulos, gránulos dispersables en agua, o polvos mojables, o líquidos, tales como concentrados emulsionables, disoluciones, emulsiones o suspensiones. También pueden proporcionarse como premezclas o mezclas en tanque.

Los expertos en la técnica conocen bien los adyuvantes y vehículos agrícolas adecuados que son útiles para preparar las mezclas herbicidas de la descripción. Algunos de estos adyuvantes incluyen, pero sin limitación, concentrado de aceite de cultivo (aceite mineral (85 %) + emulsionantes (15 %)); etoxilato de nonilfenol; sal de amonio cuaternario de bencilcocoalquildimetilo; combinación de hidrocarburo de petróleo, ésteres alquílicos, ácido orgánico y tensioactivo aniónico; alquilpoliglicósido C₉-C₁₁; etoxilato de alcohol fosfatado; etoxilato de alcohol (C₁₂-C₁₆) primario natural; copolímero de bloques EO-PO de di-sec-butilfenol; protección de polisiloxano-metilo; etoxilato de nonilfenol + nitrato de urea amonio; aceite de semillas metilado emulsionado; etoxilato de alcohol tridecílico (sintético) (8EO); etoxilato de amina de sebo (15 EO); PEG(400) dioleato-99.

Los vehículos líquidos que pueden emplearse incluyen agua y disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos utilizados normalmente incluyen, pero sin limitación, fracciones de petróleo o hidrocarburos tales como aceite

mineral, disolventes aromáticos, aceites parafínicos y similares; aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; ésteres de los aceites vegetales anteriores; ésteres de monoalcoholes o polialcoholes dihidroxilados, trihidroxilados u otros polialcoholes inferiores (que contengan 4-6 hidroxil), tales como estearato de 2-etilhexilo, oleato de *n*-butilo, miristato de isopropilo, dioleato de propilenglicol, succinato de di-octilo, adipato de di-butilo, ftalato de di-octilo y similares; ésteres de ácidos mono, di y policarboxílicos y similares. Los disolventes orgánicos específicos incluyen tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite de cultivo, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, propilenglicol monometil éter y dietilenglicol monometil éter, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol amílico, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, *N*-metil-2-pirrolidinona, *N,N*-dimetil alquilamidas, metilsulfóxido, fertilizantes líquidos y similares. En algunas realizaciones, el agua es el vehículo para la dilución de concentrados.

Los vehículos sólidos adecuados incluyen talco, arcilla pirofilita, sílice, arcilla de atapulguita, arcilla de caolín, diatomita, tiza, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla de bentonita, tierra de Fuller, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, harina de cáscara de nuez, lignina y similares.

En algunas realizaciones, se utilizan uno o más agentes tensioactivos en las composiciones de la presente descripción. Dichos agentes tensioactivos se emplean, en algunas realizaciones, en composiciones tanto sólidas como líquidas, por ejemplo las diseñadas para diluirse con vehículo antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico, y pueden emplearse como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión o para otros fines. Se describen tensioactivos utilizados convencionalmente en la técnica de la formulación y que también pueden usarse en las presentes formulaciones, entre otros, en *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1998, y en *Encyclopedia of Surfactants*, Vol. I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1980-81. Los agentes tensioactivos típicos incluyen sales de alquilsulfatos, tales como lauril sulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonato, tales como dodecilmecenosulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilfenol-alquileno, tales como etoxilato de nonilfenol-C₁₈; productos de adición de alcohol-óxido de alquileno, tales como etoxilato de tridecil alcohol-C₁₈; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftaleno-sulfonato, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamónio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; sales de ésteres de fosfato de mono y dialquilo; aceites vegetales o de semillas, tales como aceite de soja, aceite de colza/canola, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semillas de algodón, aceite de lino, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; y ésteres de los aceites vegetales anteriores, por ejemplo ésteres metílicos.

Con frecuencia, algunos de estos materiales, tales como los aceites vegetales o de semillas y sus ésteres, pueden usarse indistintamente como adyuvante agrícola, como vehículo líquido o como agente tensioactivo.

Otros adyuvantes que se usan habitualmente en composiciones agrícolas incluyen agentes compatibilizantes, agentes antiespumantes, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y amortiguadores, inhibidores de la corrosión, colorantes, odorizantes, agentes de esparciento, agentes de penetración, agentes adhesivos, agentes dispersantes, agentes espesantes, depesores del punto de congelación, agentes antimicrobianos y similares. Las composiciones también pueden contener otros componentes compatibles, por ejemplo otros herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, fungicidas, insecticidas y similares, y pueden formularse con fertilizantes líquidos o sólidos, vehículos de fertilizantes en forma de partículas tales como nitrato de amonio, urea y similares.

La concentración de los principios activos en las composiciones herbicidas de la presente descripción es generalmente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 98 por ciento en peso. Con frecuencia se emplean concentraciones de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 90 por ciento en peso. En las composiciones diseñadas para emplearse como concentrados, el principio activo está generalmente presente en una concentración de aproximadamente 5 a aproximadamente 98 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 por ciento en peso. Dichas composiciones se diluyen normalmente con un vehículo inerte, tal como agua, antes de su aplicación. Las composiciones diluidas aplicadas por lo general a las malas hierbas o el lugar de las malas hierbas generalmente contienen de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 por ciento en peso de principio activo, y preferentemente contienen de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05 por ciento en peso.

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

En algunas realizaciones, los compuestos y composiciones que se describen en el presente documento se aplican como una aplicación de post-emergencia, una aplicación de pre-emergencia, una aplicación en el agua a arrozales inundados o masas de agua (por ejemplo, estanques, lagos y arroyos) o una aplicación de quemado.

En algunas realizaciones, los compuestos y composiciones que se proporcionan en el presente documento se utilizan para controlar las malas hierbas en los cultivos, incluyendo, pero sin limitación, los cultivos de cítricos, manzana, caucho, aceite, palma, silvicultura, arroz sembrado directamente, sembrado en agua y transplantado, trigo, cebada, avena, centeno, sorgo, maíz, pastos, praderas, pastizales, barbechos, césped, huertos de árboles y vides, cultivos acuáticos, o en surcos, así como en entornos no agrícolas, por ejemplo en gestión industrial de vegetación (IVM) o derechos de paso. En algunas realizaciones, los compuestos y composiciones se usan para controlar plantas leñosas, malas hierbas de hoja ancha y gramíneas, o juncias.

En algunas realizaciones, los compuestos y composiciones que se proporcionan en el presente documento se utilizan para controlar vegetación no deseada en arroz. En determinadas realizaciones, la vegetación no deseada es *Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (pasto bandera, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (garranchuela, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv. (mijera, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) LINK (arrocillo, ECHCO), *Echinochloa oryzoides* (Ard.) Fritsch (hierba de corral temprana, ECHOR), *Echinochloa oryzicola* (Vasinger) Vasinger (hierba de corral tardía, ECHPH), *Ischaemum rugosum* Salisb. (paja rugosa, ISCRU), *Leptochloa chinensis* (L.) Nees (sprangletop rojo, LEFCH), *Leptochloa fascicularis* (Lam.) Gray (sprangletop barbudo, LEFFA), *Leptochloa panicoides* (Presl.) Hitchc. (sprangletop del Amazonas, LEFPA), *Panicum dichotomiflorum* (L.) Michx. (mijo fino, PANDI), *Paspalum dilatatum* Poir. (pasto dulce, PASDI), *Cyperus difformis* L. (juncia de agua, CYPDI), *Cyperus esculentus* L. (juncia avellanada, CYPES), *Cyperus iria* L. (juncia de arroz, CYPRI), *Cyperus rotundus* L. (juncia púrpura, CYPRO), *Eleocharis* species (ELOSS), *Fimbristylis miliacea* (L.) Vahl (pelo de indio, FIMMI), *Schoenoplectus juncoideus* Roxb. (junco japonés, SCPJU), *Schoenoplectus maritimus* L. (junco marítimo, SCPMA), *Schoenoplectus mucronatus* L. (junco de Judas, SCPMU), especies de *Aeschynomene*, (pega, AESSS), *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb. (lagunilla, ALRPH), *Alisma plantago-aquatica* L. (llantén acuático, ALSPA), especies de *Amaranthus*, (bledos y amarantos, AMASS), *Ammannia coccinea* Rottb. (manjerico, AMMCO), *Eclipta alba* (L.) Hassk. (botoncillo, ECLAL), *Heteranthera limosa* (SW.) Willd./Vahl (lila de agua, HETLI), *Heteranthera reniformis* R. & P. (heterantera, HETRE), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (campanilla hiedra, IPOHE), *Lindernia dubia* (L.) Pennell (duraznillo, LIDDU), *Monochoria korsakowii* Regel & Maack (alga espinosa de hoja corazón, MOOKA), *Monochoria vaginalis* (Burm. F.) C. Presl ex Kuhth (alga espinosa de hoja corazón, MOOVA), *Murdannia nudiflora* (L.) Brenan (anagallide azul, MUDNU), *Polygonum pensylvanicum* L. (persicaria de Pensilvania, POLPY), *Polygonum persicaria* L. (persicaria, POLPE), *Polygonum hydropiperoides* Michx. (pimienta de agua, POLHP), *Rotula indica* (Willd.) Koehne (rotala enana, ROTIN), especies de *Sagittaria*, (sagitaria, SAGSS), *Sesbania exaltata* (Raf.) Cory/Rydb. Ex Hill (sesbania, SEBEX) o *Sphenoclea zeylanica* Gaertn. (grano de arroz, SPDZE).

En algunas realizaciones, los compuestos y composiciones que se proporcionan en el presente documento se utilizan para controlar vegetación no deseada en cereales. En determinadas realizaciones, la vegetación no deseada es *Alopecurus myosuroides* Huds. (cola de zorro, ALOMY), *Apera spica-venti* (L.) Beauv. (apera, APESV), *Avena fatua* L. (avena silvestre, AVEFA), *Bromus tectorum* L. (espiguilla, BROTE), *Lolium multiflorum* Lam. (raigrás italiano, LOLMU), *Phalaris minor* Retz. (alpiste silvestre, PHAMI), *Poa annua* L. (poa anual, POAAN), *Setaria pumila* (Poir.) Roemer & J.A. Schultes (hopillo, SETLU), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (almorejo, SETVI), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (cardo blanco, CIRAR), *Galium aparine* L. (amor de hortelano, GALAP), *Kochia scoparia* (L.) Schrad. (mirabel, KCHSC), *Lamium purpureum* L. (ortiga púrpura, LAMPU), *Matricaria recutita* L. (manzanilla de Castilla, MATCH), *Matricaria matricarioides* (Less.) Porter (manzanilla sin pétalos, MATMT), *Papaver rhoeas* L. (amapola común, PAPRH), *Polygonum convolvulus* L. (enredadera anual, POLCO), *Salsola tragus* L. (cardo ruso, SASKR), *Stellaria media* (L.) Vill. (pamplina, STEME), *Veronica persica* Poir. (verónica, VERPE), *Viola arvensis* Murr. (pensamiento silvestre, VIOAR) o *Viola tricolor* L. (trinitaria, VIOTR).

En algunas realizaciones, los compuestos y composiciones que se proporcionan en el presente documento se utilizan para controlar vegetación no deseada en pradera y pastos. En determinadas realizaciones, la vegetación no deseada es *Ambrosia artemisiifolia* L. (ambrosia común, AMBEL), *Cassia obtusifolia* (sen, CASOB), *Centaurea maculosa* auct. non Lam. (centaura manchada, CENMA), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (cardo blanco, CIRAR), *Convolvulus arvensis* L. (correhuela, CONAR), *Euphorbia esula* L. (esula redonda, EPHEs), *Lactuca serriola* L./Torn. (lechuga espinosa, LACSE), *Plantago lanceolata* L. (llantén menor, PLALA), *Rumex obtusifolius* L. (acedera, RUMOB), *Sida spinosa* L. (escoba dura, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (mostaza silvestre, SINAR), *Sonchus arvensis* L. (cerraja, SONAR), especies de *Solidago* (vara de oro, SOOSS), *Taraxacum officinale* G.H. Weber ex Wiggers (diente de león, TAROF), *Trifolium repens* L. (trébol blanco, TRFRE) o *Urtica dioica* L. (ortiga mayor, URTDI).

En algunas realizaciones, los compuestos y composiciones que se proporcionan en el presente documento se utilizan para controlar vegetación no deseada que se encuentra en cultivos en surcos. En determinadas realizaciones, la vegetación no deseada es *Alopecurus myosuroides* Huds. (cola de zorro, ALOMY), *Avena fatua* L. (avena silvestre, AVEFA), *Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (pasto bandera, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (garranchuela, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv. (mijera, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) Link (arrocillo, ECHCO), *Lolium multiflorum* Lam. (raigrás italiano, LOLMU), *Panicum dichotomiflorum* Michx. (mijo fino, PANDI), *Panicum miliaceum* L. (mijo común, PANMI), *Setaria faberi* Herrm. (almorejo gigante, SETFA), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (almorejo, SETVI), *Sorghum halepense* (L.) Pers. (sorgo Johnson, SORHA), *Sorghum bicolor* (L.)

Moench ssp. *Arundinaceum* (sorgo, SORVU), *Cyperus esculentus* L. (juncia avellanada, CYPES), *Cyperus rotundus* L. (juncia púrpura, CYPRO), *Abutilon theophrasti* Medik. (yute de la China, ABUTH), especies de *Amaranthus* (bledos y amarantos, AMASS), *Ambrosia artemisiifolia* L. (ambrosia común, AMBEL), *Ambrosia psilostachya* DC. (ambrosia occidental, AMBPS), *Ambrosia trifida* L. (ambrosia gigante, AMBTR), *Asclepias syriaca* L. (asclépiade común, ASCSY), *Chenopodium album* L. (quinoa blanca, CHEAL), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (cardo blanco, CIRAR), *Commelina benghalensis* L. (tradescantia tropical, COMBE), *Datura stramonium* L. (estramonio, DATST), *Daucus carota* L. (zanahoria silvestre, DAUCA), *Euphorbia heterophylla* L. (poinsettia silvestre, EPHHL), *Erigeron bonariensis* L. (rama negra, ERIBO), *Erigeron canadensis* L. (hierba carnícera, ERICA), *Helianthus annuus* L. (girasol común, HELAN), *Jacquemontia tamnifolia* (L.) Griseb. (bejuco, IAQTA), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (campanilla hiedra, IPOHE), *Ipomoea lacunosa* L. (campanilla blanca, IPOLA), *Lactuca serriola* L./Torn. (lechuga espinosa, LACSE), *Portulaca oleracea* L. (verdolaga, POROL), *Sida spinosa* L. (escoba dura, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (mostaza silvestre, SINAR), *Solanum ptychanthum* Dunal (hierba mora, SOLPT) o *Xanthium strumarium* L. (bardana común, XANST).

En algunas realizaciones, se emplean dosis de aplicación de aproximadamente 1 a aproximadamente 4,000 gramos/hectárea (g/ha) en operaciones post-emergencia. En algunas realizaciones, se emplean dosis de aproximadamente 1 a aproximadamente 4,000 g/ha en operaciones de pre-emergencia.

En algunas realizaciones, los compuestos, composiciones y métodos que se proporcionan en el presente documento se usan junto con uno o más herbicidas para controlar una diversidad más amplia de vegetación no deseada. Cuando se usan junto con otros herbicidas, los compuestos reivindicados en el presente documento pueden formularse con el otro herbicida o herbicidas, mezclarse en tanque con el otro herbicida o herbicidas o aplicarse secuencialmente con el otro herbicida o herbicidas. Algunos de los herbicidas que pueden emplearse junto con los compuestos de la presente descripción incluyen: 4-CPA, 4-CPB, 4-CPP, 2,4-D, sal de colina de 2,4-D, ésteres y aminas de 2,4-D, 2,4-DB, 3,4-DA, 3,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 3,4-DP, 2,3,6-TBA, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, acetoclor, acifluorfen, acilofen, acroleína, alaclor, alidoclor, aloxídim, alcohol alílico, alorac, ametrídona, ametrina, amibuzina, amicarbazona, amidosulfurón, aminociclopiraclo, aminopiraclo, amiprofos-metilo, amitrol, sulfamato de amonio, anilofos, anisurona, asulám, atratón, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, aziprotina, barban, BCPC, beflubutamida, benazolina, bencarbazona, benfluralina, benfuresato, bensulfurón-metilo, bensulida, bentiocarb, bentazón-sodio, benzadox, benzofendizona, benzipram, benzobiciclona, benzofenap, benzofluoro, benzoilprop, benztiázurón, biciclopirona, bifenox, bilanafos, bispiribac-sodio, bórax, bromacilo, bromobonilo, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, brompirazona, butaclor, butafenacilo, butamifos, butenaclo, butidazol, butiurona, butralina, butroxidim, buturona, butilato, ácido cacodílico, cafenstrol, clorato de calcio, cianamida de calcio, cambendiclor, carbasulám, carbetamida, carboxazol, clorprocarb, carfentrazona-etilo, CDEA, CEPC, clometoxifeno, clorambeno, cloranocilo, clorazifop, clorazina, clorobromurona, clorbufam, cloreturona, clorfenac, clorfenprop, clorflurazol, clorflurenol, cloridazona, clorimurona, clornitrofen, cloropona, clorotolurona, cloroxurona, cloroxinilo, clorprofám, clorsulfurón, clortal, clortiamida, cinidon-etilo, cinetilina, cinosulfurón, cisanilida, cletodim, clidinato, clodinafop-propargilo, clofop, clomazona, clomeprop, cloprop, cloproxidim, clopiralida, cloransulam-metilo, CMA, sulfato de cobre, CPMF, CPPC, credazina, cresol, cumilurona, cianatrina, cianazina, cicloato, ciclosulfamurona, ciclooxidim, ciclurona, cihalofop-butilo, ciperquat, ciprazina, ciprazol, cipromid, daimurona, dalapón, dazomet, delaclor, desmedifám, desmetrina, di-alato, dicamba, diclofenilo, dicloralurea, diclormato, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, diclosulám, dietamcuat, dietatilo, difenopenteno, difenoxurona, difenzocuat, diflufenicano, diflufenzopir, dimefurona, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dimetenamida-P, dimexano, dimidazona, dinitramina, dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, dicuat, disul, ditiopir, diurona, DMPA, DNOC, DSMA, EBEP, eglinaquina, endotal, epronaz, EPTC, erbona, esprocarb, etalfluralina, etbenzamida, etametsulfurón, etidimurón, etiolato, etobenzamid, etobenzamid, etofumesato, etoxifeno, etoxisulfurón, etinofeno, etnipromid, etobenzanid, EXD, fenasulám, fenoprop, fenoxaprop, fenoxaprop-P-etilo, fenozaprop-P-etilo + isoxadifen-etilo, fenoxasulfona, fenteraclo, fentiaprop, fentrazamida, fenurona, sulfato ferroso, flamprop, flamprop-M, flazasulfurón, florasulám, fluazifop, fluazifop-P-etilo, fluazolato, flucarbazona, flucetosulfurón, flucloalina, flufenacet, flufenicano, flufenpir, flumetsulám, flumezina, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, flumipropina, fluometurona, fluorodifeno, fluoroglicofeno, fluoromidina, fluoronitrofen, fluotiurona, flupoxam, flupropacilo, flupropanato, flupirsulfurón, fluridona, flurocloridona, fluroxipir, flurtamona, flutiacet, fomesafeno, foramsulfurón, fosamina, furiloxifeno, glufosinato, glufosinato-amonio, glifosato, halosafeno, halosulfurón-metilo, haloxidina, haloxifop-metilo, haloxifop-P-metilo, halauxifeno-metilo, hexacloroacetona, hexaflurato, hexazinona, imazametabenz, imazamox, imazapir, imazapir, imazaquina, imazetapir, imazosulfurón, indanofano, indaziflám, yodobonilo, yodometano, yodosulfurón, iofensulfurón, ioxinilo, ipazina, ipfencarbazona, iprimidam, isocarbamid, isocilo, isometiozina, isonorurona, isopolinato, isopropalina, isoproturona, isourona, isoxabeno, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, karbutilato, cetospiradox, lactofeno, lenacilo, linurón, MAA, MAMA, MCPA, ésteres y aminas, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, medinoterb, mefenacet, mefluidida, mesoprazina, mesosulfurón, mesotriurona, metám, metamifop, metamitrona, metazaclor, metazosulfurona, metflurazona, metabenztiázurona, metalpropalina, metazol, metiobencarb, metiozolina, metiurona, metometona, metoprotina, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, metildimurona, metobenzurona, metobromurona, metolaclo, metosulám, metoxurona, metribuzina, metsulfurón, molinato, monalida, monisourona, ácido monocloroacético, monolinurona, monurona, morfamcuat, MSMA, naproanilida, napropamida, napropamida-M, naptalám, neburona, nicosulfurón, nipiraclofen, nitrilina, nitrofen, nitrofluorfen, norflurazona, norurona, OCH, orbencarb, orto-diclorobenceno, ortosulfamurona, orizalina, oxadiargilo, oxadiazona, oxapirazona, oxasulfurón, oxaziclomefono, oxifluorfen, paraflufen-etilo, paraflurón, paracuat,

pebulato, ácido pelargónico, pendimetalina, penoxsulám, pentaclorofenol, pentanoclor, pentoxazona, perfluidona, petoxamid, fenisofám, fenmedifám, fenmedifám-etilo, fenobenzurona, acetato de fenilmercurio, piclorám, picolinafeno, pinoadeno, piperofos, arsenito de potasio, azida de potasio, cianato de potasio, pretilaclor, primisulfurón-metilo, prociazina, prodiamina, profluzol, profluralina, profoxidim, proglinaína, prohexadiona-calcio, prometona, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafop, propazina, profám, propisoclor, propoxycarbazona, propirisulfurón, propizamida, prosulfalina, prosulfocarb, prosulfurón, proxano, prinaclor, pidanona, piraclonilo, piraflufeno, pirasulfotol, pirazogilo, pirazolinato, pirazosulfurón-etilo, pirazoxifeno, piribenzoxim, piributicarb, piriclor, piridafol, piridato, piriftalid, piriminobac, pirimisulfano, piritiobac-metilo, piroxasulfona, piroxsulám, quinclozac, quinmerac, quincloamina, quinonamid, quizalofop, quizalofop-P-etilo, rodetanilo, rimsulfurón, saflufenacilo, S-metolacloz, sebutilazina, sebumetona, setoxidim, sidurona, simazina, simetona, simetrina, SMA, arsenito de sodio, azida de sodio, clorato de sodio, sulcotriona, sulfalato, sulfentrazona, sulfometurón, sulfosato, sulfosulfurón, ácido sulfúrico, sulglicapina, swep, TCA, tebutám, tebutiurona, tefuriltriona, tembotriona, tepraloxidim, terbacilo, terbutcarb, terbutclor, terbumetona, terbutilazina, terbutrina, tetraflurona, teniclor, tiazafurona, tiazopir, tidiazimina, tidiazurona, tiencarbazona-metilo, tifensulfurón, tiobencarb, tiocarbacilo, tioclorim, topramezona, tralcoxidim, triafamona, tri-alato, triasulfurón, triaziflám, tribenurona, tricamba, ésteres y aminas, tricopir, tridifano, trietazina, trifloxisulfurón, trifluralina, triflusulfurón, trifop, trifopsima, trihidroxitriazina, trimeturona, tripropindano, tritac, tritosulfurón, vernolato y xilacloz.

Los compuestos y composiciones de la presente descripción pueden emplearse generalmente en combinación con protectores de herbicidas conocidos, tales como benoxacor, bentiocarb, brassinolida, cloquintocet (por ejemplo, mexilo), ciometrinilo, daimurón, diclormid, diciclonón, dimepiperato, disulfotón, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, proteínas Harpin, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, MG 191, MON 4660, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinilo, R29148 y amidas del ácido *N*-fenilsulfonilbenzoico, para potenciar su selectividad.

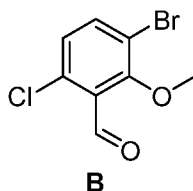
Los compuestos, composiciones y métodos que se describen en el presente documento se usan para controlar la vegetación no deseada en cultivos tolerantes a glifosato, tolerantes a glufosinato, tolerantes a dicamba, tolerantes a fenoxi auxina, tolerantes a piridiloxi auxina, tolerantes a ariloxifenoxipropionato, tolerantes a inhibidor de acetil CoA carboxilasa (ACCase), tolerantes a imidazolinona, tolerantes a inhibidor de acetolactato sintasa (ALS), tolerantes a inhibidor de 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa (HPPD), tolerantes a inhibidor de protoporfirinógeno oxidasa (PPO), tolerantes a triazina y tolerantes a bromoxinilo (tales como, pero sin limitación, soja, algodón, canola/colza, arroz, cereales, maíz, césped, etc.), por ejemplo, junto con glifosato, glufosinato, dicamba, fenoxi auxinas, piridiloxi auxinas, ariloxifenoxipropionatos, inhibidores de ACCase, imidazolinonas, inhibidores de ALS, inhibidores de HPPD, inhibidores de PPO, triazinas y bromoxinilo. Las composiciones y métodos pueden usarse para controlar la vegetación no deseada en cultivos que posean rasgos múltiples o apilados que confieran tolerancia a múltiples productos químicos y/o inhibidores de múltiples modos de acción.

Los compuestos y composiciones que se proporcionan en el presente documento también pueden emplearse para controlar las malas hierbas resistentes o tolerantes a herbicidas. Las malas hierbas resistentes o tolerantes de ejemplo incluyen, pero sin limitación, biotipos resistentes o tolerantes a inhibidores de acetolactato sintasa (ALS), inhibidores del fotosistema II, inhibidores de acetil CoA carboxilasa (ACCase), auxinas sintéticas, inhibidores del fotosistema I, inhibidores de 5-enolpiruvilsikimato-3-fosfato (EPSP) sintasa, inhibidores del ensamblaje de microtúbulos, inhibidores de la síntesis de lípidos, inhibidores de protoporfirinógeno oxidasa (PPO), inhibidores de la biosíntesis de carotenoides, inhibidores de ácidos grasos de cadena muy larga (AGCML), inhibidores de fitoeno desaturasa (PDS), inhibidores de glutamina sintetasa, inhibidores de 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenasa (HPPD), inhibidores de la mitosis, inhibidores de la biosíntesis de celulosa, herbicidas con múltiples modos de acción tales como quinclozac y herbicidas sin clasificar tales como ácidos arilaminopropiónicos, difenzocuat, endotal y compuestos organoarsénicos. Las malas hierbas resistentes o tolerantes de ejemplo incluyen, pero sin limitación, biotipos con resistencia o tolerancia a múltiples herbicidas, múltiples clases químicas y múltiples modos de acción de herbicidas.

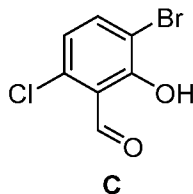
Las realizaciones descritas y los siguientes ejemplos son con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones. Otras modificaciones, usos o combinaciones con respecto a las composiciones que se describen en el presente documento serán evidentes para un experto habitual en la materia sin apartarse del espíritu y el alcance de la materia objeto reivindicada.

Síntesis de Compuestos de Fórmula IA

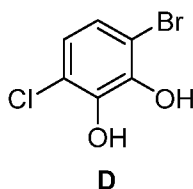
Preparación de los Compuestos 1, 1A, 1B y 1C Inventivos. Se prepararon procedimientos de síntesis para la preparación de los Compuestos 1, 1A, 1B y 1C como se detalla a continuación.



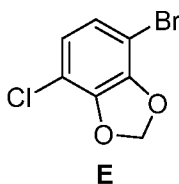
A 3-bromo-6-cloro-2-fluorobenzaldehído **A** (10 g, 42,1 mmol) (Balko, T. William *et al.*, Publicación Internacional N.º WO 2007/082098) se añadió metóxido de sodio 0.5 M (93 ml, 46,3 mmol). La reacción se calentó a 80 °C durante 5 h. La reacción se enfrió a temperatura ambiente durante la noche. El metanol se retiró a vacío, y la suspensión se redisolvió en acetato de etilo y se lavó dos veces con agua y una vez con salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró para proporcionar el compuesto del título (9,61 g, rendimiento del 90 %) en forma de un sólido de color amarillo. Pf = 73-77 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 10.41 (s, 1H), 7.68 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H); EIMS m/z 250.



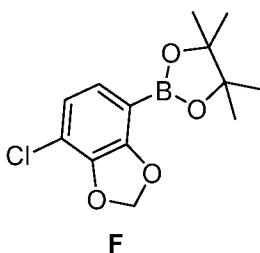
A 3-bromo-6-cloro-2-metoxibenzaldehído **B** (2,13 g, 8,54 mmol) en diclorometano (34 ml) a -40 °C se añadió triburo de boro 1 N (17 ml, 17,00 mmol) durante 10 min. Después de 1,5 h, la reacción se interrumpió con aproximadamente 10 ml de acetonitrilo y agua, y la mezcla se agitó durante 10 min. Después se añadió agua (50 ml), y la disolución bifásica se agitó durante 1 h. La capa orgánica se lavó con salmuera, y después se filtró a través de un separador de fases y se concentró para proporcionar el compuesto del título (1,97 g, rendimiento del 93 %) en forma de un sólido de color amarillo. Pf 97-106 °C; RMN ¹H (400 MHz, Cloroformo-d) δ 12.57 (s, 1H), 10.37 (s, 1H), 7.69 (dd, J = 8.4, 0.5 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 8.5 Hz, 1H); EIMS m/z 236.



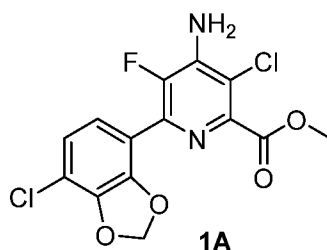
Se cargó un vial de 25 ml con 3-bromo-6-cloro-2-hidroxibenzaldehído **C** (502 mg, 2,13 mmol), y se añadió hidróxido de sodio 1 N (2,24 ml, 2,24 mmol). La suspensión sólida se calentó a 50 °C durante 5 min. A un vial que contenía agua (3,4 ml) se añadió peróxido de hidrógeno al 25 % en peso (0,34 ml, 2,77 mmol). La disolución de peróxido de hidrógeno se añadió a la suspensión en calentamiento. La reacción se calentó 1 hora adicional, después se enfrió a temperatura ambiente y se acidificó con HCl 2 N. La disolución se extrajo con acetato de etilo (dos veces), las capas orgánicas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron para proporcionar el compuesto del título (484 mg, rendimiento del 97 %) en forma de un sólido pegajoso de color marrón. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7.01 (dd, J = 8.8, 0.4 Hz, 1H), 6.83 (dd, J = 8.8, 0.4 Hz, 1H), 5.67 (s, 2H); RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 141.70, 140.51, 123.56, 121.50, 119.45, 107.72; EIMS m/z 224.



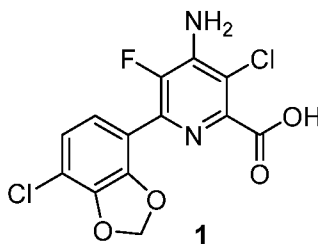
Se cargó un vial de reacción de microondas con carbonato de cesio (840 mg, 2,58 mmol) seguido de 3-bromo-6-clorobenceno-1,2-diol **D** (480 mg, 2,15 mmol) en DMF (5.4 ml) y bromoclorometano (0.168 ml, 2,58 mmol) a través de una jeringuilla. La mezcla de reacción se calentó en un reactor de microondas a 60 °C durante 2 h. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y se lavó con agua. La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo. Las capas orgánicas se lavaron con agua y salmuera. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron, después se secaron a vacío para proporcionar el compuesto del título (416 mg, rendimiento del 78 %) en forma de un sólido de color marrón. Pf = 92-97 °C; RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 6.92 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.74 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.11 (s, 2H); EIMS m/z 235.



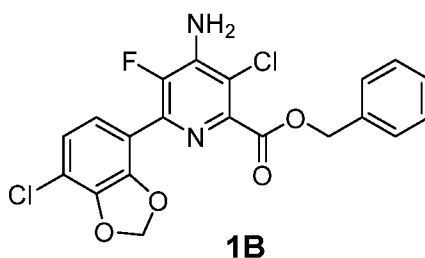
Se agitó 4-bromo-7-clorobenzo[d][1,3]dioxol **E** (3,26 g, 13,6 mmol) en THF (67 ml). La disolución se enfrió a 0 °C. Se añadió cloruro de isopropilmagnesio (8,82 ml, 17,6 mmol) (2 M, Et₂O) con una jeringuilla durante ~10 minutos. La mezcla se agitó a 0 °C. Después de 5 h, se añadió 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3-dioxolano (3,72 ml, 17,6 mmol) gota a gota a través de una jeringuilla durante ~5 minutos. La mezcla se agitó y se dejó calentar a temperatura ambiente. Después de 22 h, la mezcla se vertió en NH₄Cl saturado (50 ml). La mezcla se extrajo con EtOAc (200 ml). El extracto se lavó con salmuera (50 ml), se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se concentró para proporcionar el compuesto del título (3,96 g, rendimiento del 98 %) en forma de un sólido de color amarillo claro. Pf = 116-118 °C; RMN ¹H (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.09 (s, 2H), 1.35 (s, 12H); EIMS *m/z* 282.



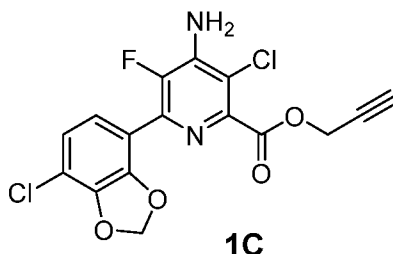
A una disolución purgada con nitrógeno de 2-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano **F** (17,73 g, 62,8 mmol), 4-amino-3,6-dicloro-5-fluoropicolinato de metilo **G** (10 g, 41,8 mmol) (Fields, Stephen C. *et al. Tetrahedron Letters*, 51(1), 79-81; 2010 y fluoruro de cesio (19,07 g, 126 mmol) en CH₃CN (76 ml) y agua (20 ml) se añadió Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2,94 g, 4,18 mmol). La mezcla se purgó con N₂ durante 10 min mientras los sólidos se disolvieron y después se calentaron a reflujo durante 4 h. Tras enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el producto cristalizó. La mezcla se filtró, y el sólido se lavó con acetonitrilo. El filtrado se concentró para retirar la mayor parte del acetonitrilo, se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo. Los extractos de acetato de etilo se combinaron, se lavaron con salmuera, se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron a presión reducida para proporcionar un sólido de color naranja. A este sólido se le añadió acetona. Esta mezcla se filtró y el sólido se lavó con éter y se combinó con el 1er cultivo para proporcionar el compuesto del título (13 g, rendimiento del 85 %) en forma de un sólido de color amarillo. Pf = 198-200 °C; RMN ¹H (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.10 (dd, *J* = 8.7, 0.6 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.10 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 3.98 (s, 3H); RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -137.59; ESIMS *m/z* 360 [(M+H)⁺].



A 4-amino-3-cloro-6-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-5-fluoropicolinato de metilo **1A** (158 mg, 0,440 mmol) en metanol (2,20 ml) se añadió hidróxido de sodio 2 N (440 µl, 0,88 mmol). La reacción se acidificó con HCl 2 N, y el metanol se expulsó en una corriente de nitrógeno. El sólido se filtró a vacío, se aclaró con agua y se secó en un horno de vacío para proporcionar el compuesto del título (137 mg, rendimiento del 88 %) en forma de un sólido de color blanco. Pf 200-201 °C; RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ 13.62 (s, 1H), 7.06 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.20 (s, 2H); RMN ¹⁹F (376 MHz, DMSO-d₆) δ -137.72; ESIMS *m/z* 345 [(M+H)⁺].



5 A ácido 4-amino-3-cloro-6-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-5-fluoropicolínico **1** (102 mg, 0,296 mmol) y carbonato de potasio (56 mg, 0,405 mmol) en DMF (0,985 ml) se le añadió bromuro de bencilo (0,042 ml, 0,355 mmol) y la reacción se calentó a 60 °C durante 4 h. La mezcla de la reacción se cargó directamente en un cartucho de celite con acetonitrilo, y se secó en el horno de vacío durante la noche. El producto en bruto se purificó mediante HPLC preparativa de fase inversa (gradiente de acetonitrilo/agua) para proporcionar el compuesto del título (89 mg, rendimiento del 69 %) en forma de un sólido de color blanco. Pf 155-157 °C; RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 - 7.43 (m, 2H), 7.42 - 7.33 (m, 3H), 7.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.09 (s, 2H), 5.43 (s, 2H), 4.88 (s, 2H); RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -137.76; ESIMS *m/z* 435 ([M+H]⁺).

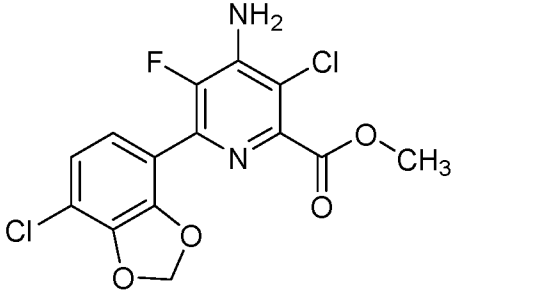
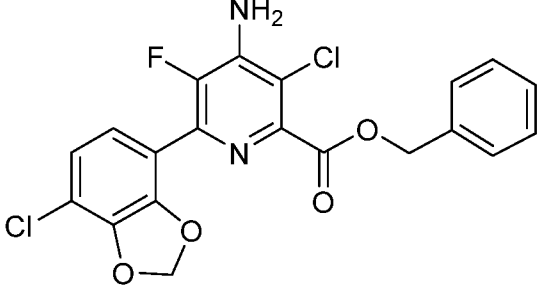
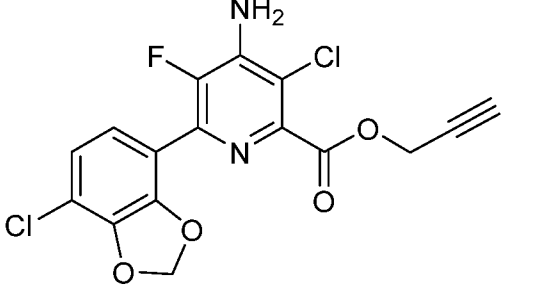
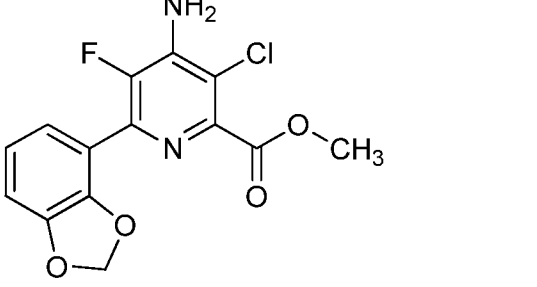
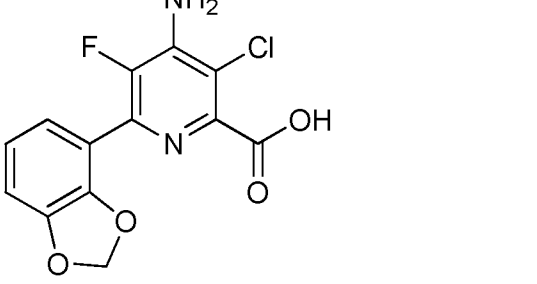


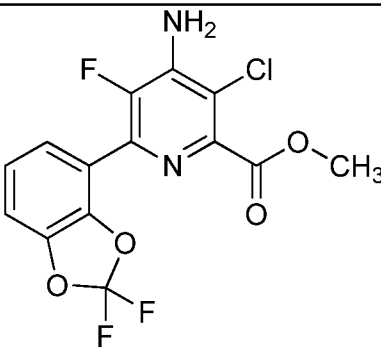
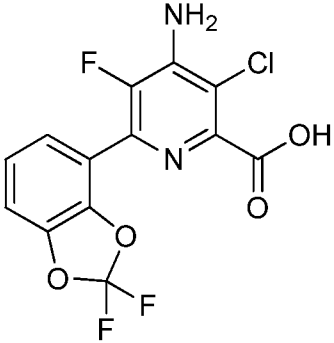
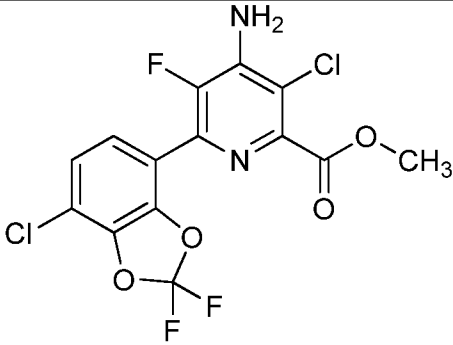
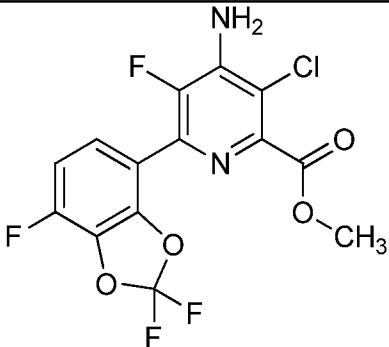
10 A ácido 4-amino-3-cloro-6-(7-clorobenzo[d][1,3]dioxol-4-il)-5-fluoropicolínico **1** (105 mg, 0,304 mmol) y carbonato de potasio (75 mg, 0,543 mmol) en DMF (0,985 ml) se añadió 3-bromoprop-1-ino (0,039 ml, 0,365 mmol), y la reacción se calentó a 60 °C. La mezcla de la reacción se cargó directamente en un cartucho de celite con acetonitrilo, y se secó en el horno de vacío durante la noche. El producto en bruto se purificó mediante HPLC preparativa de fase
15 inversa (gradiente de acetonitrilo/agua) para proporcionar el compuesto del título (63 mg, rendimiento del 54 %) en forma de un sólido de color castaño. Pf 163-168 °C; RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.12 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.10 (s, 2H), 4.97 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 4.92 (s, 2H), 2.53 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H); RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -137.10; ESIMS *m/z* 383 ([M+H]⁺).

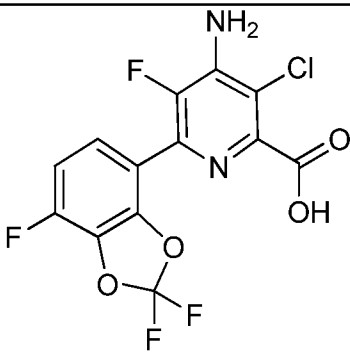
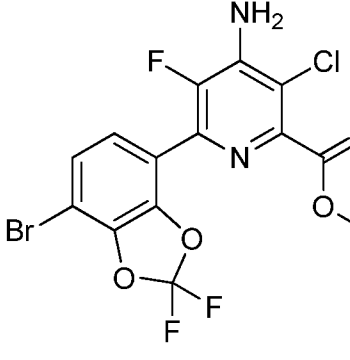
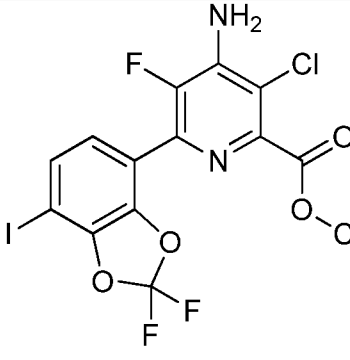
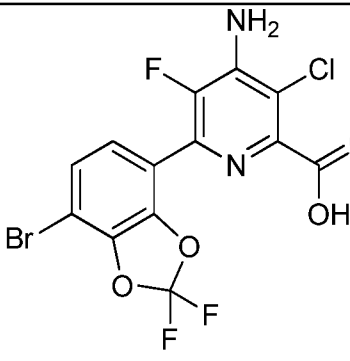
Los Compuestos 2-15 se prepararon como se describe en la Patente de EE. UU. N.º 9.149.038.

20 Las estructuras de los Compuestos 1-15 se muestran en la Tabla a continuación.

N.º de compuesto	Estructura
1	

N.º de compuesto	Estructura
1A	 <chem>COC(=O)c1nc(C2=CC=C3OCOC3=C2Cl)c(F)c(N)c1ClC4=CC=C5OCOC5=C4Cl</chem>
1B	 <chem>c1ccccc1COOC(=O)c2nc(C3=CC=C4OCOC4=C3Cl)c(F)c(N)c2ClC5=CC=C6OCOC6=C5Cl</chem>
1C	 <chem>C#CCOC(=O)c1nc(C2=CC=C3OCOC3=C2Cl)c(F)c(N)c1ClC4=CC=C5OCOC5=C4Cl</chem>
2	 <chem>COC(=O)c1nc(C2=CC=C3OC=C3C2)c(F)c(N)c1ClC4=CC=C5OC=C5C4</chem>
3	 <chem>OC(=O)c1nc(C2=CC=C3OC=C3C2)c(F)c(N)c1ClC4=CC=C5OC=C5C4</chem>

N.º de compuesto	Estructura
4	 <chem>COC(=O)c1nc(C2=CC=CC=C2OC(F)F)c(F)c(N)c1Cl</chem>
5	 <chem>OC(=O)c1nc(C2=CC=CC=C2OC(F)F)c(F)c(N)c1Cl</chem>
6	 <chem>COC(=O)c1nc(C2=CC(=CC=C2)OC(F)F)C(Cl)=C2</chem>
7	 <chem>COC(=O)c1nc(C2=CC(=CC=C2)OC(F)F)C(F)=C2</chem>

N.º de compuesto	Estructura
8	 <chem>Nc1cc(Cl)c(C(=O)O)n1-c2ccc(F)c(c2)O[C@H]3C(F)(F)OC3</chem>
9	 <chem>Nc1cc(Cl)c(C(=O)OC)n1-c2ccc(Br)c(c2)O[C@H]3C(F)(F)OC3</chem>
10	 <chem>Nc1cc(Cl)c(C(=O)OC)n1-c2ccc(I)c(c2)O[C@H]3C(F)(F)OC3</chem>
11	 <chem>Nc1cc(Cl)c(C(=O)O)n1-c2ccc(Br)c(c2)O[C@H]3C(F)(F)OC3</chem>

N.º de compuesto	Estructura
12	
13	
14	
15	

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Evaluación de la actividad herbicida

5 Ensayo post-emergencia: Se plantaron semillas o frutos secos de las especies vegetales de ensayo deseadas en la mezcla de plantación Sun Gro Metro-Mix® 360, que normalmente tiene un pH de 6,0 a 6,8 y un contenido de materia orgánica de aproximadamente el 30 por ciento, en macetas de plástico con un área superficial de 64 centímetros cuadrados (cm²). Cuando fue necesario garantizar una buena germinación y plantas sanas, se aplicó un tratamiento fungicida y/u otro tratamiento químico o físico. Las plantas se cultivaron durante 7-21 d en un invernadero con un fotoperíodo aproximado de 15 h que se mantuvo a aproximadamente 23-29 °C durante el día y 22-28 °C durante la noche. Se añadieron regularmente nutrientes y agua y se proporcionó iluminación suplementaria con lámparas

superiores de halogenuro metálico de 1000 vatios, según fue necesario. Las plantas se emplearon para el ensayo cuando alcanzaron la primera o segunda etapa de hojas verdaderas.

Una cantidad pesada, determinada por la dosis más alta que se iba a someter a ensayo, de cada compuesto de ensayo, se colocó en un vial de vidrio de 25 ml y se disolvió en 4 ml de una mezcla 97:3 v/v de acetona y DMSO para obtener disoluciones madre concentradas. Si el compuesto de ensayo no se disolvía fácilmente, la mezcla se calentaba y/o sometía a ultrasonidos. Las disoluciones madre concentradas obtenidas se diluyeron con 20 ml de una mezcla acuosa que contenía acetona, agua, alcohol isopropílico, DMSO, concentrado de aceite de cultivo Atplus 411F y tensioactivo Triton® X-155 en una relación de 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 v/v para obtener disoluciones de pulverización que contenían las mayores dosis de aplicación. Se obtuvieron dosis de aplicación adicionales mediante la dilución en serie de 12 ml de la disolución de dosis alta en una disolución que contenía 2 ml de una mezcla 97:3 v/v de acetona y DMSO y 10 ml de una mezcla acuosa que contenía acetona, agua, alcohol isopropílico, DMSO, concentrado de aceite de cultivo Atplus 411F y tensioactivo Triton X-155 en una relación 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 v/v para obtener dosis de 1/2X, 1/4X, 1/8X y 1/16X de la dosis alta. Las necesidades de compuestos se basan en un volumen de aplicación de 12 ml a una dosis de 187 litros por hectárea (L/ha). Los compuestos formulados se aplicaron al material vegetal con un pulverizador superior Mandel equipado con boquillas 8002E calibradas para suministrar 187 l/ha en un área de aplicación de 0,503 metros cuadrados a una altura de pulverización de 18 pulgadas (43 cm) por encima de la altura promedio de la cubierta vegetal. Se pulverizaron plantas de control de la misma manera con el blanco de disolvente.

Las plantas tratadas y las plantas de control se colocaron en un invernadero como se ha descrito anteriormente y se regaron por medio de un sistema de riego para evitar que se eliminaran por lavado los compuestos de ensayo. Después de 14 d, se determinó visualmente el estado de las plantas de ensayo en comparación con el de las plantas sin tratar, y se puntuó en una escala del 0 al 100 por ciento, en la que 0 corresponde a ninguna lesión y 100 corresponde a la muerte total.

Algunos de los compuestos sometidos de ensayo, las dosis de aplicación empleadas, las especies vegetales sometidas a ensayo y los resultados se proporcionan en las Tablas 1 y 2. Estos resultados también se representan en las Figuras 1A-4B. Como se muestra en las Tablas 1-2 y las Figuras 1A-4B, los compuestos de Fórmula 1A (por ejemplo, el Compuesto 1) presentan una actividad herbicida significativamente mejorada en comparación con una serie de compuestos estructuralmente similares (por ejemplo, los Compuestos 2-15). La actividad mejorada de los compuestos de Fórmula 1A (por ejemplo, el Compuesto 1) en comparación con una serie de compuestos estructuralmente similares (por ejemplo, los Compuestos 2-15) fue inesperada.

Tabla 1. Actividad herbicida post-emergencia de los Compuestos 1-15 sobre especies clave de malas hierbas de hoja ancha

N.º de C.	Tasa de aplicación (g de pa/ha)	Reducción del crecimiento visual (%) 14 días después de la aplicación					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
1	17,5	80	55	85	0	0	40
	35	85	100	85	0	0	60
	70	90	100	95	5	10	70
	140	95	100	90	15	15	95
1A	17,5	85	78	83	3	0	53
	35	90	88	83	10	0	95
	70	93	95	88	13	0	75
	140	95	98	93	18	0	90
1B	17,5	90	95	75	10	0	40
	35	95	100	80	10	0	75
	70	100	100	85	15	0	60
	140	100	100	90	10	10	75
1C	17,5	100	95	70	10	0	65

N.º de C.	Tasa de aplicación (g de pa/ha)	Reducción del crecimiento visual (%) 14 días después de la aplicación					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
	35	100	97	85	10	0	65
	70	100	100	90	10	0	60
	140	100	100	90	25	10	65
	17,5	50	30	60	0	0	0
2	35	60	40	100	0	0	0
	70	75	85	98	0	10	0
	140	95	90	98	0	25	10
	17,5	60	60	70	0	0	0
3	35	80	80	85	0	0	15
	70	95	95	95	0	0	30
	140	95	98	95	0	0	35
	17,5	70	85	80	0	0	0
4	35	80	90	90	0	10	0
	70	80	95	95	0	10	20
	140	85	95	90	0	30	35
	17,5	10	75	60	0	0	0
5	35	20	80	70	0	0	0
	70	40	85	75	0	0	10
	140	50	95	80	0	10	10
	17,5	75	80	70	2	0	3
6	35	77	82	77	0	3	12
	70	80	92	85	2	3	30
	140	83	97	88	7	10	53
	17,5	50	50	60	0	0	5
7	35	70	60	70	0	0	10
	70	75	80	75	10	0	40
	140	85	85	80	20	0	50
	17,5	30	70	20	0	0	0
8	35	40	75	75	0	0	5
	70	60	85	80	0	10	15
	140	75	97	80	0	10	35
	17,5	80	60	70	0	0	0
9	17,5	80	60	70	0	0	0

N.º de C.	Tasa de aplicación (g de pa/ha)	Reducción del crecimiento visual (%) 14 días después de la aplicación					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
	35	85	60	80	0	0	0
	70	85	75	85	0	0	20
	140	85	75	85	0	0	20
10	17,5	65	50	60	0	0	0
	35	70	60	70	0	0	0
	70	75	65	70	0	0	0
	140	75	70	75	0	0	0
11	17,5	50	90	80	0	0	0
	35	70	90	85	0	0	0
	70	80	90	90	0	0	0
	140	85	90	90	0	0	20
12	17,5	0	70	65	0	0	0
	35	0	80	80	0	0	0
	70	70	90	85	0	0	0
	140	80	100	85	0	0	0
13	17,5	30	40	50	0	0	0
	35	50	60	60	0	10	0
	70	75	70	80	0	20	0
	140	80	80	85	0	30	0
14	17,5	43	90	78	0	3	5
	35	53	95	83	0	3	13
	70	73	98	85	0	8	43
	140	80	100	90	10	13	58
15	17,5	70	20	80	0	0	30
	35	85	40	85	0	0	60
	70	90	95	90	0	0	70
	140	100	100	95	0	0	80

N.º de C.	Tasa de aplicación (g de pa/ha)	Reducción del crecimiento visual (%) 14 días después de la aplicación					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
ABUTH: yute de la China (<i>Abutilon theophrasti</i>)							
BRSNN: colza, canola (<i>Brassica napus</i>)							
CIRAR: cardo blanco (<i>Cirsium arvense</i>)							
EPHHL: poinsettia silvestre (<i>Euphorbia heterophylla</i>)							
IPOHE: campanilla hiedra (<i>Ipomoea hederacea</i>)							
VIOTR: trinitaria (<i>Viola tricolor</i>)							
g de pa/ha: gramos de principio activo por hectárea							
n/e: no sometido a ensayo							

Tabla 2. Actividad herbicida post-emergencia de los Compuestos 1-15 sobre especies clave de malas hierbas gramíneas

N.º de C.	Tasa de aplicación (g de pa/ha)	Reducción del crecimiento visual (%) 14 días después de la aplicación				
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVLT
1	17,5	35	0	0	10	35
	35	40	20	0	10	35
	70	80	30	30	35	50
	140	90	50	40	50	60
1A	17,5	78	5	8	15	25
	35	83	20	18	15	43
	70	83	50	28	25	55
	140	80	28	30	30	65
1B	17,5	75	0	0	0	25
	35	85	0	0	0	50
	70	85	20	0	20	60
	140	90	50	0	50	85
1C	17,5	30	0	0	0	10
	35	80	0	0	0	50
	70	85	0	0	50	70
	140	80	60	0	60	70
2	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	10	0	0	0	0
	140	30	0	0	0	0

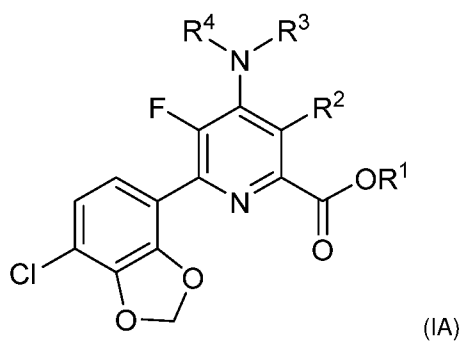
ES 2 978 334 T3

N.º de C.	Tasa de aplicación (g de pa/ha)	Reducción del crecimiento visual (%) 14 días después de la aplicación				
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVLT
3	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
4	17,5	0	0	0	0	0
	35	20	0	0	0	0
	70	50	0	0	0	0
	140	50	0	0	0	0
5	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
6	17,5	30	0	0	0	0
	35	25	0	0	0	2
	70	25	0	3	0	10
	140	60	0	3	3	23
7	17,5	0	0	0	0	0
	35	10	0	0	0	0
	70	30	0	0	0	0
	140	40	0	0	10	0
8	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	10	0	0	0	0
9	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	10
	140	0	0	0	0	10
10	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0

N.º de C.	Tasa de aplicación (g de pa/ha)	Reducción del crecimiento visual (%) 14 días después de la aplicación				
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVLT
11	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	10
12	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
13	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
14	17,5	0	0	0	0	0
	35	10	0	0	0	3
	70	30	0	0	0	13
	140	50	5	5	0	30
15	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	20	20
CYPES: juncia avellanada (<i>Cyperus esculentus</i>) DIGSA: garranchuela (<i>Digitaria sanguinalis</i>) ECHCG: mijera (<i>Echinochloa crus-galli</i>) SETFA: almorojo gigante (<i>Setaria faberi</i>) SORVU: sorgo (<i>Sorghum bicolor</i>) g de pa/ha: gramos de principio activo por hectárea n/e: no sometido a ensayo						

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto definido por la Fórmula IA:



en la que

R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, fenilo, fenilo sustituido, o arilalquilo C₇-C₁₂;

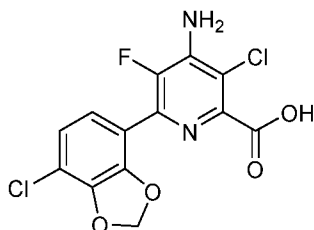
5 R² es halógeno; y

R³ y R⁴ son ambos hidrógeno;

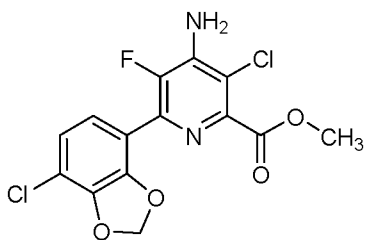
o una sal o N-óxido agrícolamente aceptable del mismo.

2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que R² es Cl.

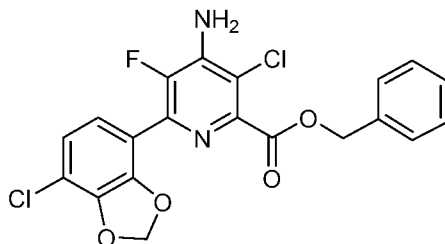
3. El compuesto de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto se define por la estructura a continuación



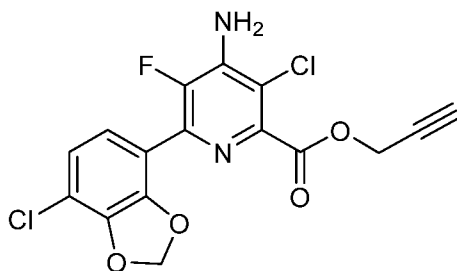
4. El compuesto de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto se define por la estructura a continuación



5. El compuesto de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto se define por la estructura a continuación



6. El compuesto de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto se define por la estructura a continuación



7. Una composición herbicida que comprende el compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y un adyuvante o vehículo agrícolamente aceptable.
8. La composición de la reivindicación 7, que comprende además al menos un compuesto herbicida adicional.
9. La composición de la reivindicación 7 u 8, que comprende además un protector.
10. Un método para controlar la vegetación no deseada que comprende aplicar una cantidad eficaz como herbicida de un compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 7-9.

Actividad post-emergencia comparativa de compuestos herbicidas sobre cultivos y malas
hierbas clave de hoja ancha aplicados a 17.5 g/ha

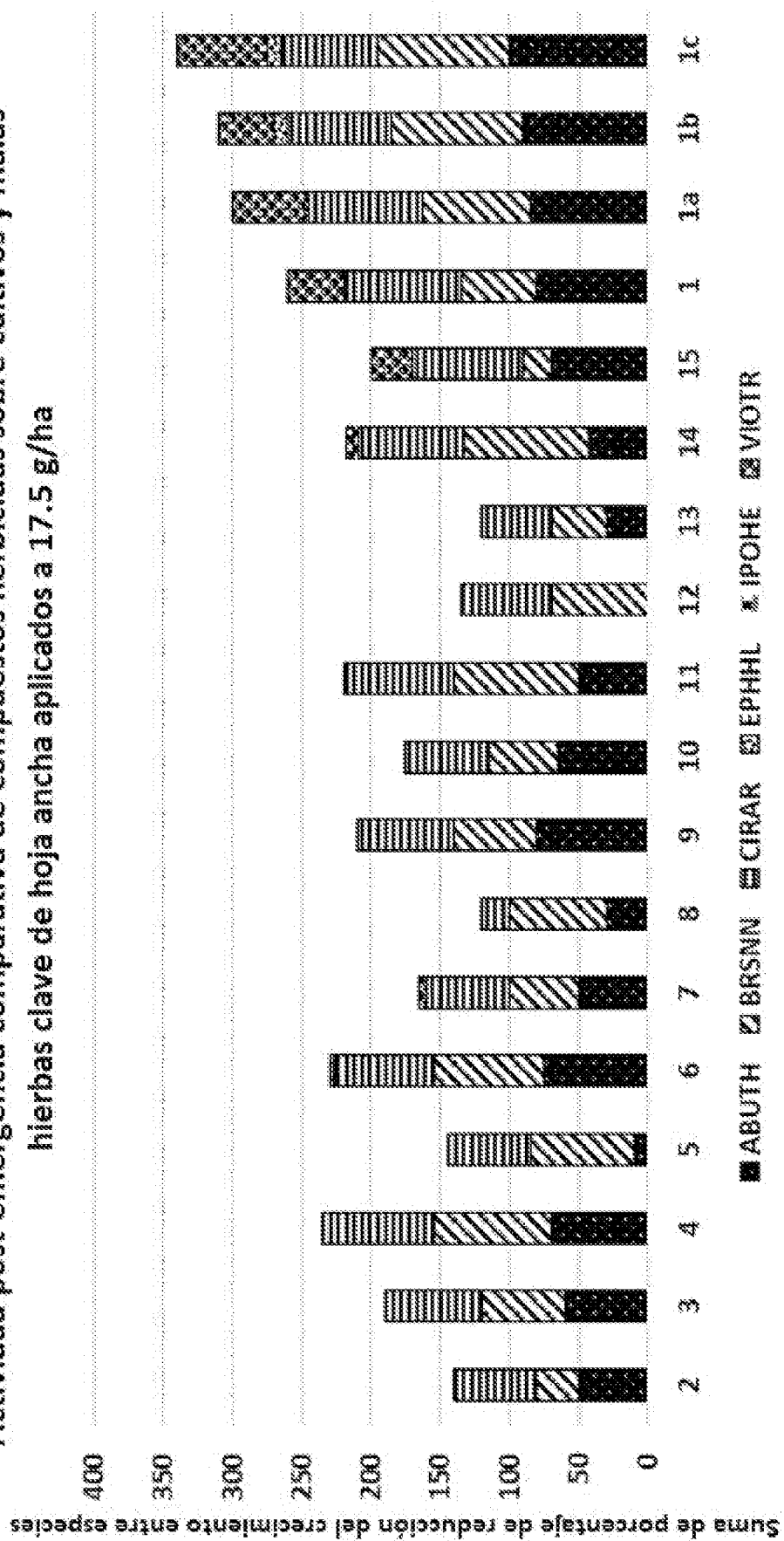


Figura 1A

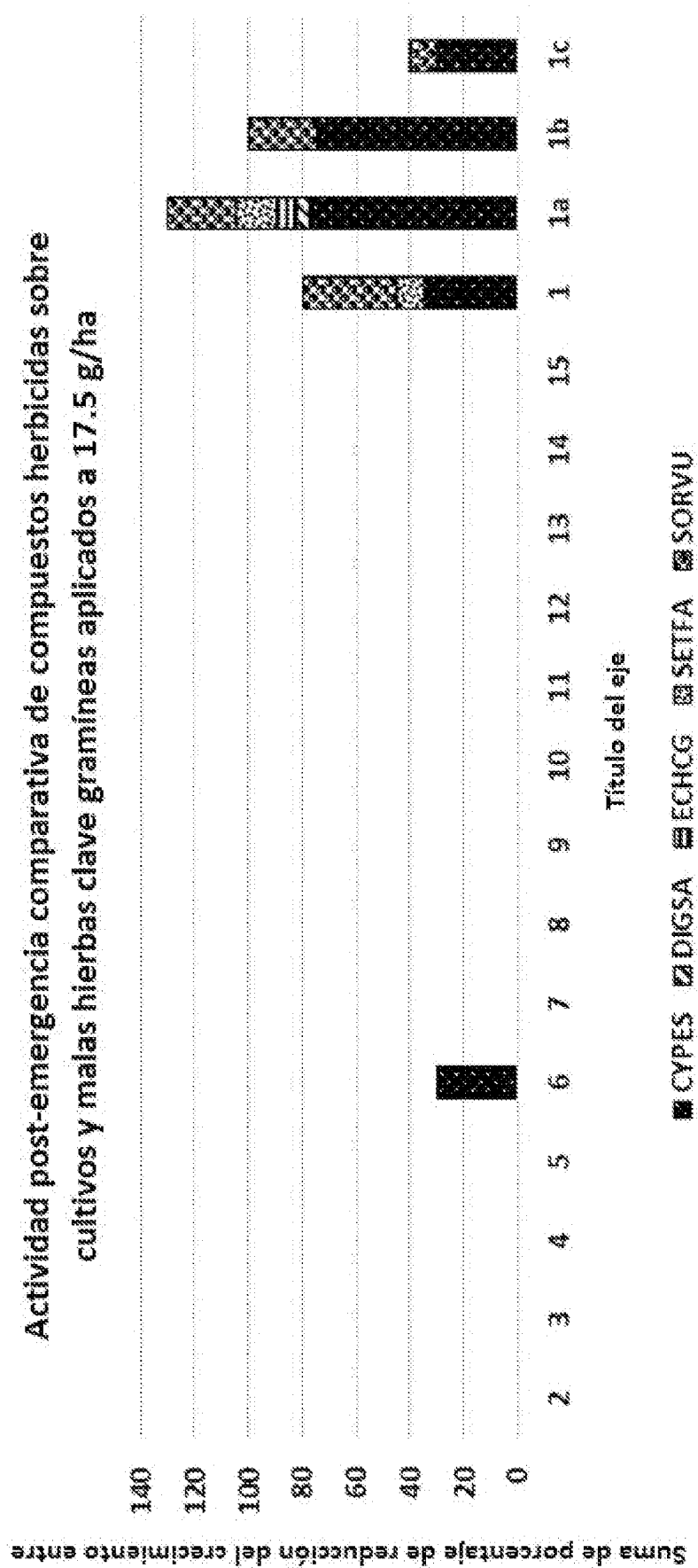


Figura 1B

Actividad post-emergencia comparativa de compuestos herbicidas sobre cultivos y malas hierbas clave de hoja ancha aplicados a 35 g/ha

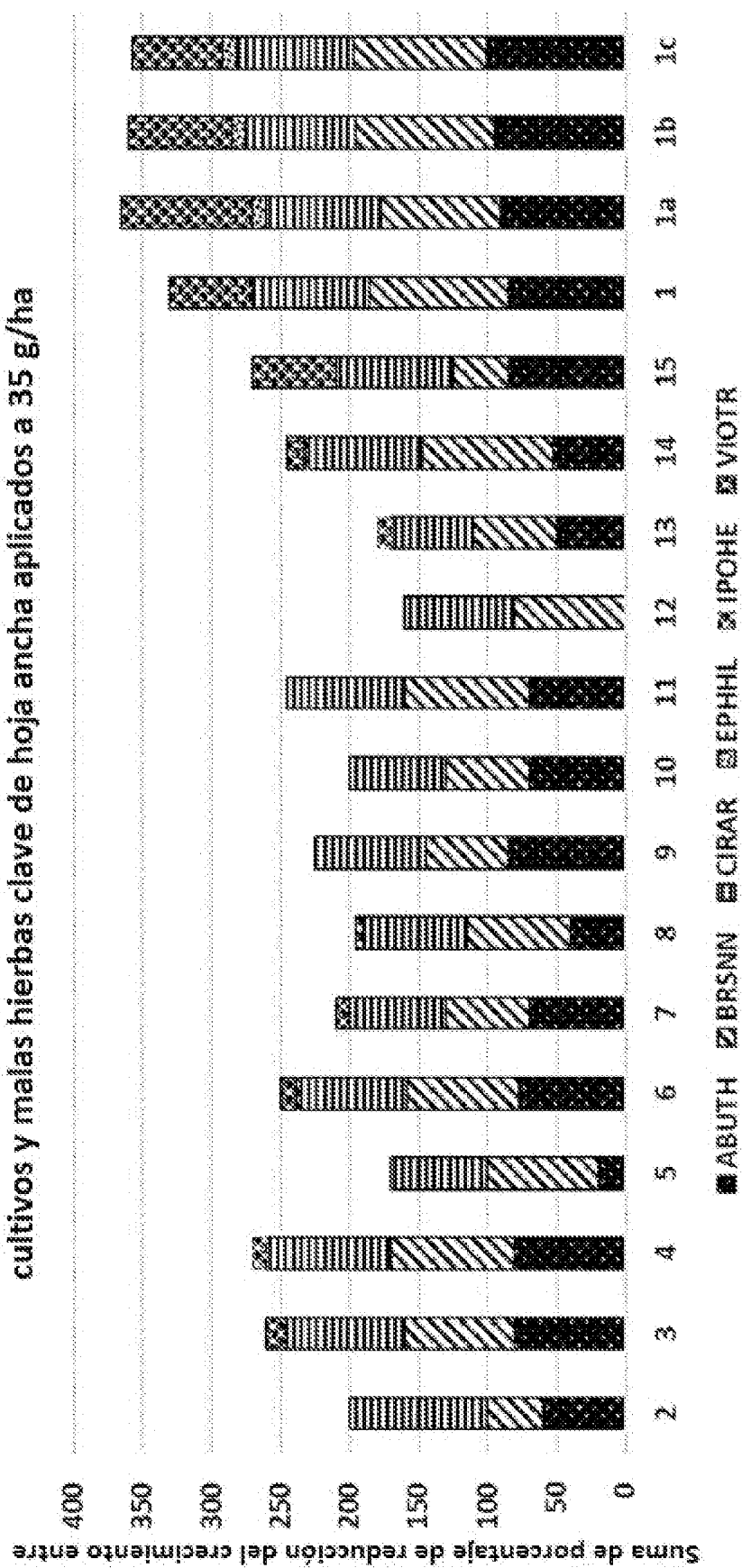


Figura 2A

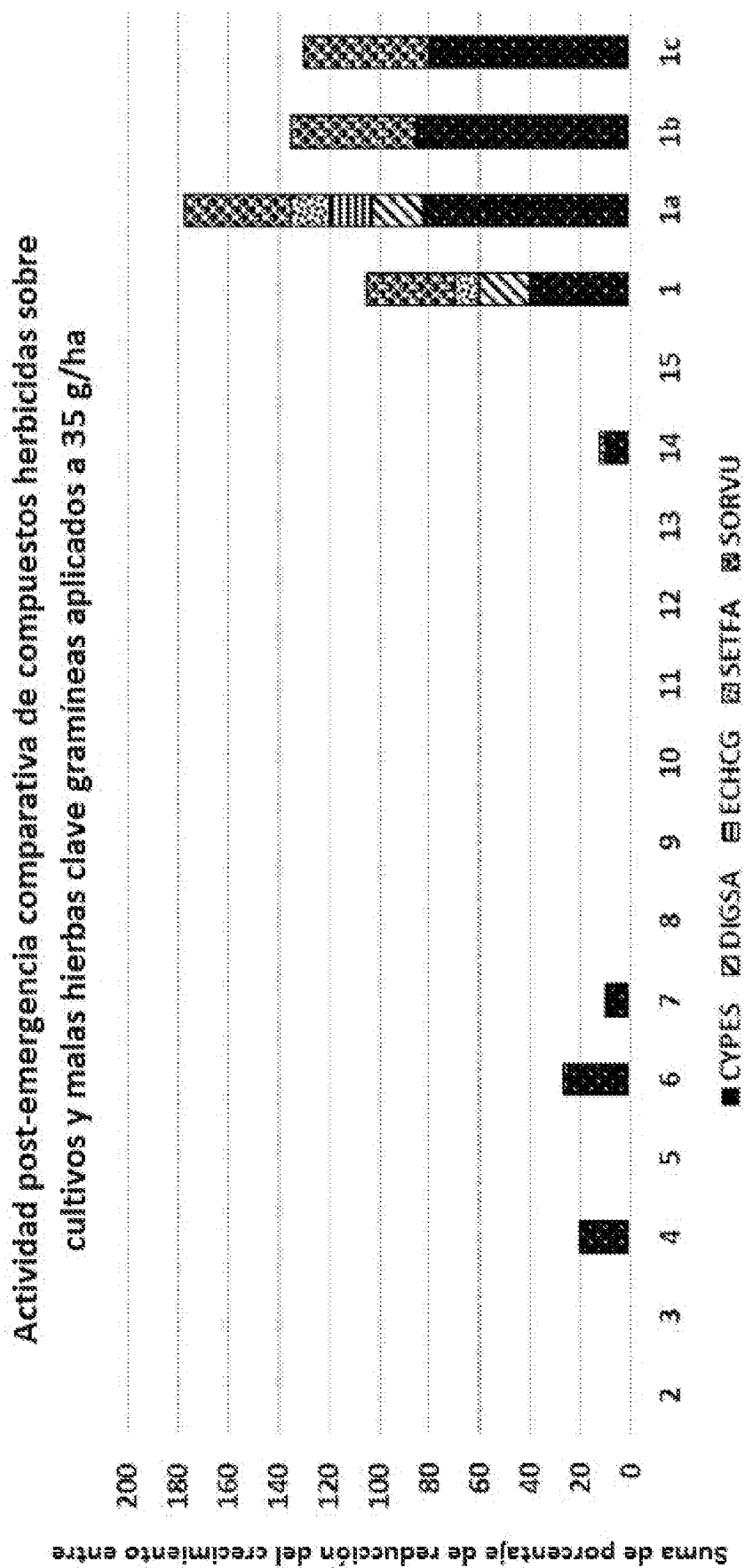


Figura 2B

Actividad post-emergencia comparativa de compuestos herbicidas sobre cultivos y malas hierbas clave de hoja ancha aplicados a 70 g/ha

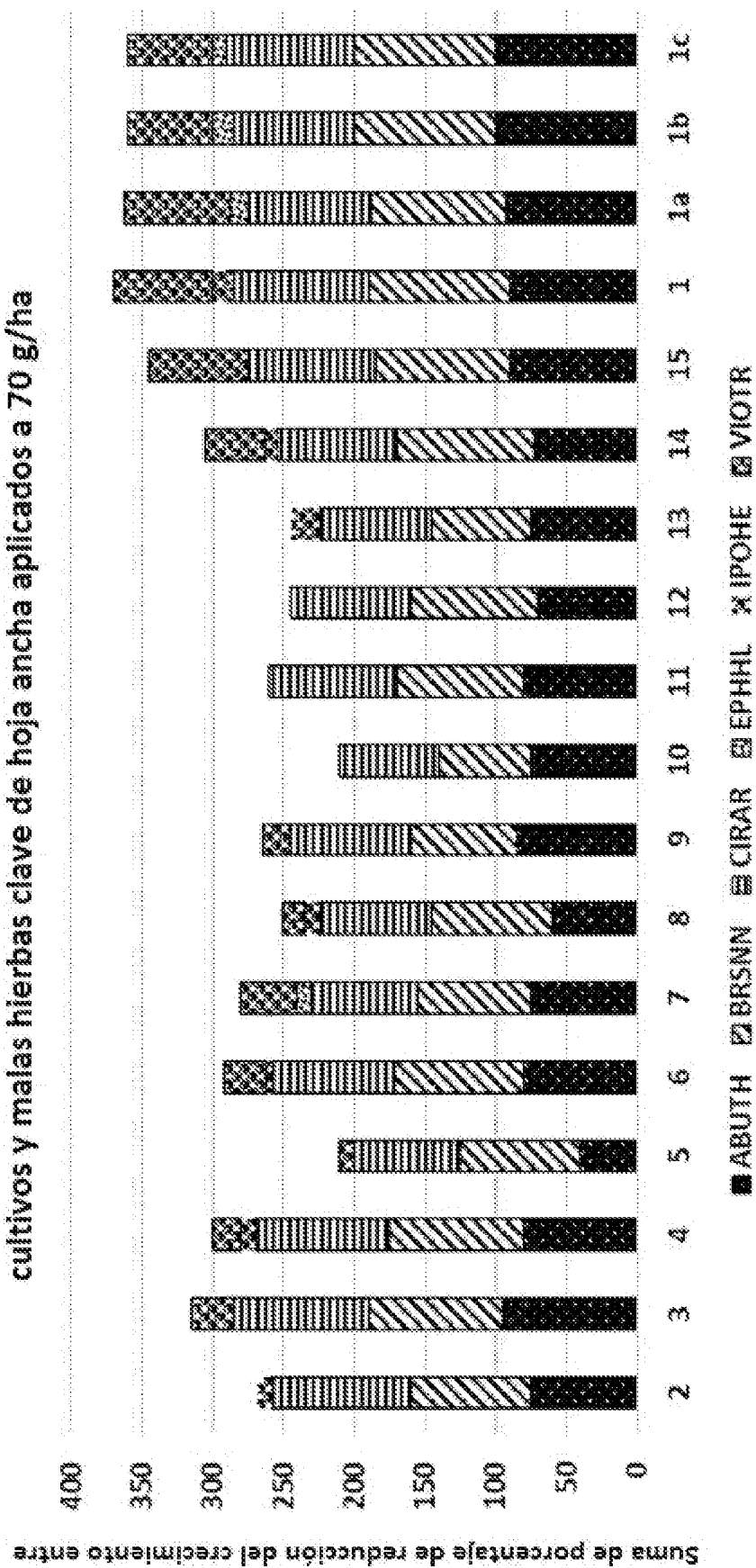


Figura 3A

Actividad post-emergencia comparativa de compuestos herbicidas sobre
cultivos y malas hierbas clave gramíneas aplicados a 70 g/ha

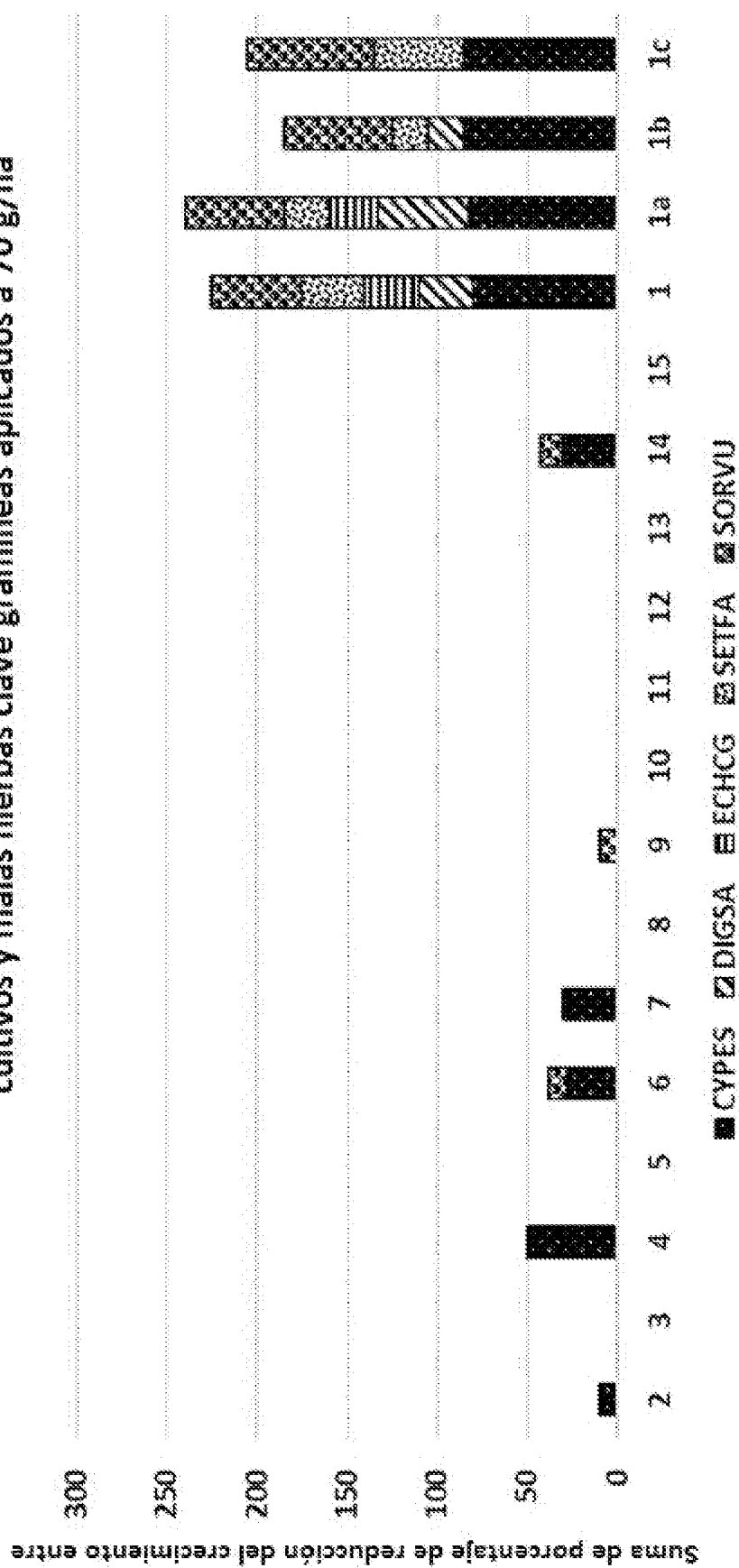


Figura 3B

Actividad post-emergencia comparativa de compuestos herbicidas sobre cultivos y malas hierbas clave de hoja ancha aplicados a 140 g/ha

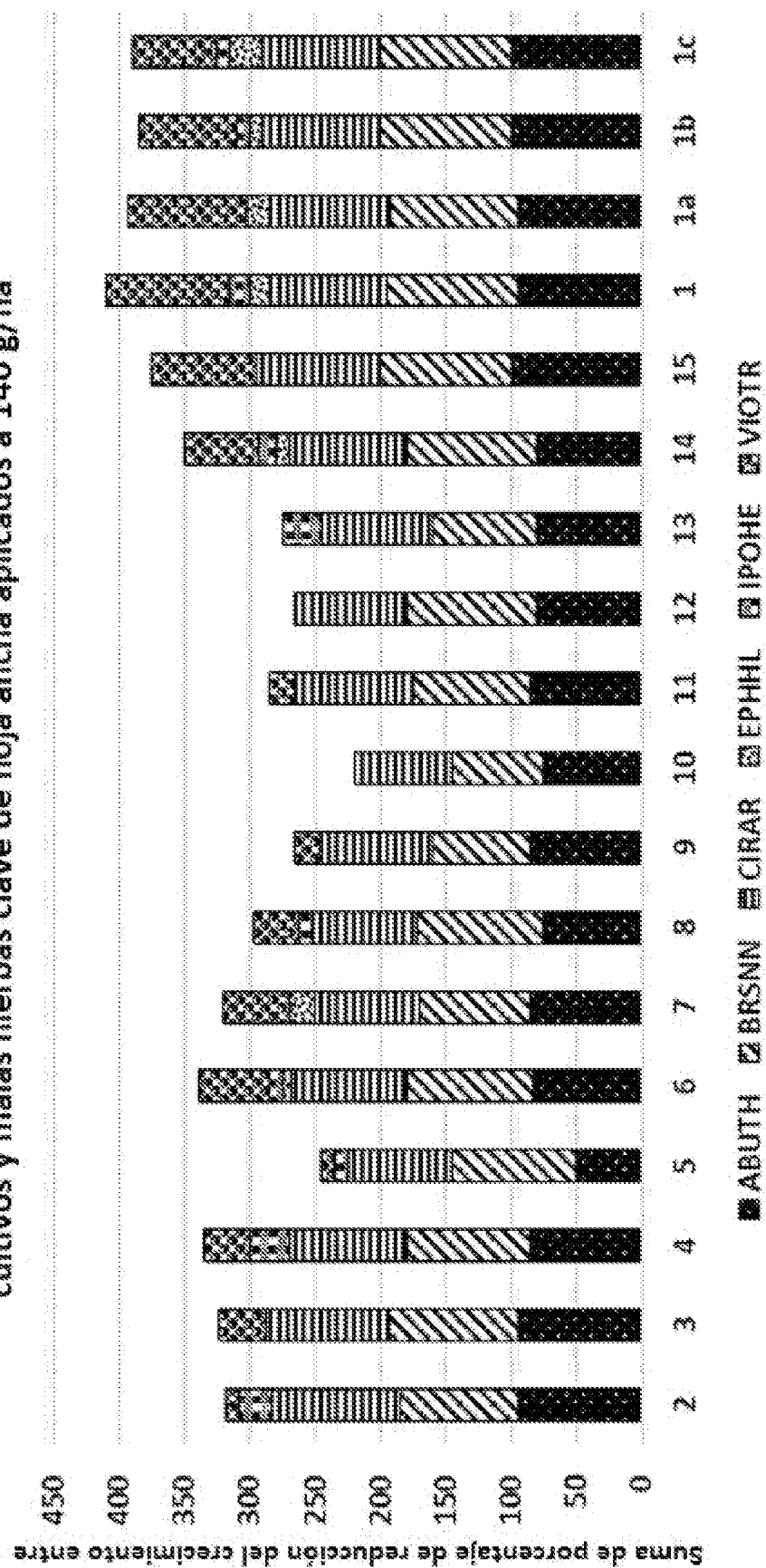


Figura 4A

Actividad post-emergencia comparativa de compuestos herbicidas sobre
cultivos y malas hierbas clave gramíneas aplicados a 140 g/ha

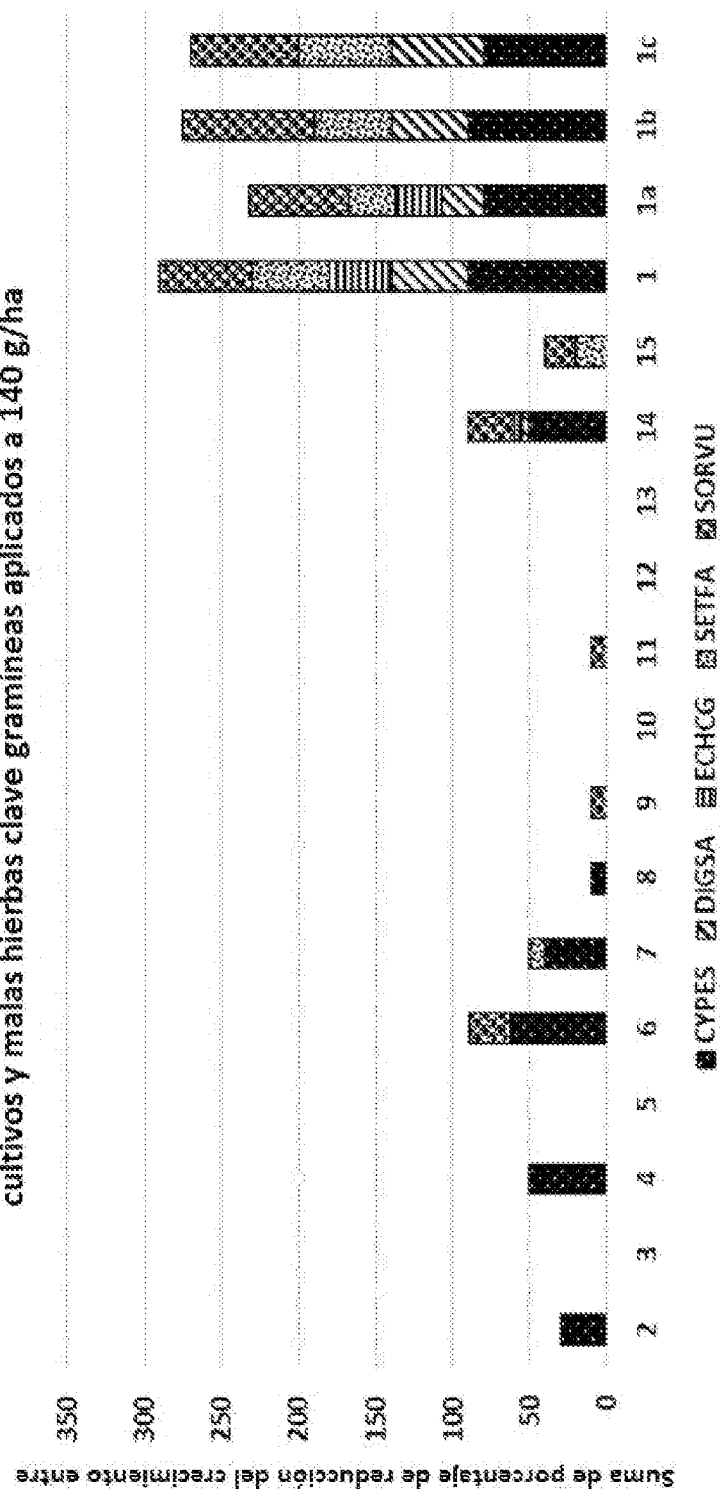


Figura 4B