

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 180**

51 Int. Cl.:

**C07D 251/20** (2006.01)

**C07D 403/04** (2006.01)

**A01N 43/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11807678 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2655346**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonamidas**

30 Prioridad:

**21.12.2010 EP 10196205**

**21.12.2010 US 201061425349 P**

**25.03.2011 EP 11159875**

**25.03.2011 US 201161467598 P**

**15.11.2011 DE 102011086382**

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

**06.05.2015**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**

**(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Str. 10**

**40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KARIG, GUNTER;**

**FORD, MARK JAMES y**

**SIEGEL, KONRAD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 535 180 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

Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamidas

La presente solicitud se refiere a un procedimiento que se basa en la apertura de anillo por oxidación de un compuesto con estructura de oxindol, para la preparación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamidas sustituidas de fórmula (1-1) partiendo de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1), a las 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamidas así preparadas de fórmula (1-1) así como a su uso como productos intermedios para la síntesis de productos químicos finos y principios activos en el ámbito de la agricultura.

Además la invención se refiere a un procedimiento de varias etapas para la preparación de N-alkil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil]alcanosulfonamidas de fórmula (4-1) partiendo de una 3-(alquilsulfanil)-1,3-dihidro-2H-indol-2-ona de fórmula (7-1), comprendiendo el procedimiento en varias etapas como etapa parcial también la apertura del anillo por oxidación citada. Como intermedios se usan en el procedimiento de varias etapas, además de las 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamidas de fórmula (1-1), también oxindoles sustituidos con triazinilo de fórmula (5-1) y 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1).

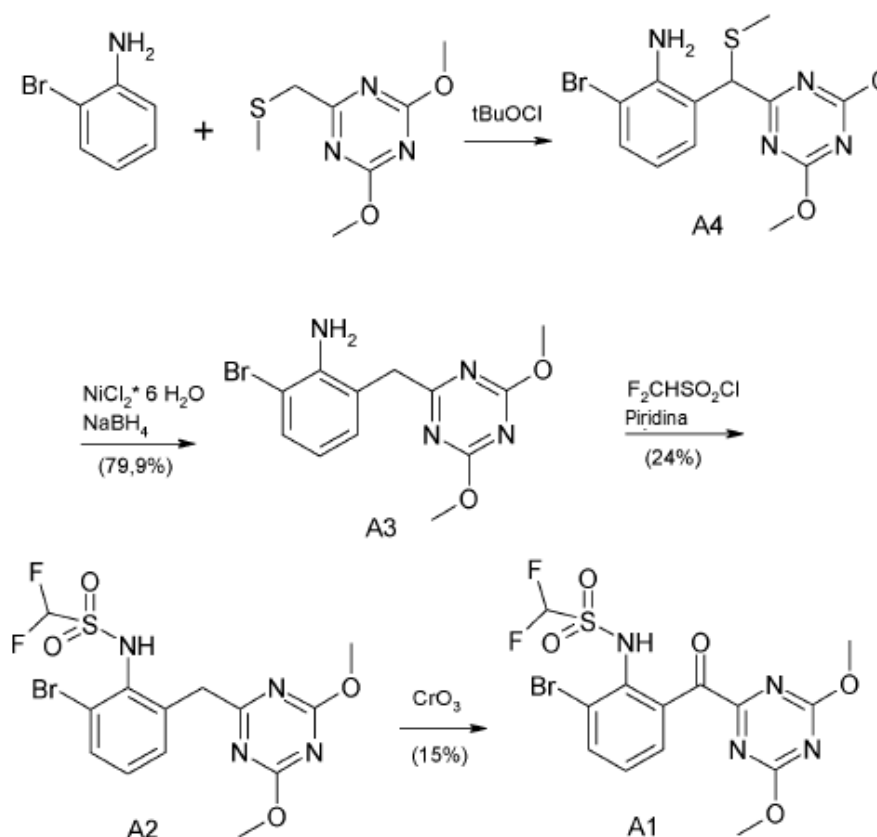
Se conoce que sulfonamidas pueden presentar actividad herbicida (documentos WO 93/09099, WO 96/41799, WO 2005/096818, WO 2007/031208 y US 2009/0062536) o actividad fungicida (documento WO 2006/008159).

Las sulfonamidas dadas a conocer en el estado de la técnica con efecto herbicida o fungicida comprenden como subgrupos también las 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamidas.

La preparación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamidas puede realizarse según el estado de la técnica de diversos modos. Sin embargo los procedimientos conocidos del estado de la técnica para la preparación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamidas no tienen como fin la realización de la reacción a escala técnica, es decir industrial.

En el documento US 2009/0062536 se describe la preparación de una 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamida sustituida A1, como se resume en el esquema 1.

Esquema 1: preparación de una 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamida (documento US 2009/0062536)



En el procedimiento según el esquema 1 se reduce la 2-[(metilsulfanil)(1,3,5-triazin-2-il)metil]anilina A4 sustituida con cloruro de níquel hexahidratado y bromuro de sodio dando una 2-(1,3,5-triazin-2-ilmetil)anilina A3 (ejemplo de síntesis 13 en el documento US 2009/0062536). Este compuesto se sulfona dando una N-[2-(1,3,5-triazin-2-

ilmetil]fenil]alcanosulfonamida A2 (ejemplo de síntesis 15 en el documento US 2009/0062536). A continuación se oxida con 4 equivalentes de óxido de cromo (VI) dando el producto A1 deseado (ejemplo de síntesis 17 en el documento US 2009/0062536). El rendimiento de la oxidación que se da a conocer en el documento US 2009/0062536 es del 15 %.

- 5 El uso del procedimiento según el esquema 1 a escala técnica tiene la desventaja de que se deben usar en exceso los reactantes cancerígenos óxido de cromo (VI) y cloruro de níquel y en consecuencia se obtienen solo pequeños rendimientos.

Además de las desventajas citadas en la realización del procedimiento del modo de preparación representado en el esquema 1 se desprende que también es costosa la preparación de la 2-[(metilsulfanil)(1,3,5-triazin-2-il)metil]anilina A4 usada como sustancia de partida en el esquema 1. La preparación de la sustancia de partida A4 se describe igualmente en el documento US 2009/0062536 (ejemplo de síntesis 7 en el documento US 2009/0062536). A tal efecto se hace reaccionar una anilina sustituida con hipoclorito de terc-butilo y 2-[(metilsulfanil)metil]-1,3,5-triazina.

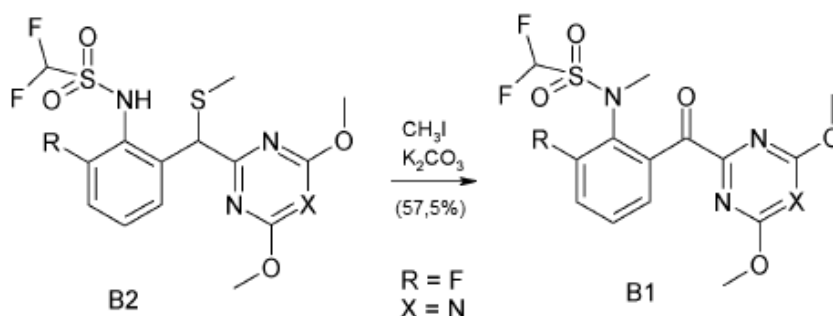
Sin embargo la aplicación técnica de este procedimiento presenta la desventaja de que como reactivo se debe usar el hipoclorito de terc-butilo explosivo.

- 15 Además la 2-[(metilsulfanil)metil]-1,3,5-triazina usada es un componente de síntesis, cuya preparación discurre por varias etapas y su uso es desventajoso por tanto para la aplicación técnica.

El modo de preparación representado en el esquema 1, de forma particular la oxidación de N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilmetil)fenil]alcanosulfonamidas (véase el compuesto A2 en el esquema 1), se describe en ejemplos de síntesis similares también en otros documentos (WO 2007/031208, WO2006/008159 y WO2005/096818A1).

- 20 El procedimiento dado a conocer en el documento WO 2007/031208 se representa en el esquema 2. A este respecto se trata de un procedimiento alternativo al procedimiento mostrado en el esquema 1 para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonamidas sustituidas.

Esquema 2: preparación de una 2-(triazinilcarbonil)sulfonamida (documento WO 2007/031208)

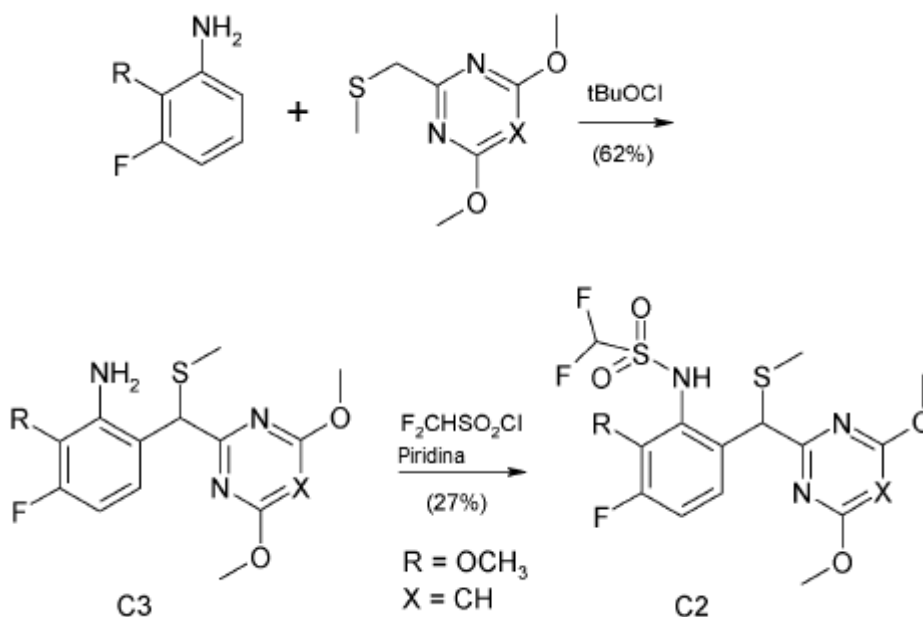


- 25 Según el documento WO 2007/031208 se agita una N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)(metilsulfanil)metil]fenil}metanosulfonamida B2 con carbonato de potasio y yodometano durante 48 horas en un disolvente y a continuación se aísla el producto B1 deseado (ejemplo de referencia 2 en el documento WO 2007/031208). Sin embargo el rendimiento solo es del 57,5 %.

Además el uso del procedimiento mostrado en el esquema 2 a escala técnica presenta la desventaja de que la oxidación de B2 en B1 siempre procede con una alquilación en el nitrógeno y por tanto no se puede obtener directamente de este modo un compuesto alquilado en el nitrógeno. También es problemático el yoduro de metilo usado como agente de alquilación desde el punto de vista técnico debido a su alta presión de vapor y su toxicidad. Además es también desventajoso el prolongado tiempo de reacción.

La viabilidad de la preparación de la N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)(metilsulfanil)metil]fenil}metanosulfonamida B2 usada en el esquema 2 como sustancia de partida no se muestra en el documento WO 2007/031208 en el ejemplo del compuesto de triazina (X = N), sino solo en el ejemplo de un compuesto de pirimidina (X = CH), como se resume en el esquema 3.

Esquema 3: preparación de una N-{2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)(metilsulfanil)metil]fenil}metanosulfonamida C2 (documento WO 2007/031208)



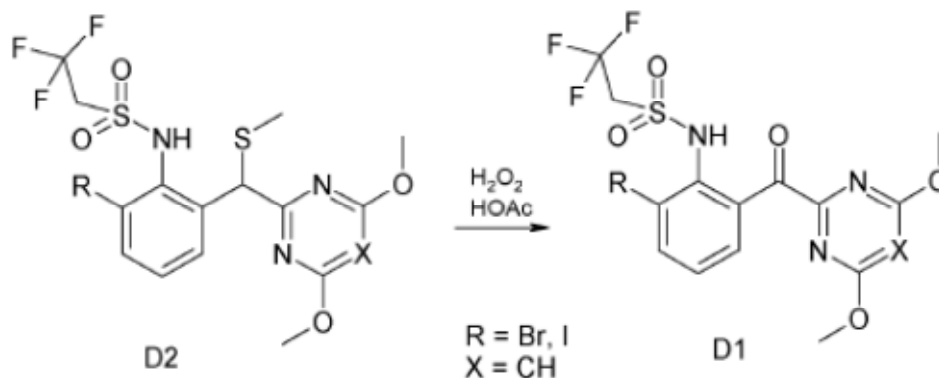
5 A este respecto se hace reaccionar una anilina sustituida con hipoclorito de terc-butilo y 2-[(metilsulfanil)metil]-pirimidina y se obtiene como producto intermedio una 2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)(metilsulfanil)metil]anilina C3 (ejemplo de síntesis 10 en el documento WO 2007/031208). Este compuesto se sulfona dando una N-{2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)(metilsulfanil)metil]fenil}metanosulfonamida C2 (ejemplo de síntesis 9 en el documento WO 2007/031208). El rendimiento de la sulfonación es solo de 27 %.

En las tablas 5 y 6 del documento WO 2007/031208 se citan también ejemplos de N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)(metilsulfanil)metil]fenil}metanosulfonamidas B2, o bien 2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)(metilsulfanil)metil]anilinas, que se prepararon de forma similar a los C2 y C3.

10 La aplicación técnica del procedimiento mostrado en el esquema 3 presenta sin embargo la desventaja de que como reactante se debe usar el hipoclorito de terc-butilo (BuOCl) explosivo y el rendimiento en la reacción de sulfonación es bajo. Adicionalmente la 2-[(metilsulfanil)metil]-pirimidina usada es un componente de la síntesis, cuya preparación discurre igualmente por varias etapas y por tanto es desventajosa para la aplicación técnica.

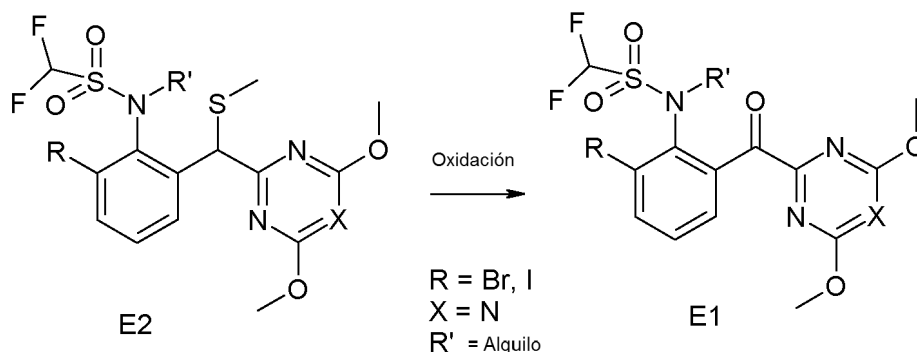
15 En otro procedimiento citado previamente para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonamilidas sustituidas se lleva a cabo la oxidación dando el producto deseado con peróxido de hidrógeno. De este modo se describe en el documento ya citado US 2009/0062536 la preparación de N-{2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]fenil}alcanosulfonamidas D1 a partir de N-{2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)(metilsulfanil)metil]fenil}alcanosulfonamidas D2 mediante oxidación con peróxido de hidrógeno en ácido acético glacial (véase ejemplos de síntesis 3, 4 en el documento US 2009/0062536), así mismo se resume en el esquema 4.

20 Esquema 4: preparación de N-{2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]fenil} alcanosulfonamidas D1 mediante oxidación con peróxido de hidrógeno (documento US 2009/0062536)



En las tablas 2 y 3 del documento US 2009/0062536 se citan también ejemplos de N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]fenil}-N-alkilmetanosulfonamidas E1 (es decir, X = N), que se prepararon de forma similar al D1 y contienen siempre un resto alquilo en el nitrógeno (véase el esquema 5 siguiente).

Esquema 5: preparación de N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]fenil}-N-alkil-1,1-difluorometanosulfonamidas E1 (documento US 2009/0062536)



En este procedimiento se deben usar como sustancias de partida N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)(metilsufanil)metil]fenil}metanosulfonamidas E2, cuya preparación a escala técnica presenta las desventajas descritas anteriormente. La reacción de oxidación tiene lugar en este procedimiento en primer lugar en el azufre. En las condiciones de reacción ácidas se realiza luego la hidrólisis dando la cetona. La presencia de un sustituyente del azufre oxidable es por tanto condición necesaria para el procedimiento.

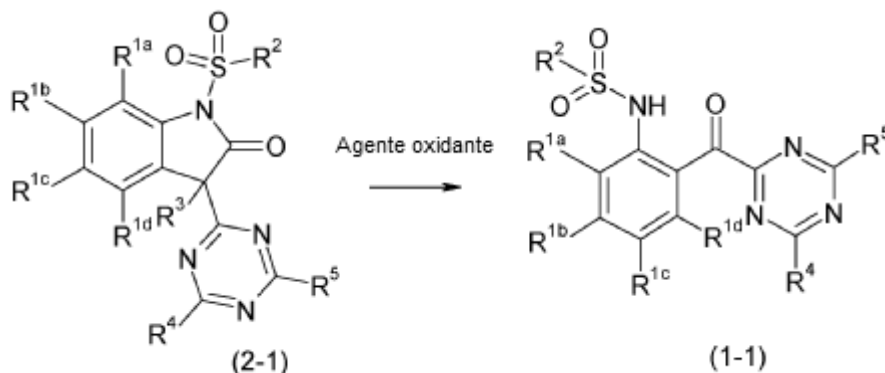
Sin embargo no se desprende del documento US 2009/0062536, si también se pueden preparar según este procedimiento 2-(triazinilcarbonil)sulfonilidas, que no se alquilasen en el nitrógeno. Tampoco está claro si la reacción de oxidación para estos compuestos se puede realizar con peróxido de hidrógeno, ya que en los ejemplos de aplicación citados del documento US 2009/0062536, en los que se preparó N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]fenil}-N-alkilmetanosulfonamidas, se usó anhídrido de ácido crómico como agente oxidante (véase ejemplos de síntesis 17, 18 en el documento US 2009/0062536).

También en el documento WO 2007/031208 se cita la posibilidad de preparación de N-{2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbonil]fenil}alcanosulfonamidas mediante oxidación con peróxido de hidrógeno. En los ejemplos de aplicación citados para la preparación de N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]fenil}metanosulfonamidas se lleva a cabo sin embargo la oxidación exclusivamente con óxido de cromo (VI).

Por tanto los procedimientos citados previamente conocidos del estado de la técnica presentan la desventaja de que solo son adecuados de forma condicionada por los motivos citados anteriormente para una preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonilidas a escala técnica, es decir industrial, debido a las desventajas citadas.

En la búsqueda de un procedimiento de aplicación técnica para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonilidas se reconoció al respecto en primer lugar con la presente invención que posiblemente se pueden preparar (N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonil)fenil]alcan-sulfonamidas de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo con la apertura de anillo por oxidación representada en el esquema 6a.

Esquema 6a: síntesis de 2-(triazinilcarbonil)sulfonilidas a partir de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo



30

Se conoce el principio general de la apertura de anillo por oxidación de 3-fenil-1,3-dihidro-2H-indol-2-oneno dando (2-aminofenil)(fenil)metanonas. A este respecto es igualmente conocido que pueda realizarse la oxidación con oxígeno o con peróxido de hidrógeno.

5 De este modo se da a conocer la oxidación de 1-metil-3-fenil-1,3-dihidro-2H-indol-2-ona con oxígeno en presencia de catalizadores de cobalto en la publicación Heterocycles, 1982, 2139, donde el producto principal de la oxidación es el dímero de la sustancia de partida, a saber, 2-metilaminobenzofenona. Como producto se forma también una (2-aminofenil)(fenil)metanona, pero solo con bajo rendimiento, a saber con 2 % a 6 %.

10 En el documento US 4021469 se da a conocer la oxidación de 3-fenil-1,3-dihidro-2H-indol-2-onas con oxígeno en presencia de metóxido de sodio en metanol. A este respecto se forman en primer lugar los carbamatos de metilo, que se escinden en una segunda etapa de reacción tras adición de hidróxido de potasio o agua, con lo que se forma hidróxido de sodio, mediante calentamiento de varias horas a reflujo da (2-aminofenil)(fenil)metanona. Sin embargo estas condiciones (véase el ejemplo 4 en el documento US 4021469) no son adecuadas para la reacción de 3-(1,3,5-triazin-2-il)-1,3-dihidro-2H-indol-2-onas, ya que el anillo de triazina se escindía hidrolíticamente.

15 La oxidación de 3-hidroxi-3-fenil-indolin-2-onas mediante peróxido de hidrógeno se describe en J. Chemical Soc, 1959, 2366. Las sustancias de partida usadas se preparan mediante adición del compuesto de fenil-Grignard o fenilitio a las isatinas correspondientes.

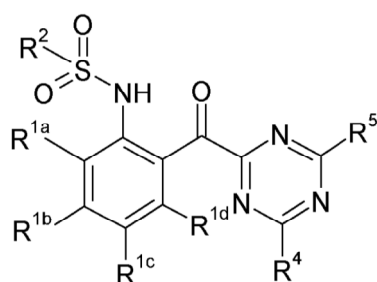
Sin embargo no es técnicamente relevante la preparación de las 3-hidroxi-3-(1,3,5-triazin-2-il)-1,3-dihidro-2H-indol-2-onas correspondientes, ya que la preparación y reacción de los compuestos de triazinil-Grignard necesarios como sustancias de partida, o bien de los compuestos de triazinillitio, es difícil en condiciones técnicas.

20 Las condiciones descritas en J. Chemical Soc, 1959, 2366 para la oxidación, que se lleva a cabo en presencia de un gran exceso de solución de hidróxido de sodio acuosa de 90 °C a 95 °C, no son adecuadas debido a la temperatura para la reacción de 3-(1,3,5-triazin-2-il)-1,3-dihidro-2H-indol-2-onas, ya que el anillo de triazina se escindía hidrolíticamente. El rendimiento es del 60 %.

25 Sin embargo no se evidencia en estos ejemplos si en las condiciones descritas para la preparación de (2-aminofenil)(fenil)metanonas, que presentan en la posición 3 en lugar del anillo de fenilo un heterociclo de seis miembros, de forma particular una triazina, fuesen posibles para las (2-aminofenil)carboniltriazininas correspondientes. No se evidencia además si la reacción también se puede llevar a cabo económicamente a escala técnica.

30 El objetivo de la invención consiste con estos antecedentes en proporcionar un procedimiento alternativo para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas a escala técnica, es decir en proporcionar un procedimiento para la preparación operativa de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas con realización de procedimiento lo más simple posible y con el mayor rendimiento posible.

El objetivo se consigue con un procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1),



(1-1)

35 en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de

alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

40 cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

cicloalcoxi (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

5 alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tio, estando el resto alquiltio ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-tio, estando el resto cicloalquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo de flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y

10 fenilo o 1-naftilo o 2-naftilo o un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros con 1 a 2 heteroátomos, seleccionándose los heteroátomos independientemente unos de otros del grupo constituido por O o N y estando el resto arilo o heteroarilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, y

R<sup>2</sup> representa

15 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,

y

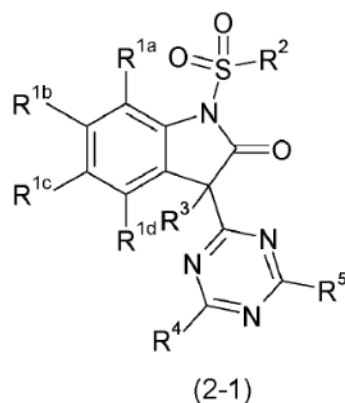
R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan respectivamente hidrógeno,

20 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), o

alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

caracterizado porque

- como sustancia de partida se usa un 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo de fórmula (2-1)



25

en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> así como R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se definen respectivamente como en la fórmula (1-1), y R<sup>3</sup> representa hidrógeno

y porque se hace reaccionar

- la sustancia de partida de fórmula general (2-1) dispuesta en un disolvente en presencia

30 - de una base y

- de un agente oxidante.

El concepto clave el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de compuestos de fórmula (1-1) se refiere a la elección de un oxindol, de forma particular de un 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo de fórmula (2-1), como sustancia de partida y su reacción mediante apertura de anillo por oxidación.

La sustancia de partida dispuesta en un disolvente adecuado se desprotona en primer lugar con una base adecuada. Tras adición del agente oxidante tiene lugar la apertura de anillo por oxidación deseada de compuestos de fórmula (2-1) dando compuestos de fórmula (1-1).

5 La preparación de los 3-triaziniloindoles sustituidos con N-sulfonilo usados como sustancias de partida de fórmula (2-1) a escala técnica se describe en la solicitud de patente con el número de solicitud EP 111598751.

Es especialmente preferida la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1 -1), en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de

10 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y

alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

15 cicloalcoxi (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y

R<sup>2</sup> representa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo sustituido completa o parcialmente con flúor, y

R<sup>3</sup> es como se define en la reivindicación 1, y

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente uno de otro respectivamente

20 alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>).

Es muy especialmente preferida la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1), en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, metoxi, y

R<sup>2</sup> representa difluorometilo y R<sup>3</sup> representa hidrógeno, y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan respectivamente metoxi.

25 A la vista de los compuestos de acuerdo con la invención se aclaran de forma resumida las designaciones previas y usadas a continuación. Estas son habituales para el especialista en la técnica y presentan de forma particular los significados aclarados a continuación:

La designación "halógeno" significa, por ejemplo, flúor, cloro, Bromo o yodo. Si se usa la designación para un resto, entonces "halógeno" significa, por ejemplo, un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo.

30 Alquilo significa un resto hidrocarburo saturado, de cadena lineal o de cadena abierta ramificada.

La expresión "alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)" significa una abreviatura de alquilo con uno a 4 átomos de carbono que corresponde al dato de intervalo para átomos de C, es decir, comprende los restos metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo o terc-butilo. Restos alquilo en general con un intervalo dado mayor de átomos de C, por ejemplo, "alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)", comprenden correspondientemente también restos alquilo de cadena lineal o ramificada con un número mayor de átomos de C, es decir, según ejemplo también los restos alquilo con 5 y 6 átomos de C.

35 Cicloalquilo significa un sistema de anillo carbocíclico, saturado preferiblemente con 3 a 8 átomos de C en el anillo, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. En el caso de cicloalquilo dado el caso sustituido están comprendidos sistemas cíclicos con sustituyentes, estando también comprendidos sustituyentes con un enlace doble en el resto cicloalquilo, por ejemplo, un grupo alquilideno como metileno.

40 En el caso de cicloalquilo dado el caso sustituido están comprendidos también sistemas alifáticos policíclicos como, por ejemplo, biciclo[1.1.0]butan-1-ilo, biciclo[1.1.0]butan-2-ilo, biciclo[2.1.0]pentan-1-ilo, biciclo[2.1.0]pentan-2-ilo, biciclo[2.1.0]pentan-5-ilo, biciclo[2.2.1]hept-2-ilo (norborno), adamantan-1-ilo y adamantan-2-ilo.

En el caso de cicloalquilo sustituido están comprendidos también sistemas alifáticos espirocíclicos como, por ejemplo, espiro[2.2]pent-1-ilo, espiro[2.3]hex-1-ilo, espiro[2.3]hex-4-ilo, 3-espiro[2.3]hex-5-ilo.

45 Arilo significa un sistema aromático mono-, bi- o policíclico preferiblemente con 6 a 14, de forma particular e 6 a 10 átomos de C en el anillo, por ejemplo, fenilo, naftilo, antrilo, fenantrenilo, y similares, preferiblemente fenilo.



Por el término “arilo dado el caso sustituido” están comprendidos también sistemas policíclicos como tetrahidronaftilo, indenilo, indanilo, fluorenilo, bifenililo, estando los puntos de unión en el sistema aromático.

Por esta sistemática arilo está por lo general también comprendido por el término “fenilo dado el caso sustituido”.

5 Alcoxi significa un resto alquilo unido por un átomo de oxígeno, alqueniloxi significa un resto alquenilo unido por un átomo de oxígeno, alquiniloxi significa un resto alquinilo unido por un átomo de oxígeno, cicloalquiloxi significa un resto cicloalquilo unido por un átomo de oxígeno y cicloalqueniloxi significa un resto cicloalquenilo unido por un átomo de oxígeno.

10 Alquiltilio significa un resto alquilo unido por un átomo de azufre, aqueniltio significa un resto alquenilo unido por un átomo de azufre, alquiniltio significa un resto alquinilo unido por un átomo de azufre, cicloalquiltilio significa un resto cicloalquilo unido por un átomo de azufre y cicloalqueniltio significa un resto cicloalquenilo unido por un átomo de azufre.

15 Haloalquilo, -alquenilo y -alquinilo significan alquilo, alquenilo o alquinilo sustituidos parcial o completamente por los mismos o distintos átomos de halógeno, por ejemplo, monohaloalquilo (= monohalogenoalquilo) como  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHClCH}_3$ ,  $\text{CHFCH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ; perhaloalquilo como  $\text{CCl}_3$  o  $\text{CF}_3$  o  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ; polihaloalquilo como  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHFCl}$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ; haloalcoxi es, por ejemplo,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{OCHF}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{F}$ ,  $\text{OCF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$  y  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; lo correspondiente es válido para haloalquenilo y otros restos sustituidos con halógeno.

Con la definición “está sustituido con uno o varios restos” se entiende, si no se define otra cosa, independientemente unos de otros uno o varios restos iguales o distintos, pudiendo formar dos o varios restos en un ciclo como cuerpo base uno o varios anillos.

20 Restos sustituidos, como un resto alquilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, fenilo, bencilo, heterociclilo y heteroarilo, significan por ejemplo un resto sustituido derivado de esqueletos no sustituidos, pudiendo estar unidos los sustituyentes, por ejemplo, uno o varios, preferiblemente 1, 2 ó 3 restos del grupo de halógeno, alcoxi, alquiltilio, hidroxilo, amino, nitro, carboxi o uno de los grupos equivalentes a grupo carboxi, ciano, isociano, azido, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoilo, mono- y dialquilaminocarbonilo, amino sustituido, como  
25 acilamino, mono- y dialquilamino, trialkilsililo y cicloalquilo dado el caso sustituido, arilo dado el caso sustituido, heterociclilo dado el caso sustituido, en donde cada uno de los grupos cíclicos citados también pueden estar unidos por heteroátomos o grupos funcionales divalentes como en los restos alquilo citados, y alquilsulfínilo, estando comprendidos ambos enantiómeros del grupo alquilsulfínilo, alquilsulfonilo, alquilsfosfínilo, alquilsfosfonilo y, en el caso de restos cíclicos (= “esqueleto cíclico”), también alquilo, haloalquilo, alquiltiloalquilo, alcoxialquilo, mono- y  
30 dialquilaminoalquilo e hidroxialquilo dado el caso sustituidos.

En el término “restos sustituidos”, como alquilo sustituido etc., se incluyen como sustituyentes además de los restos que contienen hidrocarburo saturado citados restos alifáticos y aromáticos insaturados correspondientes, como alquenilo dado el caso sustituido, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alqueniltio, alquiniltio, alqueniloxicarbonilo, alquiniloxicarbonilo, alquenilcarbonilo, alquinilcarbonilo, mono- y dialquenilaminocarbonilo, mono- y  
35 dialquinilaminocarbonilo, mono- y dialquenilamino, mono- y dialquinilamino, trialkenilsililo, trialkenilsililo, cicloalquenilo dado el caso sustituido, cicloalquinilo dado el caso sustituido, fenilo, fenoxi etc. En el caso de restos cíclicos sustituidos con proporciones alifáticas en el anillo están comprendidos también sistemas cíclicos con cualquier sustituyente, que están unidos con un enlace doble en el anillo, por ejemplo, con un grupo alquilideno como metilideno o etilideno o un grupo oxo, grupo imino o grupo imino sustituido.

40 Los restos no sustituidos o sustituidos pueden ser ramificados y no ramificados. De este modo, por ejemplo, un resto designado con “alquilo  $\text{C}_4$ ” comprende además del resto butilo no ramificado, todos los otros isómeros  $\text{C}_4$ , entre ellos también terc-butilo.

Si dos o más restos forman uno o varios anillos, entonces estos pueden ser carbocíclicos, heterocíclicos, saturados, parcialmente saturados, insaturados, por ejemplo, también aromáticos y dado el caso estar adicionalmente  
45 sustituidos. Los anillos condensados son preferiblemente anillos de 5 ó 6 miembros, con especial preferencia son ciclos benzocondensados.

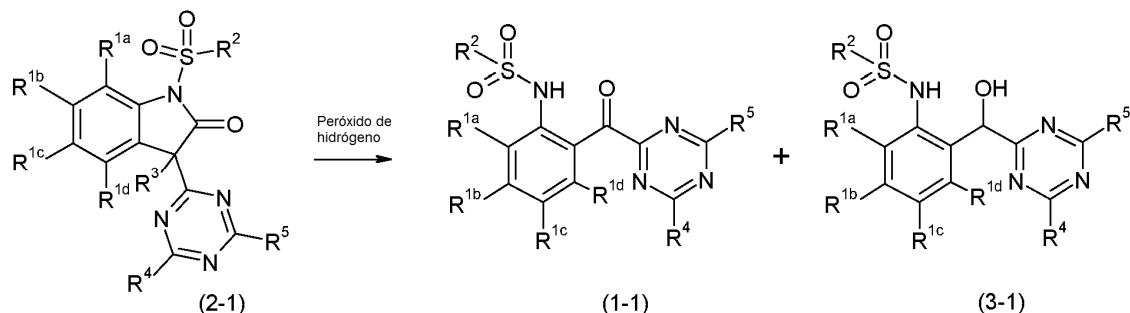
En una forma de realización preferida del procedimiento se usa un catalizador de metal pesado, que presenta como componente al menos un metal pesado o la sal de un metal pesado, para la realización especialmente eficiente de la apertura del anillo por oxidación en los compuestos seleccionados como sustancias de partida de fórmula (2-1).  
50 Metales pesados adecuados son vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, estaño, antimonio, bismuto, plata, oro, wolframio, rutenio y/o osmio.

De forma ventajosa el catalizador de metal pesado provoca la reducción de productos secundarios no deseados y hace posible de este modo el aumento del rendimiento de producto de la reacción.

55 Así se evidenció en la oxidación de los 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1) con soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno mostrada en el esquema 6b siguiente, que en caso de no usar catalizador

alguno, se forma además de la cetona de fórmula (1-1) deseada como producto de forma desventajosa como producto secundario también una mayor proporción del alcohol de fórmula (3-1).

Esquema 6b: formación de cetona (1-1) y alcohol (3-1) en la oxidación de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo (2-1) sin catalizador



5

La formación de alcoholes de fórmula (3-1), que no reaccionan posteriormente en las condiciones de reacción dando la cetona de fórmula (1-1), conduce a pérdidas de rendimiento y por tanto es desventajosa.

A partir del estado de la técnica citado anteriormente para la apertura de anillo por oxidación de 3-fenil-1,3-dihidro-2H-indol-2-onas no se evidencia que la apertura del anillo por oxidación de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo (2-1) con peróxido de hidrógeno conduzca realmente a una formación parcial de alcoholes de fórmula (3-1) (véase el esquema 6b). Tampoco se puede obtener del estado de la técnica indicación técnica alguna para evitar la formación de alcohol desventajosa.

Para la detección de la formación de producto secundario no deseado se realizó con la variante C del ejemplo de síntesis comparativo 1 (véase EJEMPLOS), la oxidación de un 3-triaziniloxindol sustituidos con N-sulfonilo con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno sin adición de un catalizador. Se obtiene como producto una mezcla que se compone según el análisis por HPLC (porcentaje en superficie) de aproximadamente 13 % de la cetona y hasta aproximadamente 76 % del alcohol. Esta relación de cetona a alcohol se pudo confirmar también mediante RMN.

Se ha encontrado finalmente de forma interesante que la formación de alcoholes de fórmula (3-1) se puede suprimir casi por completo si se lleva a cabo la oxidación con peróxido de hidrógeno en presencia de sales que contienen azufre, de forma particular en presencia de sales de hierro.

De forma ventajosa el procedimiento permite la preparación de 2-(triazinilcarbonil)-sulfonanilidas a escala técnica con realización del procedimiento lo más sencilla posible y la consecución de mayores rendimientos del compuesto de cetona deseado evitando de forma intencionada las reacciones secundarias no deseadas, que producen en lugar de la cetona deseada la formación de compuestos de alcohol no deseados.

Fundamentalmente puede provocarse una apertura de anillo por oxidación mediante una pluralidad de agentes oxidantes. En lo que respecta a la presente invención, es decir, a la apertura de anillo por oxidación de oxindoles, se ha evidenciado como especialmente ventajoso el uso de agentes oxidantes en combinación con un catalizador.

Agente oxidante preferido para la presente invención es peróxido de hidrógeno en combinación con un catalizador, que presenta como componente al menos un metal pesado o la sal de un metal pesado. Es muy especialmente preferido el uso de una solución de peróxido de hidrógeno acuosa en combinación con un catalizador, que presenta como componente al menos un metal pesado o la sal de un metal pesado.

Un agente oxidante adicional preferido es permanganato de potasio. Este se puede usar solo o en combinación con un catalizador, que presenta como componente al menos un metal pesado o la sal de un metal pesado.

Como catalizadores o sistemas de catalizador se usan preferiblemente las sales de metales pesados citadas, polvo de metal pesado, citados a continuación, a saber

- sales de hierro como sulfato de hierro (II), cloruro de hierro, así como
- polvo de hierro, así como
- sales de cobre como sulfato de cobre (II), cloruro de cobre (II), así como
- polvo de cobre, así como
- mezclas de al menos dos de los catalizadores citados previamente.

40

Para aumentar la estabilidad del catalizador de metal se puede añadir al polvo e metal o a la sal de metal respectivamente una o varias sustancias formadoras de complejos, como por ejemplo, ácido piridin-2-carboxílico. A este respecto se prefieren

5 - mezclas de sales de hierro con compuestos formadores de complejos como, por ejemplo, ácido piridin-2-carboxílico, así como

- mezclas de sales de cobre con compuestos formadores de complejos como, por ejemplo, ácido piridin-2-carboxílico, o

- mezclas de al menos dos de los sistemas de catalizador citados previamente.

10 Sales de hierro especialmente preferidas son sulfato de hierro (II) o cloruro de hierro, o bien mezclas de las dos sales. Sales de cobre muy especialmente preferidas son sulfato de cobre (II) o cloruro de cobre (II), o bien mezclas de las dos sales.

Como compuesto formador de complejos es especialmente preferido ácido piridin-2-carboxílico.

Lo más preferido como sistemas de catalizador es una mezcla constituida por sulfato de hierro (II) y ácido piridin-2-carboxílico.

15 En lo referente a esta forma de realización más preferida se evidencia por ejemplo en el ejemplo de síntesis 1 variante A, en la que se realiza la oxidación de un 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo con solución acuosa de peróxido de hidrógeno con adición de sulfato de hierro y ácido piridin-2-carboxílico como sistema de catalizador. El 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo es idéntico a la sustancia de partida usada en el ejemplo de síntesis 1 variante C. Se obtiene la cetona correspondiente de fórmula (1-1) en un rendimiento de 90 %. No se detecta un alcohol de fórmula (3-1) como producto secundario no deseado.

20 Como disolventes se usan preferiblemente disolventes orgánicos que se pueden mezclar completa o parcialmente con agua. Disolventes orgánicos miscibles completa o parcialmente con agua, son

- nitrilos, de forma particular acetonitrilo, o

- alcoholes, de forma particular 2-propanol, o

25 - cetonas, de forma particular acetona.

Los disolventes orgánicos citados se usan preferiblemente mezclados con agua.

Se prefiere especialmente la realización del procedimiento con una mezcla de acetonitrilo y agua como disolvente o con una mezcla de 2-propanol y agua.

30 Es muy especialmente preferida la realización del procedimiento con una mezcla de disolventes de acetonitrilo y agua, en la que la relación de acetonitrilo y agua se encuentra en el intervalo de 2:1 a 1:2.

En caso que se use peróxido de hidrógeno como agente oxidante se tiene que contar en el uso de acetona como disolvente con la formación de peróxidos de acetona. La formación de peróxidos de acetona es técnicamente desventajosa. Sin embargo la desventaja citada no debe ser aplicable necesariamente para todas las acetonas que se pueden usar como disolvente.

35 El procedimiento se lleva a cabo en presencia de una base. La base provoca una desprotonación completa o parcial de los 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo usados como sustancia de partida. Debido a que las sustancias de partida se presentan tras la desprotonación en la forma de enolato más reactiva el uso de bases provoca una reacción completa más rápida.

Se usan preferiblemente las bases citadas a continuación:

40 - carbonato de potasio, carbonato de sodio o carbonato de cesio, así como

- hidrogenocarbonato de potasio o hidrogenocarbonato de sodio, así como

- hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de bario, así como

- fosfato de potasio ( $K_3PO_4$ ), hidrogenofosfato de potasio ( $K_2HPO_4$ ) o fosfato de sodio.

45 Se encuentra en el marco de la invención que como bases se pueden usar también hidróxidos de amonio sustituidos cuatro veces en el nitrógeno de fórmula  $N(R^{10})_4OH$ , en la que los restos  $R^{10}$  se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por alquilo ( $C_1-C_6$ ), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado, y bencilo.

Bases especialmente preferidas son carbonato de potasio o hidrogenocarbonato de potasio, que se usan respectivamente solas o en mezcla.

La base se usa bien sola o como mezcla de varias bases, equimolar o en exceso (1,0 a 2,5 equivalentes, preferiblemente de 1,0 a 1,2 equivalentes).

- 5 También se usa el agente oxidante equimolar o en exceso (de 1 a 7 equivalentes, preferiblemente de 2 a 3 equivalentes).

El catalizador se usa equimolar o en exceso (de 0,0001 a 0,5 equivalentes, preferiblemente de 0,001 a 0,01 equivalentes).

- 10 La adición de los reactantes puede realizarse en una porción o en varias porciones durante un periodo de tiempo de hasta 24 horas, preferiblemente hasta 6 horas, de forma particular de 0,05 a 6 horas. Tras adición de un reactante individual puede ser ventajoso un tiempo de agitación (de 0,1 a 12 horas, preferiblemente de 0,5 a 3 horas).

La temperatura de reacción de la oxidación se encuentra en el intervalo de -20 °C a 60 °C, preferiblemente en el intervalo de 10 °C a 40 °C. La desprotonación de la sustancia de partida de fórmula (2) puede realizarse a la misma o a otra temperatura como la oxidación.

- 15 Dado el caso se puede llevar a cabo la reacción a presión.

Para la realización es ventajoso disponer en primer lugar el 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo con la base (cantidad total o cantidad parcial) en un disolvente adecuado y a continuación se añade el catalizador y dado el caso una cantidad adicional de la misma u otra base o una mezcla de distintas bases en una o varias porciones, antes de añadirse el agente oxidante.

- 20 Una variante de adición consiste en el uso de permanganato de potasio como agente oxidante, disponiendo el agente oxidante y la base en un disolvente adecuado y luego se disuelve o suspende el 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo bien en masa o en uno de los disolventes citados, añadiéndose en una o varias porciones. De forma alternativa se puede añadir también la base en una o varias porciones al 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo y al agente oxidante dispuestos.

- 25 Se encuentra en el marco de la invención que el 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo se añade como cal a la mezcla de reacción. En este caso se puede usar dado el caso menos base.

El 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo y la base pueden mezclarse bien en forma pura o premezclarse entre sí o añadirse disueltos o suspendidos en un disolvente o en una mezcla de disolventes a la mezcla de reacción. Es posible que en el transcurso de la reacción se añada otro disolvente para hacer posible una mejor entremezcla de reactantes.

- 30 En función de las condiciones de reacción usadas el tiempo de agitación tras adición de todos los reactantes se encuentra en el intervalo de hasta 96 horas, preferiblemente de 0,05 a 24 horas.

El procesamiento y aislamiento del producto deseado de fórmula (1) puede realizarse de distintas formas y depende por ejemplo de la elección del disolvente o depende de si se trata el producto de un sólido o de un líquido.

- 35 La mezcla de reacción que contiene un producto sólido de fórmula (1) o (1-1) se filtra. El producto sólido así obtenido se puede lavar con disolventes adecuados y/o ácidos acuosos.

Además se prevé que a la mezcla de reacción, que contiene el producto de fórmula general (1-1), se añade otro disolvente de mayor punto de ebullición, en el que se disuelva mal el producto, y se separa por destilación el disolvente de menor punto de ebullición completa o parcialmente. A continuación se separa por filtración el producto presente como sólido y se puede lavar con disolventes adecuados y/o ácidos acuosos.

- 40

Se encuentra además en el marco de la invención que el producto obtenido tras filtración y lavado opcional se agita en un disolvente adecuado o una mezcla de varios disolventes para obtener el producto en una mayor pureza.

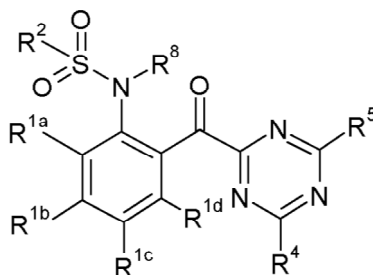
Otra posibilidad de procesamiento consiste en la extracción de la mezcla de reacción con un disolvente adecuado, en el que se aísla a continuación el producto.

- 45 Los productos de fórmula (1-1) pueden aislarse bien como sulfonanilidas libres (es decir, compuestos que están protonados en el nitrógeno de la sulfonanilida) o como sales (es decir, compuestos que están desprotonados en el nitrógeno de la sulfonanilida y presentan un contraión catiónico). Las sales pueden contener como contraiones catiónicos adecuados potasio, sodio, cesio, litio, bario o tetraalquilamino.

- 50 Se prevé igualmente que los productos de fórmula (1-1) contenidos en la mezcla de reacción, o las sales, se pueden hacer reaccionar sin aislamiento previo dando productos derivados.

De forma particular se pueden hacer reaccionar los productos de fórmula (1-1), o las sales, contenidas en la mezcla de reacción, con o sin aislamiento dando dando productos derivados mediante alquilación en el nitrógeno de sulfonanilida dando N-alquil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonil)fenil]alcano-sulfonamidas.

Las N-alquil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonil)fenil]alcanosulfonamidas de fórmula general (4-1) así obtenidas



(4-1)

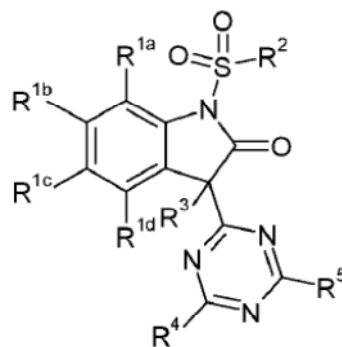
5

presentan actividad herbicida (documento WO 2007/031208 A2) y actividad fungicida (WO 2006/008159 A1) justificables.

La obtención de N-alquil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonil)fenil]alcanosulfonamidas de fórmula general (4-1), partiendo de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1), es económicamente ventajosa en comparación con rutas de síntesis conocidas.

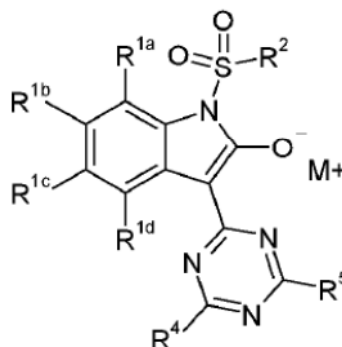
10

Es por tanto objetivo de la presente invención también el uso de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1)



(2-1)

o sus sales (2-1a)



(2-1a)

15

en las que respectivamente

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de

- alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
- cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- 5    alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
- cicloalcoxi (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- 10    alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tio, estando el resto alquiltio ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-tio, estando el resto cicloalquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo de flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y
- 15    fenilo o 1-naftilo o 2-naftilo o un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros con 1 a 2 heteroátomos, seleccionándose los heteroátomos independientemente unos de otros del grupo constituido por O o N y estando el resto arilo o heteroarilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, y
- R<sup>2</sup> representa
- alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o
- 20    cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,
- y
- R<sup>3</sup> representa hidrógeno, y
- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> independientemente uno de otro representan respectivamente hidrógeno,
- 25    alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
- en donde en las sales de fórmula general (2-1a) M representa Li, Na, K, Cs, Ba, Mg, Ca, Zn o N(R<sup>c</sup>)<sub>4</sub>, en la que R<sup>c</sup> = H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o bencilo, y en donde la cantidad de contraiones M<sup>+</sup> se ajusta a la carga respectiva, de modo que el compuesto de fórmula general (2-1 a) es neutro en su conjunto,
- 30    como productos intermedios para la síntesis de principios activos en el campo de la agricultura.
- Se prefieren especialmente el uso de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1) o sales de fórmula (2-1 a), en los que
- 35    R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro así como de
- alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado,
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado, y
- R<sup>2</sup> representa metilo, estando el metilo completa o parcialmente sustituido con flúor, o
- cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el cicloalquilo completa o parcialmente sustituido con flúor,
- 40    R<sup>3</sup> representa hidrógeno, así como
- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente uno de otro respectivamente
- alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado,
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado,

en donde en las sales de fórmula general (2-1a) M representa Na y K, como productos intermedios para la síntesis de principios activos en el campo de la agricultura.

Es muy especialmente preferido el uso de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1) o sales de fórmula (2-1a), en donde

5 R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, metoxi, y

R<sup>2</sup> representa difluorometilo o trifluorometilo,

R<sup>3</sup> representa hidrógeno, y

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente uno de otro respectivamente metoxi,

10 como productos intermedios para la síntesis de principios activos en el campo de la agricultura.

Lo más preferible es el uso de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1) o sales de fórmula (2-1a), en la que R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno y flúor, R<sup>2</sup> representa difluorometilo, R<sup>3</sup> representa hidrógeno, y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente uno de otro respectivamente metoxi, como productos intermedios para la síntesis de principios activos en el campo de la agricultura.

15

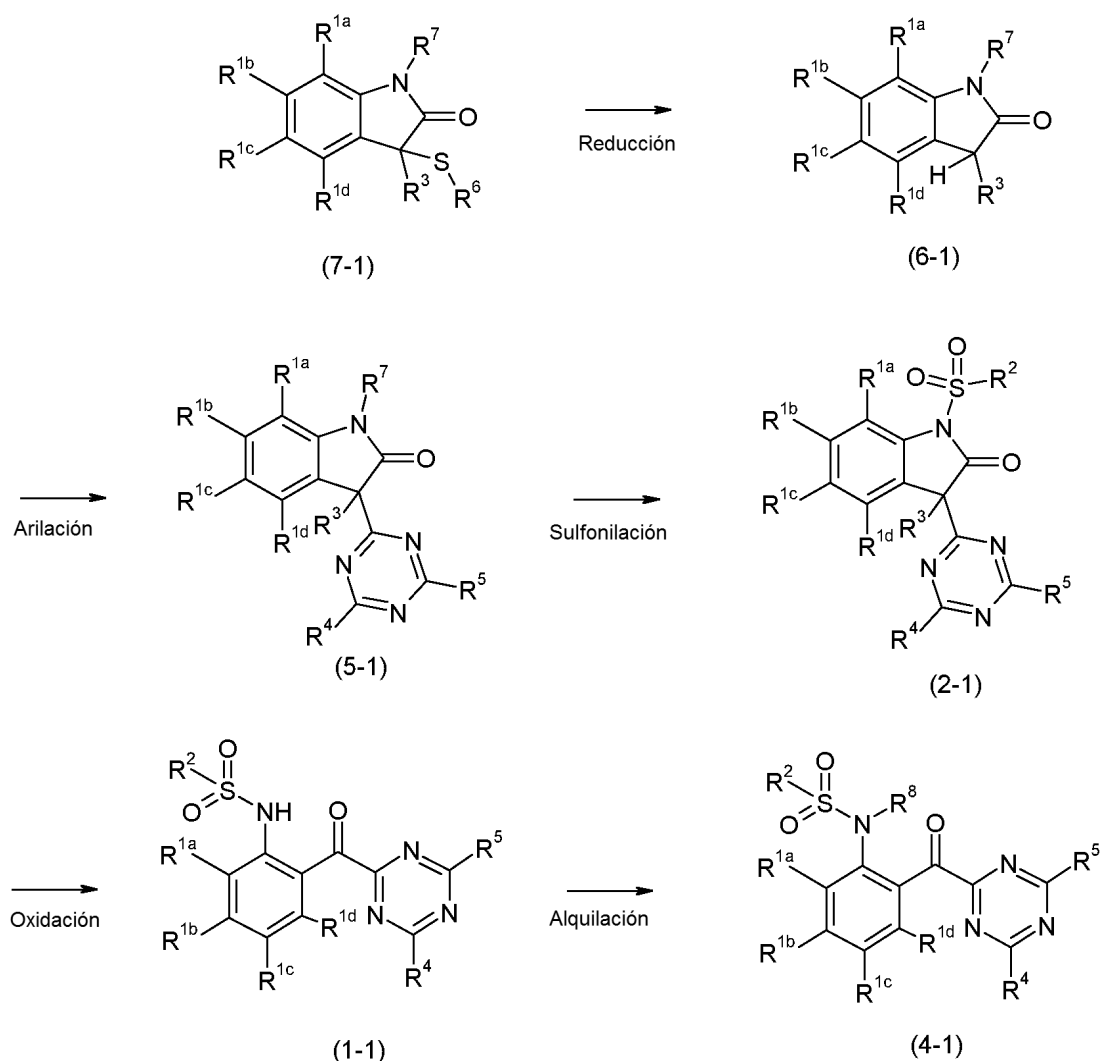
El procedimiento de oxidación anteriormente descrito para la preparación de compuestos de fórmula general (1-1) se caracteriza por el mecanismo de apertura de anillo por oxidación y se basa por tanto en la selección de oxindoles como sustancias de partida, ya que estos se pueden obtener en una apertura de anillo por oxidación.

20 La elección de compuestos con estructura de oxindol como sustancias de partida, o bien intermedios, caracteriza también un procedimiento de varias etapas para la preparación de compuestos de fórmula general (1-1) y partiendo de estos compuestos de fórmula general (4-1), que se caracteriza de forma conocida por efecto herbicida así como fungicida.

25 El procedimiento de oxidación anteriormente descrito, que se basa en la apertura del anillo por oxidación de compuestos de oxindol de fórmula general (2-1) para la preparación de compuestos de fórmula general (1-1), es una etapa parcial del procedimiento de varias etapas representado en la etapa 7.

Los compuestos de oxindol usados como sustancias de partida o intermedios en el procedimiento de varias etapas se incluyen en el esquema 7 siguiente y se caracterizan con las fórmulas generales (7-1), (6-1), (5-1), así como (2-1).

30 Esquema 7: procedimiento en varias etapas para la preparación de compuestos de fórmulas generales (1-1) y (4-1) adecuados para la protección de plantas, de forma particular, herbicidas



5 El procedimiento de varias etapas representado en el esquema 7 se caracteriza frente al procedimiento citado previamente para la preparación de N-alkil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil]-alcanosulfonamidas (4-1) así como 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamidas (1-1), porque se usan compuestos de oxindol como sustancias de partida, o bien como intermedios. Estos conlleva la ventaja de que el procedimiento se puede llevar a cabo en comparación con el procedimiento citado previamente a escala técnica y al mismo tiempo se pueden obtener altos rendimientos.

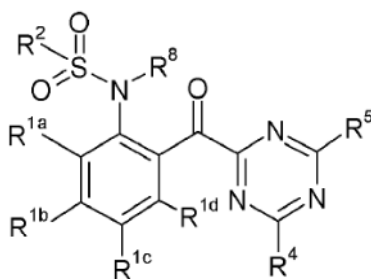
La realización del procedimiento comprendido en el esquema 7 se aclara a continuación.

A este respecto la reducción a la que se refiere en el esquema 7 la primera etapa de reacción del procedimiento de cinco etapas en total, se trata como precursor B) independiente.

10 El resto de etapas de reacción incluidas en el esquema 7, es decir, las etapas de arilación, sulfonylación, oxidación y alquilación, se designan a continuación de forma resumida como procedimiento A).

A) Procedimiento para la preparación de N-alkil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil]-alcanosulfonamidas de fórmula (4-1)





(4-1)

en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de

- 5 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),  
 cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
 10 alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),  
 cicloalcoxi (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
 alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tio, estando el resto alquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
 15 cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-tio, estando el resto cicloalquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo de flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y  
 fenilo o 1-naftilo o 2-naftilo o un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros con 1 a 2 heteroátomos, seleccionándose los heteroátomos independientemente unos de otros del grupo constituido por O o N y estando el resto arilo o heteroarilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, y

R<sup>2</sup> representa

alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o  
 cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,

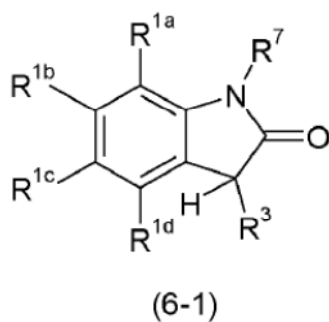
- 25 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente uno de otro respectivamente hidrógeno,  
 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),  
 alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), y

30 R<sup>8</sup> representa

alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o  
 cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), alquenilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo, estando cada uno de los citados restos no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,

en donde se hace reaccionar

- 35 una 1,3-dihidro-2H-indol-2-ona de fórmula (6-1)



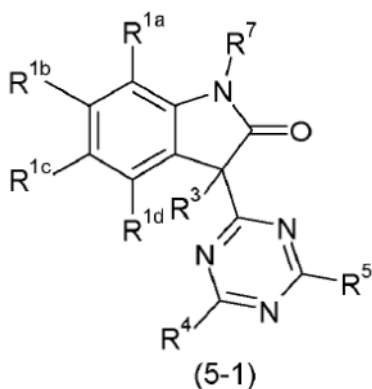
en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se definen como en la fórmula (4-1),

R<sup>3</sup> representa hidrógeno, y

- 5 R<sup>7</sup> representa hidrógeno, en una primera etapa mediante

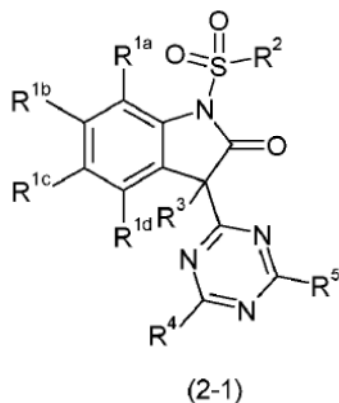
- arilación dando un oxindol sustituido con triazinilo de fórmula (5-1)



en la que

- 10 R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se definen como para la fórmula (4-1) y R<sup>3</sup> y R<sup>7</sup> como para la fórmula (6-1), y los productos de arilación de fórmula (5-1) se hacen reaccionar en una segunda etapa mediante

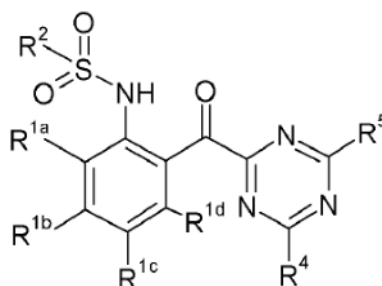
- sulfonilación dando 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1)



- 15 en la que

$R^{1a}$  a  $R^{1d}$ ,  $R^2$  así como  $R^4$  y  $R^5$  se definen como en la fórmula (4-1) y  $R^3$  como para la fórmula (6-1),  
y los productos de sulfonilación de fórmula (2-1) se hacen reaccionar en una tercera etapa mediante

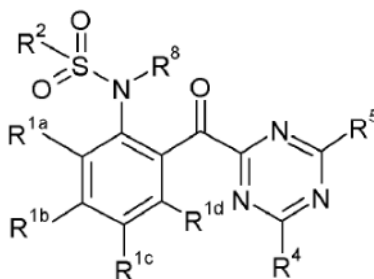
- apertura del anillo por oxidación dando una 2-(triazinilcarbonyl)sulfonamida de fórmula (1-1)



(1-1)

5 en la que  
 $R^{1a}$  a  $R^{1d}$ ,  $R^2$  así como  $R^4$  y  $R^5$  se definen como para la fórmula (4-1),  
y los productos de oxidación de fórmula (1-1) se hacen reaccionar en una cuarta etapa mediante

- alquilación dando una N-alquil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil] alcanosulfonamida de fórmula (4-1)



(4-1)

10 en la que  
 $R^{1a}$  a  $R^{1d}$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^8$  se definen como para la fórmula (4-1),  
en donde como reactivo de alquilación se usa

- $X-R^8$ , en la que X representa cloro, bromo o yodo y  $R^8$  se define como para la fórmula (4-1), o
- $(R^8)_2SO_4$ , en la que  $R^8$  se define como anteriormente para la fórmula (4-1).

15 El procedimiento A) para la preparación de N-alquil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil]alcanosulfonamidas de fórmula (4-1) consiste en cuatro etapas parciales, que, con excepción de la oxidación – el objetivo de la presente invención – son objetivo de solicitudes previas:

- Arilación de 1,3-dihidro-2H-indol-2-onas sustituidas o no sustituidas (6-1) dando oxindoles sustituidos con triazinilo (5-1). Este procedimiento es posible a escala técnica y se describe en la solicitud de patente con el número de solicitud EP 10196205.8. A la vista de la posibilidad de realización de la arilación se hace referencia en esta invención al contenido de la solicitud de patente con el número de solicitud EP 10196205.8.
- Sulfonilación de oxindoles sustituidos con triazinilo (5-1) dando 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo (2-1). Este procedimiento es posible a escala técnica y se describe en la solicitud de patente con el número de solicitud EP 11159875.1. A la vista de la posibilidad de realización de la sulfonilación se hace referencia en esta invención al contenido de la solicitud de patente con el número de solicitud EP 11159875.1.

- 5 - Apertura del anillo por oxidación de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo (2-1) dando 2-(triazinilcarbonyl)sulfonilidas (1-1). Este procedimiento es posible a escala técnica y es objetivo de la presente invención. Alquilación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonilidas (1-1) dando N-alkil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil]alcanosulfonamidas (4-1). Este procedimiento se describe en la solicitud de patente con el número de solicitud WO 2006/008159 A1. A la vista de la posibilidad de realización de la alquilación se hace referencia en esta invención al contenido de la solicitud de patente con el número de solicitud WO 2006/008159 A1.

La arilación se caracteriza porque se lleva a cabo en presencia de

- 10 - un carbonato, o  
 - un hidróxido, o  
 - un fosfato, o  
 - en una mezcla que comprende al menos dos de las bases citadas anteriormente.

15 Se prefiere usar en la arilación como bases carbonato de potasio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o una mezcla de al menos dos componentes constituida por al menos uno de los dos carbonatos: carbonato de potasio y carbonato de sodio así como por al menos uno de los dos hidróxidos: hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

La sulfonilación se caracteriza porque se realiza en presencia de

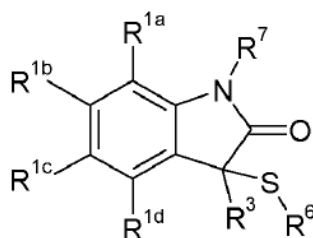
- 20 - una base de imidazol sustituida en la posición 1, o  
 - una mezcla de bases, que contiene al menos una base de imidazol sustituida en la posición 1.  
 Bases de imidazol especialmente preferidas para la realización de la sulfonilación son 1-metil-1H-imidazol, 1-butil-1H-imidazol o 1-bencil-1H-imidazol, que se pueden usar individualmente o en mezcla, siendo muy especialmente preferido el uso de 1-metil-1H-imidazol.

La alquilación se puede realizar con agentes alquilantes habituales. En el caso de una metilación se usa preferiblemente sulfato de dimetilo.

- 25 Se conoce desde hace tiempo el efecto herbicida (véase el documento WO 2007/031208 A2) y efecto fungicida (véase el documento WO 2006/008159 A1) de N-alkil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil]alcanosulfon-amidas de fórmula (4-1).

30 Por tanto se confirma mediante los datos indicados previamente para la realización de las reacciones incluidas en el procedimiento A), que comprenden arilación, sulfonilación, oxidación y alquilación, la idoneidad de oxindoles de fórmulas (6-1), (5-1), (2-1) y compuestos de fórmula (1-1) para la preparación de agentes fitosanitarios de fórmula (4-1).

35 B) Procedimiento para la preparación de N-alkil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil]alcanosulfonamidas de fórmula (4-1) en donde los compuestos de fórmula (6-1) usados como sustancia de partida se hacen reaccionar en una etapa de procedimiento precedente, en la que se parte de una 3-(alquilsulfanil)-1,3-dihidro-2H-indol-2-ona de fórmula (7-1),



(7-1)

en la que

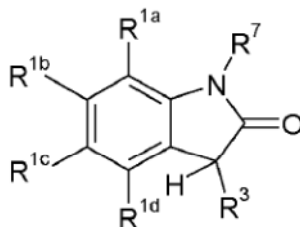
R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se definen como para la fórmula (4-1),

R<sup>3</sup> representa hidrógeno,

R<sup>7</sup> representa hidrógeno, y

R<sup>6</sup> es un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>) no sustituido o sustituido, cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), bencilo o un CH<sub>2</sub>-C(O)O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), mediante

- reducción dando una 1,3-dihidro-2H-indol-2-ona (6-1)



(6-1)

5

en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>7</sup> se definen como para la fórmula (7-1).

El procedimiento B) se refiere a la reducción de 3-(alquilsulfanil)-1,3-dihidro-2H-indol-2-ona (7-1) sustituidas o no sustituidas dando 1,3-dihidro-2H-indol-2-onas (6-1) sustituidas o no sustituidas. Este procedimiento es posible a escala técnica y se describe en la solicitud de patente con el número de solicitud EP 10162381.7. A la vista de la posibilidad de ejecución de la reducción se hace referencia en esta invención al contenido de la solicitud de patente con el número de solicitud EP 10162381.7.

10

La reducción se caracteriza porque

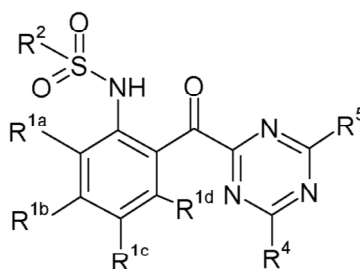
- a) se disuelve o suspende un compuesto de fórmula (7-1) en un disolvente polar,
- b) se añade a la solución o a la suspensión una sal que contiene azufre, y
- c) se calienta a reflujo la mezcla de reacción a una temperatura que corresponde como máximo a la temperatura de ebullición del disolvente polar.

15

Como sales que contienen azufre son especialmente preferidas sales de sodio, seleccionadas del grupo constituido por bisulfito de sodio, sulfito de sodio, tionito de sodio, ditionito de sodio y tiosulfato de sodio.

Se describen también las 2-(triazinilcarbonil)sulfonamidas de fórmula (1-1) preparadas mediante el procedimiento de oxidación anteriormente aclarado, es decir, la apertura del anillo por oxidación de compuestos de oxindol de fórmula (2-1)

20



(1-1)

en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se definen como para la fórmula (4-1), es decir

25

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de

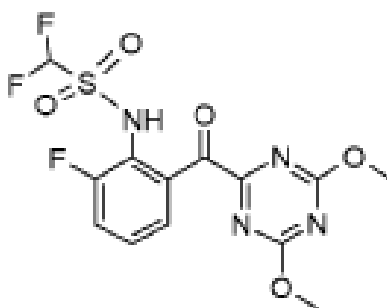
alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

- cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
- 5 cicloalcoxi (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tio, estando el resto alquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- 10 cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-tio, estando el resto cicloalquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo de flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y
- fenilo o 1-naftilo o 2-naftilo o un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros con 1 a 2 heteroátomos, seleccionándose los heteroátomos independientemente unos de otros del grupo constituido por O o N y estando el resto arilo o heteroarilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, y
- 15 R<sup>2</sup> representa
- alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o
- cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,
- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan respectivamente hidrógeno,
- 20 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), o
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>).
- 25 Los compuestos citados previamente de fórmula (1-1) son intermedios importantes en los procedimientos explicados anteriormente para la preparación de herbicidas, o bien fungicidas de fórmula (4-1). Las 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) preparadas mediante apertura de anillo por oxidación de compuestos de oxindol de fórmula (2-1) y a continuación alcoxilación se describen igualmente.

## EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos aclaran la invención más detalladamente, pero sin limitar su objeto a estos ejemplos.

- 30 En los siguientes ejemplos los datos de cantidad se refieren al peso, en tanto no se defina especialmente de otro modo. En la descripción se usó a tal fin de forma análoga la abreviatura % en peso = porcentaje en peso. Para unidades de medida, magnitudes físicas y similares se usa habitualmente abreviaturas, por ejemplo, h = hora(s), p.f. = punto de fusión (fus.), l = litro, ml = mililitro, g = gramo, min = minuto(s), in vacuo = "a vacío" = a presión reducida, d.t. = rendimiento en porcentaje según teoría, TA = temperatura ambiente, eq. = equivalente.
- 35 El modelo de acoplamiento en los espectros de RMN se describen como aparecen.
- Las proporciones basadas en la analítica de HPLC, en tanto no se indique otra cosa, se indican en porcentajes de superficie relativos.
- Datos de porcentaje en la analítica de CL-EM se refieren a las proporciones relativas del componente respectivo en el cromatograma.
- 40 Ejemplo 1:
- Preparación de N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil}-1,1-difluorometanosulfonamida



Variante A: (Oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro en - agua/acetonitrilo): se dispone 1-  
 5 [(difluorometil)sulfonyl]-3-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)-7-fluoro-1H-indol-2-ol (100 g) en 330 ml de acetonitrilo y se calienta la suspensión a 35 °C. Se gotea una solución de hidrogenocarbonato de potasio (25,4 g) en 145 ml de agua en el periodo de 45 min. Se mezclan previamente sulfato de hierro (II) heptahidratado (395 mg) y ácido piridin-2-  
 10 carboxílico (175 mg) en 1 ml de agua y se añade al preparado. En el periodo de 135 min se añade por goteo peróxido de hidrógeno (35 % en agua, 58 g) y se mantiene la temperatura interior en 25 °C-28 °C. Se agita durante 170 min, se añade sulfito de sodio (3 g) e hidrogenocarbonato de potasio (3 g), se concentra el preparado a 40 °C a vacío hasta 282 g y se separa el residuo sólido por filtración. A la solución se añade 2-propanol (150 ml) y se ajusta con ácido clorhídrico a pH 2, de modo que precipita un sólido. Tras adición de 160 ml de agua se separa por filtración, se lava con 100 ml de 2-propanol / agua (1 :4) y 200 ml de agua y se seca el sólido. Se obtiene N-{2-[(4,6-  
 15 dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil}-1,1-difluorometanosulfonamida en una pureza de 97 % (86,2g, 90 % d.t.).

CL-EM: M+H = 393 (96 %).

15 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9,2 (s a, 1 H), 7,54 (d, 1 H), 7,47 (t, 1 H), 7,34 (dt, 1 H), 6,48 (t, 1 H), 4,12 (s, 6H).

Variante B (oxidación con permanganato de potasio):

Se disponen permanganato de potasio (184 mg) y carbonato de potasio (96 mg) en 2 ml en una mezcla de agua y  
 20 acetonitrilo (1:1) a 0 °C. Se añade con enfriamiento 1-[(difluorometil)sulfonyl]-3-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)-7-fluoro-1H-indol-2-ol (186 mg) como sólido en porciones en el periodo de 20 min y se agita el preparado 90 min. Para el procesamiento se añade ácido sulfúrico diluido (20 % en agua, 2 ml), se agita brevemente hasta el final del desprendimiento gaseoso y se gotea el preparado en una solución de sulfito de sodio (10 % en agua, 3 ml). Se separa el disolvente orgánico a vacío y se extrae el residuo acuoso con diclorometano. Se lava la fase orgánica una  
 25 vez con una solución de cloruro de amonio en agua y se concentra. Se obtiene N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil}-1,1-difluorometanosulfonamida en una pureza por HPLC de >99 % (123 mg, 72 % d.t.). El RMN coincide con el del producto obtenido en la variante A.

Variante C (= ejemplo comparativo 1 C - oxidación con peróxido de hidrógeno sin catalizador):

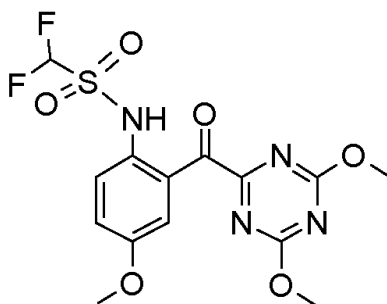
Se dispone 1-[(difluorometil)sulfonyl]-3-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)-7-fluoro-1 H-indol-2-ol (60 g) en 165 ml de  
 30 acetonitrilo y se calienta la suspensión a 35 °C. Se gotea una solución de hidrogenocarbonato de potasio (14,8 g) en 74 ml de agua y se calienta el preparado en el periodo de 30 min a 35 °C y se agita 10 min a 35 °C. Se enfría de nuevo a 25 °C y se añade por goteo peróxido de hidrógeno (35 % en agua, 34 g) en el periodo de 4 horas, manteniéndose la temperatura interna en 25 °C - 27 °C. Se genera una solución transparente homogénea. El preparado reposa durante la noche a 22 °C. Según HPLC (210 nm, datos en porcentaje de superficie) se genera 15  
 35 % del compuesto del título y 78 % de alcohol (N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)(hidroxi)metil]-6-fluorofenil}-1,1-difluorometanosulfonamida). Se añade en porciones sulfato de sodio (18 g) y a continuación hidrogenocarbonato de potasio (19 g) al preparado y se concentra a 40 °C a vacío, recogiendo 168 ml de destilado. Debido a que no es posible un aislamiento de la mezcla de producto como sólido filtrable con 2-propanol como en la variante A del ejemplo 1, se lleva el preparado con agua hasta un volumen de 1 l, se enfría hasta 5 °C, se ajusta con ácido clorhídrico a pH 2, se separa por filtración el sólido precipitado y se lava con 1 l de agua. Se obtiene 50,1 g de una  
 40 mezcla, que según HPLC se compone del compuesto del título (14 % de superficie) y el alcohol N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)(hidroxi)metil]-6-fluorofenil}-1,1- -difluorometanosulfonamida (82 % de superficie). El rendimiento es de 13 % d.t.. (compuesto del título) y 76 % d.t. (alcohol). El RMN de la mezcla confirma la presencia del compuesto del título (aprox. 12 %) y alcohol (aprox. 88 %).

45 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)(hidroxi)metil]-6-fluorofenil}-1,1-difluorometanosulfonamida: δ (ppm) = 9,4 (s ancho, 1 H), 7,48 (d, 1 H), 7,31 (dt, 1 H), 7,14 (t, 1 H), 6,57 (t, 1 H), 6,10 (s, 1 H), 4,7 (s ancho, 1 H), 4,09 (s, 6H).

Los ejemplos de síntesis 2 a 9 se realizaron mediante oxidación con peróxido de hidrógeno en acetonitrilo / agua en presencia de sulfato de hierro (II) heptahidratado y ácido piridin-2-carboxílico.

Ejemplo comparativo 2:

N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-4-metoxifenil}-1,1-difluorometanosulfonamida

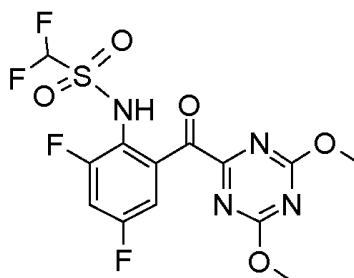


CL-EM: M+H = 405 (100 %).

- 5 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 10,5 (s ancho, 1 H), 7,78 (d, 1 H), 7,19 (dd, 1 H), 7,14 (d, 1 H), 6,29 (t, 1 H), 4,12 (s, 6H), 3,78 (s, 3H).

Ejemplo comparativo 3:

N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-4,6-difluorofenil}-1,1-difluorometanosulfonamida

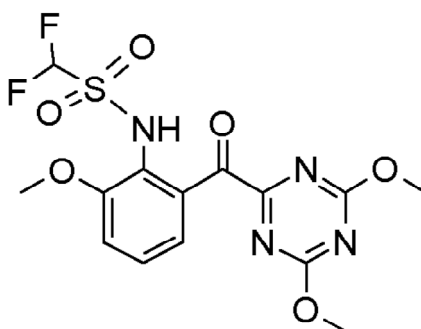


- 10 CL-EM: M+H = 411 (91 %).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8,2 (s ancho, 1 H), 7,35 (dd, 1 H), 7,21 (dt, 1 H), 6,35 (t, 1 H), 4,12 (s, 6H).

Ejemplo comparativo 4:

N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-metoxifenil}-1,1-difluorometanosulfonamida



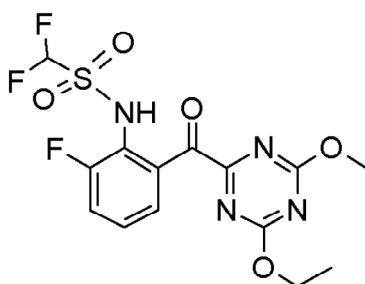
- 15 CL-EM: M+H = 405 (98 %).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8,6 (s ancho, 1H), 7,30-7,35 (m, 2H), 7,24 (dd, 1H), 6,52 (t, 1H), 4,11 (s, 6H), 3,96 (s, 3H).

Ejemplo comparativo 5:

N-{2-[(4,6-dietoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil}-1,1-difluorometanosulfonamida



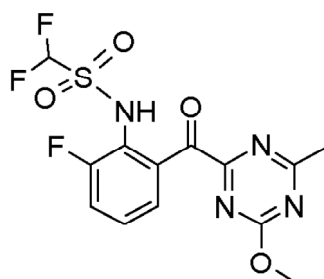


CL-EM: M-H = 419 (100 %).

RMN  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9,2 (s ancho, 1H), 7,56 (d, 1H), 7,46 (t, 1H), 7,35 (dt, 1H), 6,50 (t, 1H), 4,55 (c, 4H), 1,46 (t, 6H).

5 Ejemplo comparativo 6:

1,1-Difluoro-N-{2-fluoro-6-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]fenil}metanosulfonamida

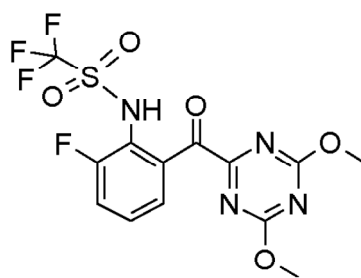


CL-EM: M+H = 377 (100 %).

10 RMN  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9,2 (s ancho, 1H), 7,52 (d, 1H), 7,48 (t, 1H), 7,36 (dt, 1 H), 6,50 (t, 1 H), 4,11 (s, 3H), 2,72 (s, 3H).

Ejemplo comparativo 7:

N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil}-1,1,1-trifluorometanosulfonamida

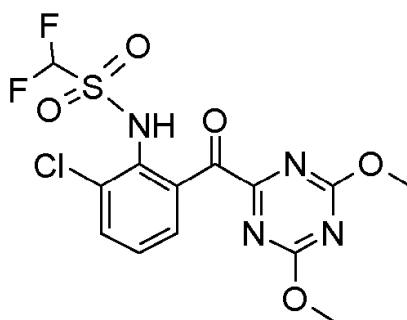


CL-EM: M+H = 411 (88 %).

15 RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,7 (s ancho, 1 H), 7,55 (dt, 1 H), 7,40-7,50 (m, 2H), 4,12 (s, 6H).

Ejemplo comparativo 8:

N-{2-Cloro-6-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]fenil}-1,1-difluorometanosulfonamida



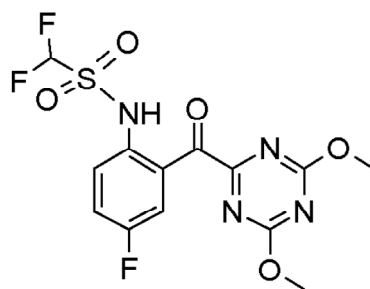
CL-EM: M+H = 409, 411 (100 %).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 11,0 (s ancho, 1 H), 7,88 (dd, 1 H), 7,75 (dd, 1 H), 7,58 (t, 1 H), 6,93 (t, 1 H), 3,96 (s, 6H).

- 5 Los ejemplos de síntesis 9 y 10 se realizaron mediante oxidación con permanganato de potasio en acetonitrilo / agua.

Ejemplo comparativo 9:

N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-4-fluorofenil}-1,1-difluorometanosulfonamida

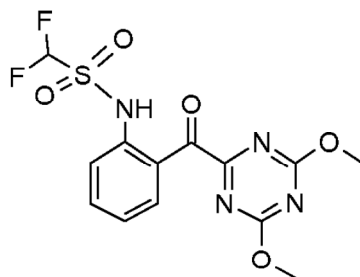


- 10 CL-EM: M+H = 393 (96 %).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 10,8 (s ancho, 1H), 7,87 (dd, 1H), 7,34-7,42 (m, 2H), 6,33 (t, 1H), 4,13 (s, 6H).

Ejemplo comparativo 10:

N-{2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]fenil}-1,1-difluorometanosulfonamida

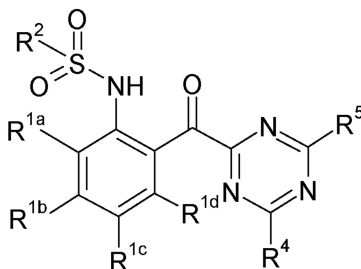


- 15 CL-EM: M+H = 375 (90 %).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 11,1 (s ancho, 1H), 7,88 (d, 1H), 7,61-7,68 (m, 2H), 7,18 (t, 1H), 6,34 (t, 1H), 4,12 (s, 6H).

## REIVINDICACIONES

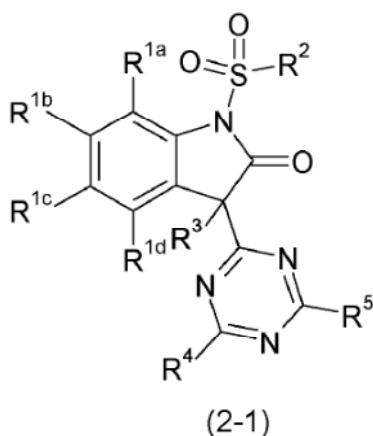
1. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonilidas de fórmula (1 -1),



(1-1)

en la que

- 5 R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de
- alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
- 10 cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
- cicloalcoxi (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- 15 alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tio, estando el resto alquiltio ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-tio, estando el resto cicloalquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y
- 20 fenilo o 1-naftilo o 2-naftilo o un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros con 1 a 2 heteroátomos, seleccionándose los heteroátomos independientemente unos de otros del grupo constituido por O o N y estando el resto arilo o heteroarilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, y
- R<sup>2</sup> representa
- 25 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,
- y
- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan respectivamente hidrógeno,
- 30 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), o
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
- caracterizado porque
- como sustancia de partida se usa un 3-triaziniloxindol sustituido con N-sulfonilo de fórmula (2-1)

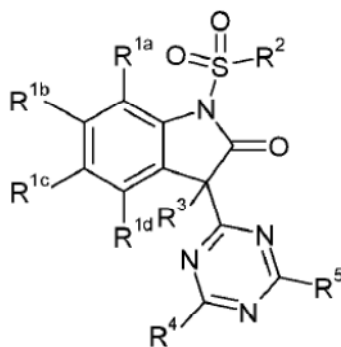


en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> así como R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se definen respectivamente como en la fórmula (1-1), y R<sup>3</sup> representa hidrógeno y porque se hace reaccionar

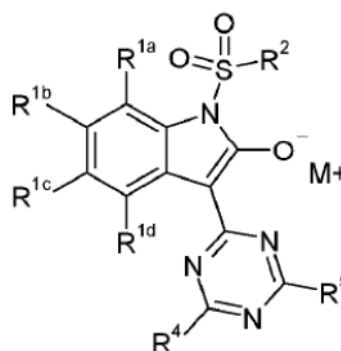
- 5 - la sustancia de partida de fórmula general (2-1) dispuesta en un disolvente en presencia
- de una base y
  - de un agente oxidante.
2. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según la reivindicación 1, en el que
- 10 R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de
- alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
  - 15 cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
  - alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),
  - 20 cicloalcoxi (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y
- R<sup>2</sup> representa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo sustituido completa o parcialmente con flúor, y R<sup>3</sup> es como se define en la reivindicación 1, y
- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente uno de otro respectivamente alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>).
- 25 3. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que
- R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, metoxi, y R<sup>2</sup> representa difluorometilo y R<sup>3</sup> representa hidrógeno, y
- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan respectivamente metoxi.
- 30 4. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonyl)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente oxidante se usa en combinación con un catalizador, que presenta como componente al menos un metal pesado o la sal de un metal pesado.

5. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según la reivindicación 4, caracterizado porque como agente oxidante se usa peróxido de hidrogeno en combinación con un catalizador, que presenta como componente al menos un metal pesado o la sal de un metal pesado.
6. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según la reivindicación 4, caracterizado porque se usa como agente oxidante permanganato de potasio sin o con un catalizador, que presenta como componente al menos un metal pesado o la sal de un metal pesado.
7. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como catalizador se usan
- sales de hierro, polvo de hierro, sales de cobre o polvo de cobre, o
- 10 - mezclas de al menos dos de los catalizadores citados previamente.
8. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque como catalizador se usa
- una o varias sales de hierro junto con compuestos que forman complejos, o
  - usa o varias sales de cobre junto con compuestos que forman complejos, o
- 15 - mezclas de al menos dos de los sistemas de catalizador citados previamente.
9. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque, como
- sales de hierro se usan sulfato de hierro (II) y/o cloruro de hierro, y como
  - sales de cobre se usan sulfato de cobre (II) y/o cloruro de cobre (II).
- 20 10. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque como compuesto que forma complejos se usa ácido piridin-2-carboxílico.
- 25 11. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado porque como catalizador se usa sulfato de hierro (II) junto ácido piridin-2-carboxílico.
12. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque como disolvente se usa una mezcla constituida por al menos un disolvente orgánico miscible con agua y agua.
- 30 13. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según la reivindicación 12, caracterizado porque como disolventes orgánicos se usan acetonitrilo y/o 2-propanol.
14. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque como base se usan
- carbonato de potasio, carbonato de sodio o carbonato de cesio, así como
  - hidrogenocarbonato de potasio o hidrogenocarbonato de sodio, así como
- 35 - hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de bario, así como
- fosfato de potasio ( $K_3PO_4$ ), hidrogenofosfato de potasio ( $K_2HPO_4$ ) o fosfato de sodio,
- o
- mezclas de al menos dos de las bases citadas previamente.
- 40 15. Procedimiento para la preparación de 2-(triazinilcarbonil)sulfonanilidas de fórmula (1-1) según la reivindicación 14, caracterizado porque como base se usa hidrogenocarbonato de potasio o carbonato de potasio o una mezcla de los dos.
16. Uso de 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1)



(2-1)

o sus sales (2-1a)



(2-1a)

en las que respectivamente

- 5  $R^{1a}$  a  $R^{1d}$  se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de
- alquilo ( $C_1-C_6$ ), estando el resto alquilo ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ),
- 10 cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo ( $C_1-C_4$ ) o cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ) o alcoxi ( $C_1-C_4$ ),
- alcoxi ( $C_1-C_6$ ), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ),
- cicloalcoxi ( $C_3-C_7$ ), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo ( $C_1-C_4$ ) o alcoxi ( $C_1-C_4$ ),
- 15 alquil ( $C_1-C_6$ )-tio, estando el resto alquiltio ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo ( $C_1-C_4$ ) o alcoxi ( $C_1-C_4$ ),
- cicloalquil ( $C_3-C_7$ )-tio, estando el resto cicloalquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo ( $C_1-C_4$ ) o alcoxi ( $C_1-C_4$ ), y
- 20 fenilo o 1-naftilo o 2-naftilo o un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros con 1 a 2 heteroátomos, seleccionándose los heteroátomos independientemente unos de otros del grupo constituido por O o N y estando el resto arilo o heteroarilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ) o alquil ( $C_1-C_4$ )-tio, y

$R^2$  representa

- 25 alquilo ( $C_1-C_6$ ), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ), estando el resto cicloalquilo no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,

y

R<sup>3</sup> representa hidrógeno, y

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> independientemente uno de otro representan respectivamente hidrógeno,

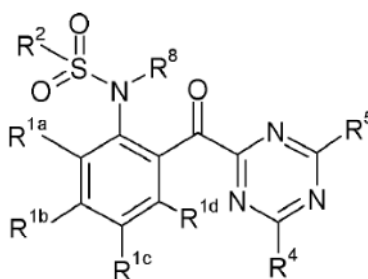
5 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),,

10 en donde en las sales de fórmula general (2-1a) M representa Li, Na, K, Cs, Ba, Mg, Ca, Zn o N(R<sup>c</sup>)<sub>4</sub>, en la que R<sup>c</sup> = H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o bencilo, y en donde la cantidad de contraiones M<sup>+</sup> se ajusta a la carga respectiva, de modo que el compuesto de fórmula general (2-1 a) es neutro en su conjunto,

como productos intermedios para la síntesis de principios activos en el campo de la agricultura.

17. Procedimiento para la preparación de N-alquil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonil)fenil]alcanosulfonamidas de fórmula (4-1)



(4-1)

15 en la que

R<sup>1a</sup> a R<sup>1d</sup> se seleccionan independientemente unos de otros del grupo constituido por hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo así como de

alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

20 cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>),

25 cicloalcoxi (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalcoxi no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tio, estando el resto alquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-tio, estando el resto cicloalquiltio no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y

30 fenilo o 1-naftilo o 2-naftilo o un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros con 1 a 2 heteroátomos, seleccionándose los heteroátomos independientemente unos de otros del grupo constituido por O o N y estando el resto arilo o heteroarilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) o alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, y

35 R<sup>2</sup> representa

alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o

cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), estando el resto cicloalquilo no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,

$R^4$  y  $R^5$  representan independientemente uno de otro respectivamente hidrógeno,

alquilo ( $C_1-C_6$ ), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ),

5 alcoxi ( $C_1-C_6$ ), estando el resto alcoxi ramificado o no ramificado y estando no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por flúor, cloro, alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ), y

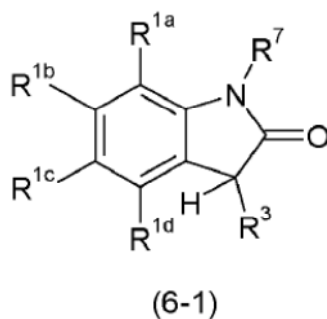
$R^8$  representa

alquilo ( $C_1-C_6$ ), estando el resto alquilo no sustituido o sustituido completa o parcialmente con flúor, o

cicloalquilo ( $C_1-C_6$ ), alqueno ( $C_1-C_6$ ) o alcoxi ( $C_1-C_6$ )-alquilo, estando cada uno de los citados restos no sustituido o completa o parcialmente sustituido con flúor,

10 en donde se hace reaccionar

una 1,3-dihidro-2H-indol-2-ona de fórmula (6-1)



en la que

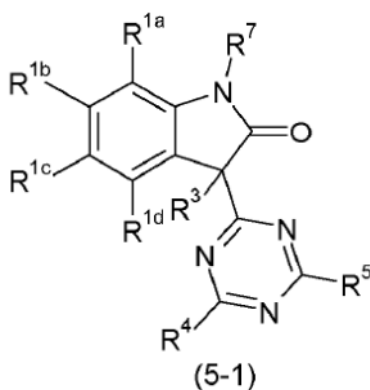
$R^{1a}$  a  $R^{1d}$  se definen como en la fórmula (4-1),

15  $R^3$  representa hidrógeno, y

$R^7$  representa hidrógeno, en una

primera etapa mediante

- arilación dando un oxindol sustituido con triazinilo de fórmula (5-1)



20 en la que

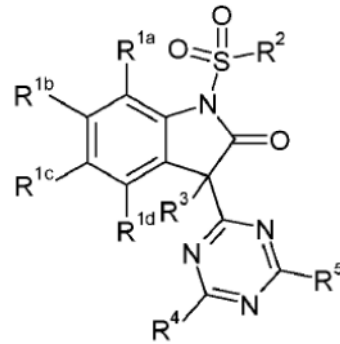
$R^{1a}$  a  $R^{1d}$  y  $R^4$  y  $R^5$  se definen como para la fórmula (4-1) y  $R^3$  y  $R^7$  como para la fórmula (6-1),

y los productos de arilación de fórmula (5-1) se hacen reaccionar en una

segunda etapa mediante

- sulfonilación dando 3-triaziniloxindoles sustituidos con N-sulfonilo de fórmula (2-1)





(2-1)

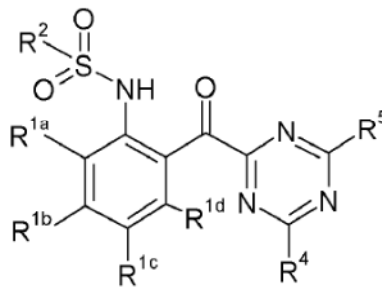
en la que

$R^{1a}$  a  $R^{1d}$ ,  $R^2$  así como  $R^4$  y  $R^5$  se definen como en la fórmula (4-1) y  $R^3$  como para la fórmula (6-1),

y los productos de sulfonilación de fórmula (2-1) se hacen reaccionar en una tercera etapa mediante

5

- apertura del anillo por oxidación dando una 2-(triazinilcarbonyl)sulfonanilida de fórmula (1-1)



(1-1)

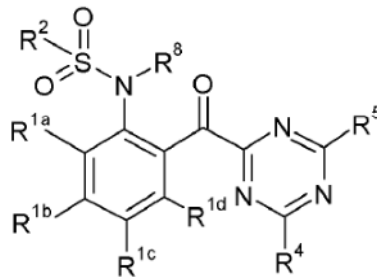
en la que

$R^{1a}$  a  $R^{1d}$ ,  $R^2$  así como  $R^4$  y  $R^5$  se definen como para la fórmula (4-1),

y los productos de oxidación de fórmula (1-1) se hacen reaccionar en una cuarta etapa mediante

10

- alquilación dando una N-alquil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonyl)fenil] alcanosulfonamida de fórmula (4-1)



(4-1)

en la que

$R^{1a}$  a  $R^{1d}$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^8$  se definen como para la fórmula (4-1),

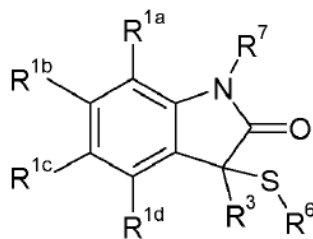
en donde como reactivo de alquilación se usa

15

-  $X-R^8$ , en la que X representa cloro, bromo o yodo y  $R^8$  se define como para la fórmula (4-1), o

-  $(R^8)_2SO_4$ , en la que  $R^8$  se define como anteriormente para la fórmula (4-1).

18. Procedimiento para la preparación de N-alkil-N-[2-(1,3,5-triazin-2-ilcarbonil)fenil]alcanosulfonamidas de fórmula (4-1) según la reivindicación 17, caracterizado porque los compuestos de fórmula (6-1) usados como sustancia de partida se hacen reaccionar en una etapa de procedimiento previa partiendo de una 3-(alquilsulfanil)-1,3-dihidro-2H-indol-2-ona de fórmula (7-1),



(7-1)

en la que

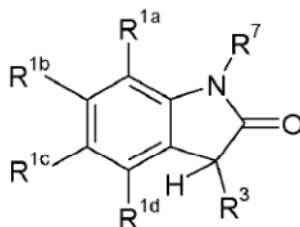
$R^{1a}$  a  $R^{1d}$  se definen como para la fórmula (4-1),

$R^3$  representa hidrógeno,

- 10  $R^7$  representa hidrógeno, y

$R^6$  es un alquilo ( $C_1$ - $C_{14}$ ) no sustituido o sustituido, cicloalquilo ( $C_3$ - $C_7$ ), bencilo o un  $CH_2-C(O)O$ -alquilo ( $C_1$ - $C_6$ ), mediante

- reducción dando una 1,3-dihidro-2H-indol-2-ona (6-1)



(6-1)

- 15 en la que

$R^{1a}$  a  $R^{1d}$ ,  $R^3$  y  $R^7$  se definen como para la fórmula (7-1).