

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 381**

51 Int. Cl.:

**C07D 403/04** (2006.01)

**A01N 43/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2013** **E 13715243 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2836488**

54 Título: **Compuestos herbicidas de piridacinona**

30 Prioridad:

**13.04.2012 GB 201206598**

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

**14.07.2016**

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (100.0%)  
European Regional Centre, Priestley Road,  
Surrey Research Park  
Guildford , Surrey GU2 7YH , GB**

72 Inventor/es:

**BURTON, PAUL;  
KOZAKIEWICZ, ANTHONY;  
MORRIS, JAMES ALAN;  
MATHEWS, CHRISTOPHER JOHN y  
SHANAHAN, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 577 381 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).

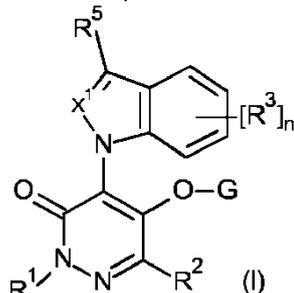
## DESCRIPCIÓN

Compuestos herbicidas de piridacinona

5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos herbicidas, a procedimientos para su preparación, a composiciones herbicidas que comprenden los nuevos derivados y a su uso para combatir malas hierbas, en particular en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento de plantas.

10 Se conocen piridacinonas herbicidas del documento WO2009/086041. Además, se conocen piridacinonas sustituidas con heterociclilo de 5/6 miembros herbicidas del documento WO 2011/045271. La presente invención se basa en la identificación de piridacinonas sustituidas con heterociclilo alternativas que exhiben propiedades herbicidas mejoradas.

Así, según la presente invención se proporciona un compuesto de Fórmula (I):



15 o una sal agrónomamente aceptable del mismo,

en donde:-

$X^1$  es N o  $CR^4$ ;

20  $R^1$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxi( $C_1-C_2$ )-alquilo( $C_1-C_2$ ), alquenilo  $C_2-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , haloalquenilo  $C_2-C_4$ , alquinilo  $C_2-C_4$  y haloalquinilo  $C_2-C_4$ ;

25  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , haloalcoxi( $C_1-C_3$ )-alquil( $C_1-C_3$ )-, alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_3$ )-alquilo( $C_1-C_3$ ), alcoxi( $C_1-C_3$ )-alquil( $C_1-C_3$ )-, cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , haloalquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$ , hidroxialquil( $C_1-C_6$ )-, alquil( $C_1-C_6$ )carbonil-,  $-S(O)_p$ -alquilo( $C_1-C_6$ ), amino, alquil( $C_1-C_6$ )-amino, di-alquil( $C_1-C_6$ )-amino,  $-C$ (alquil  $C_1-C_3$ )=N-O-alquilo( $C_1-C_3$ ) y haloalquinilo  $C_2-C_6$ ;

$R^3$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_6$ )-carbonilo y  $-S(O)_p$ -alquilo( $C_1-C_6$ );

30  $R^4$  y  $R^5$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_6$ )-carbonilo y  $-S(O)_p$ -alquilo( $C_1-C_6$ );

G es hidrógeno o  $-C(O)-R^6$ ;

$R^6$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_1-C_6$ , alquinilo  $C_1-C_6$ , alquil( $C_1-C_6$ )-S-, alcoxi  $C_1-C_6$ ,  $-NR^7R^8$  y fenilo opcionalmente sustituido con uno o más  $R^9$ ;

35  $R^7$  y  $R^8$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_6$ );

en donde  $R^7$  y  $R^8$  pueden formar juntos un anillo de morfolinilo;

$R^9$  se selecciona del grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$ ;

$n = 0, 1, 2, 3$  o  $4$ ; y

p = 0, 1 o 2.

Halógeno (o halo) abarca flúor, cloro, bromo o yodo. Lo mismo se aplica de forma correspondiente a halógeno en el contexto de otras definiciones, tales como haloalquilo o halofenilo.

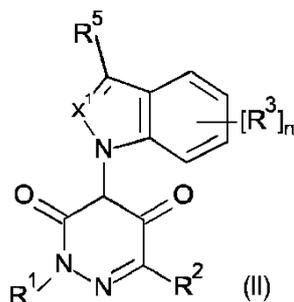
- 5 Grupos haloalquilo que tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono son, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo, heptafluoro-*n*-propilo y perfluoro-*n*-hexilo.
- 10 Los grupos alcoxi tienen preferiblemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. El alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi o *terc*-butoxi o un isómero de pentiloxi o hexiloxi, preferiblemente metoxi y etoxi. Se debe apreciar que también pueden estar presentes dos sustituyentes alcoxi en el mismo átomo de carbono.
- 15 Haloalcoxi es, por ejemplo, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2,2-difluoroetoxi o 2,2,2-tricloroetoxi, preferiblemente difluorometoxi, 2-cloroetoxi o trifluorometoxi.

20 Alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-S- (alquiltio) es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, *n*-butiltio, isobutiltio, *sec*-butiltio o *terc*-butiltio, preferiblemente metiltio o etiltio.

Alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-S(O)- (alquilsulfinilo) es, por ejemplo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, propilsulfinilo, isopropilsulfinilo, *n*-butilsulfinilo, isobutilsulfinilo, *sec*-butilsulfinilo o *terc*-butilsulfinilo, preferiblemente metilsulfinilo o etilsulfinilo.

25 Alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-S(O)<sub>2</sub>- (alquilsulfonilo) es, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, isopropilsulfonilo, *n*-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, *sec*-butilsulfonilo o *terc*-butilsulfonilo, preferiblemente metilsulfonilo o etilsulfonilo.

En una realización preferida de la presente invención, es un compuesto de Fórmula II (Fórmula I en la que G es hidrógeno).



30 En otra realización preferida de la presente invención, R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y haloalquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

35 Se prefiere particularmente que R<sup>2</sup> se seleccione del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, ciclopropilo y metoximetilo, lo más preferiblemente metilo.

40 En otra realización de la presente invención, R<sup>2</sup> es hidrógeno.

En otra realización de la invención, n = 0.

En otra realización de la invención, R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y *n*-propilo.

45 En otra realización de la presente invención, X<sup>1</sup> es N.

En otra realización de la presente invención, X<sup>1</sup> es CR<sup>4</sup>. Se prefiere especialmente que R<sup>4</sup> sea halógeno (lo más preferiblemente cloro) y/o R<sup>5</sup> sea halógeno (lo más preferiblemente cloro).

50 Los compuestos de Fórmula I pueden contener centros asimétricos y pueden estar presentes como un solo enantiómero, pares de enantiómeros en cualquier proporción o, cuando estén presentes más de un centro asimétrico, pueden contener diastereoisómeros en todas las relaciones posibles. Típicamente, uno de los enantiómeros tiene una actividad biológica mejorada en comparación con las otras posibilidades.

De forma similar, cuando haya alquenos disustituídos, estos pueden estar presentes en forma E o Z o como mezclas de ambos en cualquier proporción.

- 5 Por otra parte, los compuestos de Fórmula I pueden estar en equilibrio con formas tautómeras alternativas. Se debe apreciar que todas las formas tautómeras (tautómero simple o mezclas de los mismos), mezclas racémicas e isómeros simples se incluyen dentro del alcance de la presente invención.

10 La presente invención también incluye sales agrónomamente aceptables que los compuestos de Fórmula I pueden formar con aminas (por ejemplo amoniaco, dimetilamina y trietilamina), bases de metales alcalinos y metales alcalinotérreos o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos, óxidos, alcóxidos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, se debe poner énfasis en los hidróxidos, alcóxidos, óxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente los de sodio, magnesio y calcio. También se puede usar la sal de trimetilsulfonio correspondiente.

15 Los compuestos de Fórmula (I) según la invención se pueden usar como herbicidas por sí mismos, pero generalmente se formulan como composiciones herbicidas usando adyuvantes de formulación, tales como vehículos y agentes tensioactivos (SFA, por sus siglas en inglés). Así, la presente invención proporciona además una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida según una cualquiera de las reivindicaciones previas y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable. La composición puede estar en la forma de concentrados que se diluyen antes del uso, aunque también se pueden elaborar composiciones listas para usar. La dilución final se realiza habitualmente con agua, pero se puede realizar en vez de con, o además de con, agua con, por ejemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

20 Las composiciones herbicidas comprenden generalmente de 0,1 a 99% en peso, especialmente de 0,1 a 95% en peso, de compuestos de Fórmula I y de 1 a 99,9% en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferiblemente de 0 a 25% en peso de una sustancia tensioactiva.

25 Las composiciones se pueden elegir de un número de tipos de formulación, muchos de los cuales se conocen de the Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5ª Edición, 1999. Estos incluyen polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles con aceite (OL), líquidos de volumen ultrabajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados para suspensiones (SC), aerosoles, suspensiones de cápsulas (CS) y formulaciones para el tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cualquier caso dependerá del propósito particular previsto y las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de Fórmula (I).

30 Los polvos espolvoreables (DP) se pueden preparar al mezclar un compuesto de Fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofillita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kiéselgur, creta, tierra diatomácea, fosfatos cálcicos, carbonatos cálcicos y magnésicos, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y triturar mecánicamente la mezcla hasta un polvo fino.

35 Los polvos solubles (SP) se pueden preparar al mezclar un compuesto de Fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato sódico, carbonato sódico o sulfato magnésico) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersibilidad/solubilidad en agua. A continuación, la mezcla se tritura hasta un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

40 Los polvos humectables (WP) se pueden preparar al mezclar un compuesto de Fórmula (I) con uno o más diluyentes o vehículos sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. A continuación, la mezcla se tritura hasta un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

45 Los gránulos (GR) se pueden formar bien al granular una mezcla de un compuesto de Fórmula (I) y uno o más diluyentes o vehículos sólidos en polvo, bien a partir de gránulos vírgenes preformados al absorber un compuesto de Fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedras pómez, arcillas atapulgíticas, tierra de Fuller, kiéselgur, tierras diatomáceas o mazorcas de maíz trituradas) o bien al adsorber un compuesto de Fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) sobre un material nuclear duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secar si es necesario. Agentes que se usan comúnmente para ayudar a la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes petrolíferos alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes adherentes (tales como poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir en los gránulos uno o más aditivos diferentes (por ejemplo un agente emulsionante, un agente humectante o un agente dispersante).

Los concentrados dispersables (DC) se pueden preparar al disolver un compuesto de Fórmula (I) en agua o un disolvente orgánico, tal como una cetona, un alcohol o un éter glicólico. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un depósito de pulverización).

Los concentrados emulsionables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar al disolver un compuesto de Fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para el uso en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfúrico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácido graso C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) e hidrocarburos clorados. Un producto de EC se puede emulsionar espontáneamente al añadirlo a agua, para producir una emulsión con una estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización a través de un equipo apropiado.

La preparación de una EW implica obtener un compuesto de Fórmula (I) bien como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o bien en solución (al disolver en un disolvente apropiado) y a continuación emulsionar el líquido o la solución resultante en agua que contiene uno o más SFA, bajo alta cizalladura, para producir una emulsión. Disolventes adecuados para el uso en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos apropiados que tienen una baja solubilidad en agua.

Las microemulsiones (ME) se pueden preparar al mezclar agua con una combinación de uno o más disolventes con uno o más SFA, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de Fórmula (I) está presente inicialmente bien en el agua o bien en la combinación de disolvente/SFA. Disolventes adecuados para el uso en ME incluyen los descritos anteriormente en la presente para el uso en los EC o en las EW. Una ME puede ser un sistema bien de aceite en agua o bien de agua en aceite (qué sistema esté presente puede estar determinado por las medidas de conductividad) y puede ser adecuado para mezclar plaguicidas hidrosolubles y liposolubles en la misma formulación. Una ME es adecuada para la dilución en agua, bien permaneciendo como una microemulsión o bien formando una emulsión de aceite en agua convencional.

Los concentrados para suspensiones (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de Fórmula (I). Los SC se pueden preparar al moler en molino de bolas o cuentas el compuesto de Fórmula (I) sólido en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que se sedimentan las partículas. Alternativamente, un compuesto de Fórmula (I) se puede moler en seco y añadir a agua, que contiene los agentes descritos anteriormente en la presente, para producir el producto final deseado.

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de Fórmula (I) y un propelente adecuado (por ejemplo *n*-butano). Un compuesto de Fórmula (I) también se puede disolver o dispersar en un medio adecuado (por ejemplo agua o un líquido miscible con agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para el uso en bombas de pulverización accionadas a mano no presurizadas.

Las suspensiones de cápsulas (CS) se puede preparar de un modo similar a la preparación de formulaciones de EW pero con una fase de polimerización adicional de modo que se obtenga una dispersión acuosa de gotículas de aceite, en la que cada gotícula de aceite está encapsulada por una envuelta polimérica y contiene un compuesto de Fórmula (I) y, opcionalmente, un vehículo o diluyente para el mismo. La envuelta polimérica se puede producir bien mediante una reacción de policondensación interfacial o bien mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto de Fórmula (I) y se pueden usar para el tratamiento de semillas. Un compuesto de Fórmula (I) también se puede formular en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación controlada lenta del compuesto.

La composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el comportamiento biológico de la composición, por ejemplo al mejorar la humectación, la retención o la distribución sobre superficies; la resistencia a la lluvia sobre superficies tratadas; o la captación o la movilidad de un compuesto de Fórmula (I). Tales aditivos incluyen agentes tensioactivos (SFA), aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como aceite de soja y de colza), y combinaciones de estos con otros adyuvantes biomejoradores (ingredientes que pueden ayudar a o modificar la acción de un compuesto de Fórmula (I)).

Los agentes humectantes, los agentes dispersantes y los agentes emulsionantes pueden ser SFA del tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

SFA adecuados del tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolinas y sales de amina.

5 SFA aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo laurilsulfato sódico), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo dodecibencenosulfonato sódico, dodecibencenosulfonato cálcico, butilnaftalenosulfonato y mezclas de di-*isopropil-* y tri-*isopropil-naftalenosulfonatos* sódicos), éter-sulfatos, alcohol-éter-sulfatos (por ejemplo lauret-3-sulfato sódico), éter-carboxilatos (por ejemplo lauret-3-carboxilato sódico), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico o ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, parafin- u olefinsulfonatos, tauratos y lignosulfonatos.

SFA adecuados del tipo anfótero incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

15 SFA adecuados del tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; copolímeros de bloques (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno);  
20 alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos); óxidos de amina (por ejemplo óxido de laurildimetilamina); y lecitinas.

Agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa sódica) y arcillas de hinchamiento (tales como bentonita o atapulgita).

25 La composición de la presente puede comprender además al menos un plaguicida adicional. Por ejemplo, los compuestos según la invención también se pueden usar en combinación con otros herbicidas o reguladores del crecimiento de plantas. En una realización preferida, el plaguicida adicional es un herbicida y/o un protector frente a herbicidas. Ejemplos de tales mezclas son (en las que 'I' representa un compuesto de Fórmula I). I + acetocloro, I + acifluorfen, I + acifluorfen sódico, I + acionifén, I + acroleína, I + alacloro, I + aloxidim, I + ametrín, I + amicarbazona, I + amidosulfurón, I + aminopiridid, I + amitrol, I + anilofos, I + asulam, I + atrazina, I + azafenidín, I + azimsulfurón, I + BCPC, I + beflubutamid, I + benazolin, I + bencarbazona, I + benfluralin, I + benfuresato, I + bensulfurón, I + bensulfurón-metilo, I + bensulida, I + bentazona, I + benzfendizona, I + benzobiciclón, I + benzofenap, I + biciclopirona, I + bifenox, I + bilanafos, I + bispiribac, I + bispiribac sódico, I + bórax, I + bromacilo, I + bromobutida, I + bromoxinilo, I + butacloro, I + butamifos, I + butralin, I + butroxidim, I + butilato, I + ácido cacodílico, I + clorato cálcico, I + cafenstrol, I + carbetamida, I + carfentrazona, I + carfentrazona-etilo, I + clorflurenol, I + clorflurenol-metilo, I + cloridazón, I + clorimurón, I + clorimurón-etilo, I + ácido cloroacético, I + clorotolurón, I + clorprofam, I + clorsulfurón, I + clortal, I + clortal-dimetilo, I + cinidón-etilo, I + cinmetilín, I + cinosulfurón, I + cisanilida, I + cletodim, I + clodinafop, I + clodinafop-propargilo, I + clomazona, I + clomeprop, I + clopiralid, I + cloransulam, I + cloransulam-metilo, I + cianazina, I + cicloato, I + ciclosulfamurón, I + cicloxidim, I + cihalofop, I + cihalofop-butilo, I + 2,4-D, I + daimurón, I + dalapón, I + dazomet, I + 2,4-DB, I + I + desmedifam, I + dicamba, I + diclobenilo, I + diclorprop, I + diclorprop-P, I + diclofop, I + diclofop-metilo, I + diclosulam, I + difenzocuat, I + metilsulfato de difenzocuat, I + diflufenzopir, I + dimefurón, I + dimepiperato, I + dimetametrín, I + dimetenamid, I + dimetenamid-P, I + dimetipín, I + ácido dimetilarsínico, I + dinitramina, I + dinoterb, I + difenamid, I + dipropetrín, I + dicuat, I + dibromuro de dicuat, I + ditiopir, I + diurón, I + endotal, I + EPTC, I + esprocarb, I + etalfuralin, I + etametsulfurón, I + etametsulfurón-metilo, I + etefón, I + etofumesato, I + etoxifen, I + etoxisulfurón, I + etobenzanid, I + fenoxaprop-P, I + fenoxaprop-P-etilo, I + fentrazamida, I + sulfato ferroso, I + flamprop-M, I + flazasulfurón, I + florasulam, I + fluazifop, I + fluazifop-butilo, I + fluazifop-P, I + fluazifop-P-butilo, I + fluazolato, I + flucarbazona, I + flucarbazona sódica, I + flucetosulfurón, I + flucloalrin, I + flufenacet, I + flufenpir, I + flufenpir-etilo, I + flumetralin, I + flumetsulam, I + flumiclorac, I + flumiclorac-pentilo, I + flumioxazin, I + flumipropín, I + fluometurón, I + fluoroglicofén, I + fluoroglicofén-etilo, I + fluoxaprop, I + flupoxam, I + flupropacilo, I + flupropanato, I + flupirsulfurón, I + flupirsulfurón-metilo sódico, I + flurenol, I + fluridona, I + flurocloridona, I + fluroxipir, I + flurtamona, I + flutiacet, I + flutiacet-metilo, I + fomesafén, I + foramsulfurón, I + fosamina, I + glufosinato, I + glufosinato amónico, I + glifosato, I + halauxifén, I + halosulfurón, I + halosulfurón-metilo, I + haloxifop, I + haloxifop-P, I + hexazinona, I + imazametabenz, I + imazametabenz-metilo, I + imazamox, I + imazapic, I + imazapir, I + imazaquin, I + imazetapir, I + imazosulfurón, I + indanofán, I + indaziflam, I + yodometano, I + yodosulfurón, I + yodosulfurón-metil sódico, I + ioxinilo, I + isoproturón, I + isourón, I + isoxabén, I + isoxaclortol, I + isoxaflutol, I + isoxapirifop, I + karbutilato, I + lactofén, I + lenacilo, I + linurón, I + mecoprop, I + mecoprop-P, I + mefenacet, I + mefluidida, I + mesosulfurón, I + mesosulfurón-metilo, I + mesotriona, I + metam, I + metamifop, I + metamitrón, I + metazacloro, I + metabenztiaturón, I + metazol, I + ácido metilarsónico, I + metildimrón, I + isotiocianato de metilo, I + metolacloro, I + S-metolacloro, I + metosulam, I + metoxurón, I + metribuzín, I + metsulfurón, I + metsulfurón-metilo, I + molinato, I + monolinurón, I + naproanilida, I + napropamida, I + naptalam, I + neburón, I + nicosulfurón, I + glifosato de n-metilo, I + ácido nonanoico, I + norflurazón, I + ácido oleico (ácidos grasos), I + orbencarb, I + ortosulfamurón, I + orizalín, I + oxadiargilo, I + oxadiazón, I + oxasulfurón, I + oxazicloromefona, I + oxifluorfen, I + paracuat, I + dicloruro de paracuat, I + pebulato, I + pendimetilín, I + penoxsulam, I + pentaclorofenol, I + pentanocloro, I + pentoxazona, I + petoxamid, I + fenmedifam, I + picloram, I + picolinafén, I + pinoxadén, I + piperofos, I + pretilacloro, I + primisulfurón, I +

5 primisulfurón-metilo, I + prodiamina, I + profoxidim, I + prohexadiona cálcica, I + prometón, I + prometrín, I + propacloro, I + propanilo, I + propaquizafop, I + propazina, I + profam, I + propisocloro, I + propoxicarbazona, I + propoxicarbazona sódica, I + propizamida, I + prosulfocarb, I + prosulfurón, I + piraclonilo, I + piraflufén, I + piraflufén-etilo, I + pirasulfotol, I + pirazolato, I + pirazosulfurón, I + pirazosulfurón-etilo, I + pirazoxifén, I + piribenzoxim, I + piributicarb, I + piridafol, I + piridato, I + piriftalid, I + piriminobac, I + piriminobac-metilo, I + pirimisulfán, I + piritiobac, I + piritiobac sódico, I + piroxasulfona, I + piroxsulam, I + quinclorac, I + quinmerac, I + quinoclamina, I + quizalofop, I + quizalofop-P, I + rimsulfurón, I + saflufenacilo, I + setoxidim, I + sidurón, I + simazina, I + simetrín, I + clorato sódico, I + sulcotriona, I + sulfentrazona, I + sulfometurón, I + sulfometurón-metilo, I + sulfosato, I + sulfosulfurón, I + ácido sulfúrico, I + tebutiurón, I + tefuriltriona, I + tembotriona, I + tepraloxidim, I + terbacilo, I + terbumetón, I + terbutilazina, I + terbutrín, I + tenicloro, I + tiazopir, I + tifensulfurón, I + tiencarbazona, I + tifensulfurón-metilo, I + tiobencarb, I + topamezona, I + tralkoxidim, I + trialato, I + triasulfurón, I + triaziflam, I + tribenurón, I + tribenurón-metilo, I + triclopir, I + trietazina, I + trifloxisulfurón, I + trifloxisulfurón sódico, I + trifluralín, I + triflusulfurón, I + triflusulfurón-metilo, I + trihidroxitriazina, I + trinexapac-etilo, I + tritosulfurón, I + éster etílico de ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridilo]acético (CAS RN 353292-31-6). Los compuestos de la presente invención también se pueden combinar con los compuestos herbicidas divulgados en los documentos WO06/024820 y/o WO07/096576.

20 Los socios de mezcladura del compuesto de Fórmula I también pueden estar en la forma de ésteres o sales, según se menciona, p. ej., en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, British Crop Protection Council, 2006.

El compuesto de Fórmula I también se puede usar en mezclas con otros productos agroquímicos tales como fungicidas, nematocidas o insecticidas, ejemplos de los cuales se dan en The Pesticide Manual.

25 La relación de mezcladura del compuesto de Fórmula I al socio de mezcladura es preferiblemente de 1:100 a 1000:1.

Las mezclas se pueden usar ventajosamente en las susodichas formulaciones (en cuyo caso "ingrediente activo" se refiere a la mezcla respectiva de compuesto de Fórmula I con el socio de mezcladura).

30 Los compuestos de Fórmula I según la invención también se pueden usar en combinación con uno o más protectores. Asimismo, las mezclas de un compuesto de Fórmula I según la invención con uno o más herbicidas adicionales también se pueden usar en combinación con uno o más protectores. Los protectores pueden ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida (CAS RN 221667-31-8), diclormid, fenclorazol-etilo, fenclorim, fluxofenim, furilazol y el correspondiente isómero R, isoxadifén-etilo, mefenpir-dietilo, oxabetrinilo, N-isopropil-4-(2-metoxi-benzoil-sulfamilo)-benzamida (CAS RN 221668-34-4). Otras posibilidades incluyen compuestos protectores divulgados, por ejemplo, en el documento EP0365484, p. ej. N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida. Se prefieren particularmente mezclas de un compuesto de Fórmula I con ciprosulfamida, isoxadifén-etilo, cloquintocet-mexilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

40 Los protectores del compuesto de Fórmula I también pueden estar en la forma de ésteres o sales, según se menciona, p. ej., en The Pesticide Manual, 14ª Edición (BCPC), 2006. La referencia a cloquintocet-mexilo también se aplica a una sal de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio del mismo según se divulga en el documento WO 02/34048, y la referencia a fenclorazol-etilo también se aplica al fenclorazol, etc.

Preferiblemente, la relación de mezcladura del compuesto de Fórmula I al protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

50 Las mezclas se pueden usar ventajosamente en las susodichas formulaciones (en cuyo caso, "ingrediente activo" se refiere a la mezcla respectiva del compuesto de Fórmula I con el protector).

55 La presente invención también proporciona adicionalmente un método para combatir selectivamente las malas hierbas en un emplazamiento que comprende plantas de cultivo y malas hierbas, en donde el método comprende la aplicación al emplazamiento de una cantidad que combate malas hierbas de una composición según la presente invención. 'Combatir' significa matar, reducir o retardar el crecimiento o prevenir o reducir la germinación. Generalmente, las plantas que se van a combatir son plantas no deseadas (malas hierbas). 'Emplazamiento' significa la superficie en la que las plantas están creciendo o crecerán.

60 Las dosis de aplicación de los compuestos de Fórmula I pueden variar dentro de amplios límites y dependerán de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (antes o después del brote; revestimiento de semillas; aplicación a la hilera de siembra; aplicación sin labranza, etc.), la planta de cultivo, la mala hierba o las malas hierbas que se van a combatir, las condiciones climáticas predominantes y otros factores gobernados por el método de aplicación, el momento de la aplicación y el cultivo elegido. Los compuestos de Fórmula I según la invención se aplican generalmente en una dosis de 10 a 2.000 g/ha, especialmente de 50 a 1.000 g/ha.

La aplicación se realiza generalmente al pulverizar la composición, típicamente mediante un pulverizador montado en un tractor para superficies grandes, pero también se pueden usar otros métodos tales como espolvoreo (para los polvos), goteo o remojo.

5 Plantas útiles en las que se puede usar la composición según la invención incluyen cultivos tales como cereales, por ejemplo cebada y trigo, algodón, colza, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar y césped.

Las plantas de cultivo también pueden incluir árboles, tales como árboles frutales, palmeras, cocoteros u otros. También se incluyen enredaderas como vides, arbustos frutales, plantas frutales y hortalizas.

10 Se entiende que los cultivos también incluyen los cultivos que se han hecho tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej. inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) mediante métodos convencionales de selección o mediante manipulación genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha hecho tolerante a imidazolinonas, p. ej. imazamox, mediante métodos convencionales de selección es la colza estival Clearfield® (Canola). Ejemplos de cultivos que se han hecho tolerantes a herbicidas mediante métodos de manipulación genética incluyen, p. ej., variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales RoundupReady® y Libertilink®. En un aspecto particularmente preferido, la planta de cultivo se ha manipulado para sobreexpresar homogentisato solanesiltransferasa según se muestra, por ejemplo, en el documento WO2010/029311.

20 También se deben entender que los cultivos incluyen los que se han hecho resistentes a insectos dañinos mediante métodos de manipulación genética, por ejemplo maíz Bt (resistente al barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo de las cápsulas del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de la patata). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina de Bt es una proteína que es formada naturalmente por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas, se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Las plantas de cultivo o el material de semilla de las mismas pueden ser tanto resistentes a herbicidas como, al mismo tiempo, resistentes a ser comidas por insectos (episodios transgénicos "superpuestos"). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad para expresar una proteína Cry3 insecticida mientras que al mismo tiempo son tolerantes a glifosato.

35 También se deben entender que los cultivos incluyen los que se obtienen mediante métodos convencionales de selección o manipulación genética y contienen los llamados rasgos de rendimiento (p. ej. estabilidad al almacenamiento mejorada, valor nutricional superior y sabor mejorado).

Otras plantas útiles incluyen césped, por ejemplo en campos de golf, prados, parques y cunetas, o desarrollado comercialmente para césped en rollos, y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

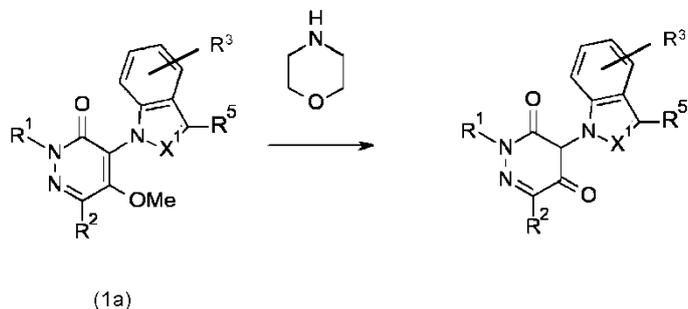
40 Las composiciones se pueden usar para combatir plantas no deseadas (colectivamente, 'malas hierbas'). Las malas hierbas que se van a combatir pueden ser tanto especies monocotiledóneas, por ejemplo Agrostis, Alopecurus, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Cyperus, Digitaria, Echinocloa, Eleusine, Lolium, Monochoria, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria y Sorghum, como especies dicotiledóneas, por ejemplo Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Chenopodium, Chrysanthemum, Conyza, Galium, Ipomoea, Nasturtium, Sida, Sinapis, Solanum, Stellaria, Veronica, Viola y Xanthium. Las malas hierbas también pueden incluir plantas que se pueden considerar plantas de cultivo pero que están creciendo fuera de una superficie de cultivo ('plantas asilvestradas'), o que crecen de semillas abandonadas de una plantación previa de un cultivo diferente ('plantas voluntarias'). Tales plantas voluntarias o plantas asilvestradas pueden ser tolerantes a ciertos otros herbicidas.

50 Los compuestos de la presente invención se pueden preparar según el siguiente esquema o esquemas.

Ciertos compuestos de la presente invención se pueden preparar a partir de compuestos de Fórmula (1a), al calentar con morfina (Nagashima, Hiroumu y cols. Heterocycles, 26(1), 1-4; 1987) según se muestra en el Esquema de reacción 1.

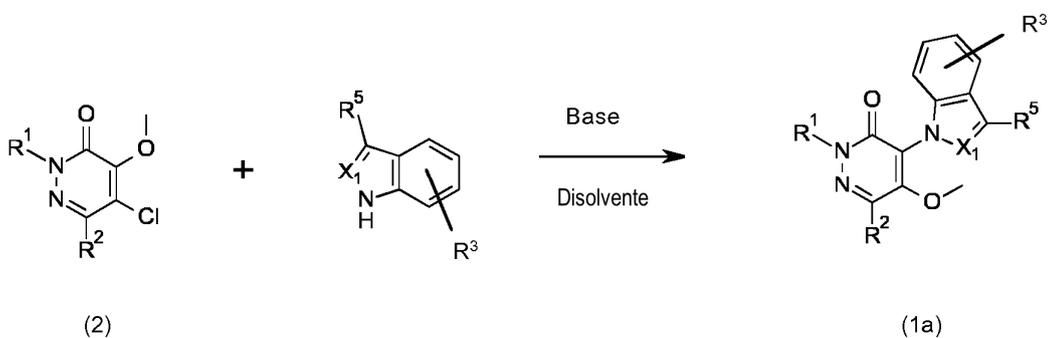
55

Esquema de reacción 1



Los compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar a partir de compuestos de Fórmula (2) según se muestra en el Esquema de reacción 2.

5 Esquema de reacción 2



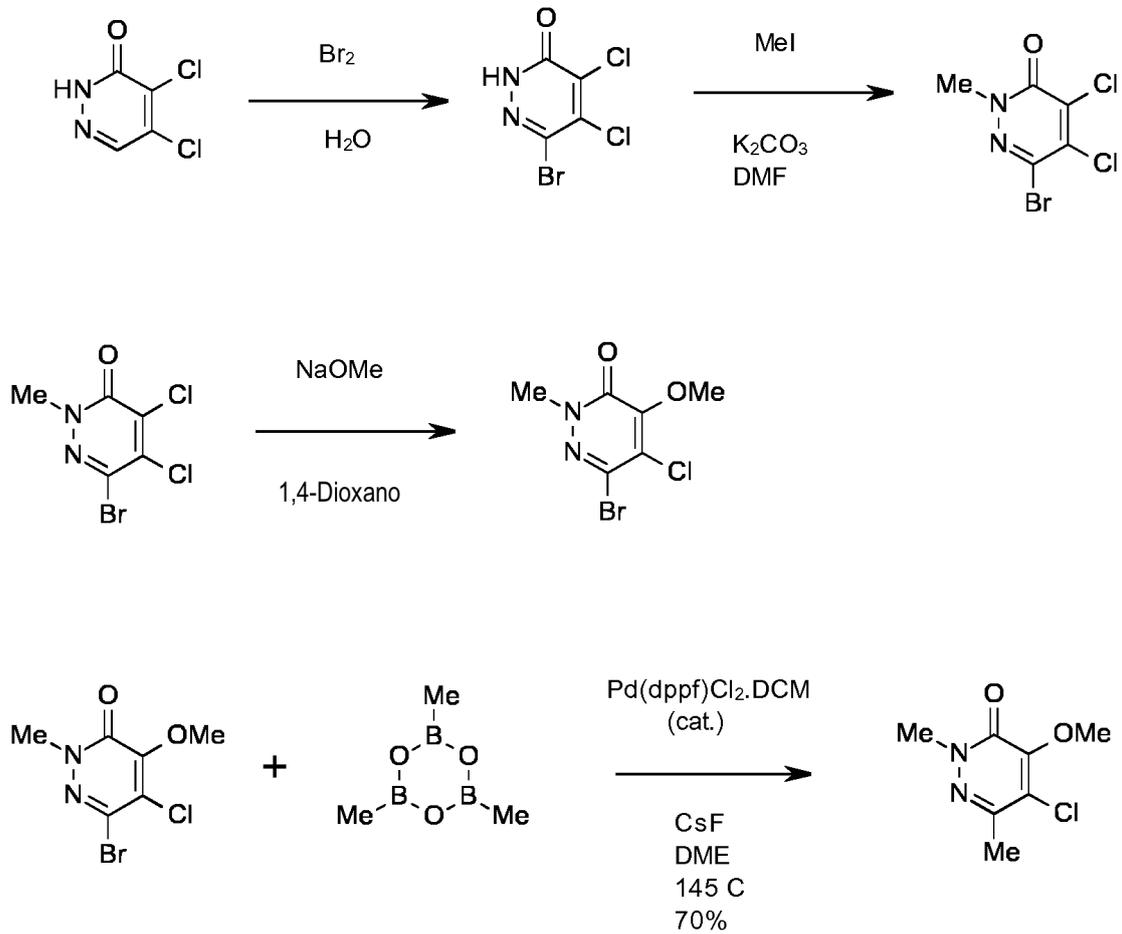
Los compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar al hacer reaccionar piridacilonas (2) con la unidad estructural heteroaromática bicíclica condensada, en presencia de una base fuerte tal como NaH o NaHMDS. Disolventes adecuados son THF o DMF.

10 El compuesto (2) en el que  $R^1 = \text{Me}$  y  $R^2 = \text{H}$  se puede preparar mediante la reacción de 4,5-dicloro-2-metil-3(2H)-piridacilonona disponible comercialmente con NaOMe en 1,4-dioxano, según Tetrahedron 2001, 57, 1323-1330.

El compuesto (2) en el que  $R^1 = \text{Me}$  y  $R^2 = \text{Me}$  se puede preparar según se muestra en el Esquema de reacción 3.

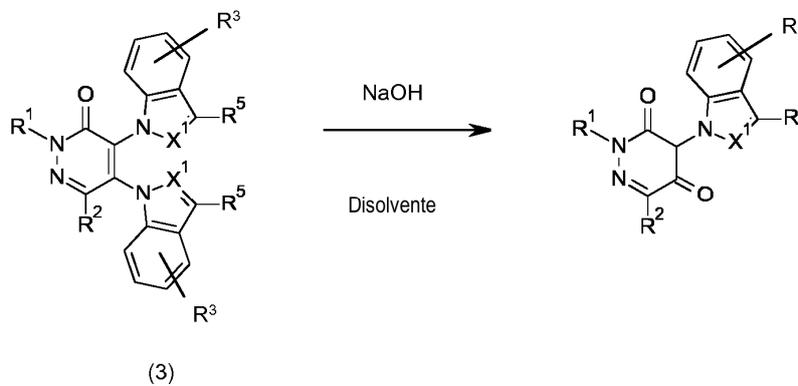
15

Esquema de reacción 3



Alternativamente, ciertos compuestos de la presente invención se pueden preparar según el Esquema de reacción 4.

Esquema de reacción 4

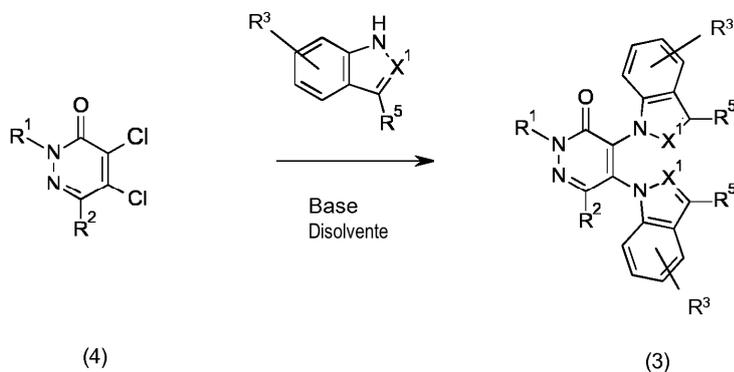


5

Los compuestos de la presente invención se pueden preparar a partir de compuestos de Fórmula (3) al calentar con  $\text{NaOH}$  acuoso concentrado en un disolvente adecuado.

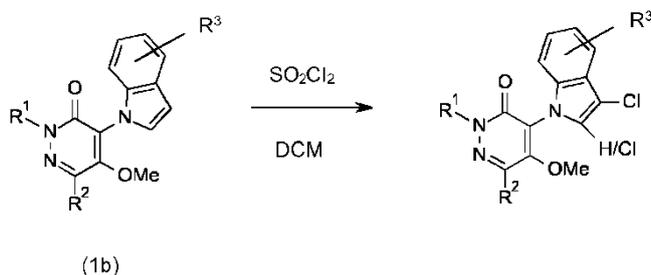
10 Los compuestos de Fórmula (3) se pueden preparar según se muestra en el Esquema de reacción 5.

Esquema de reacción 5



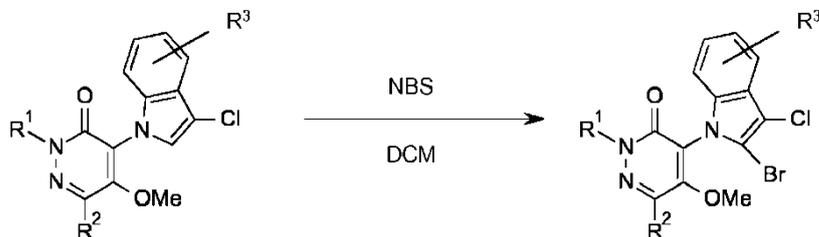
- 5 Los compuestos de Fórmula (3) se pueden preparar al hacer reaccionar los compuestos (4) con 2 o más equivalentes de la unidad estructural heteroaromática bicíclica condensada, en presencia de una base fuerte y un disolvente adecuado. Ejemplos de bases adecuadas son NaH, NaHMDS y Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ejemplos de disolventes adecuados son THF y DMF. Un ejemplo de los compuestos (4) es la 4,5-dicloro-2-metil-3(2H)-piridacina disponible comercialmente.
- 10 Una variación usada para acceder a ciertos compuestos de la presente invención implica la mono- o bis-cloración de los Compuestos (1b) según se muestra en el Esquema de reacción 6.

Esquema de reacción 6



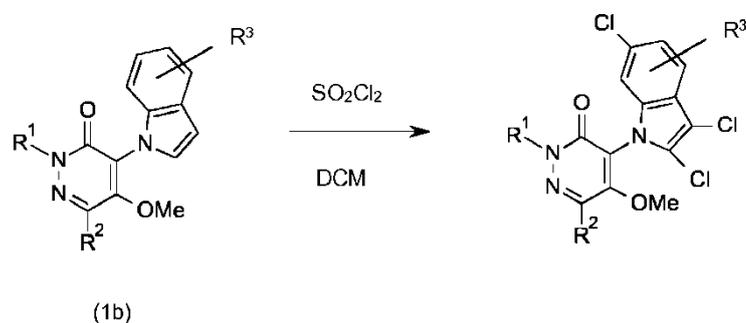
- 15 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la monobromación de compuestos monoclorados según se muestra en el Esquema de reacción 7.

Esquema de reacción 7



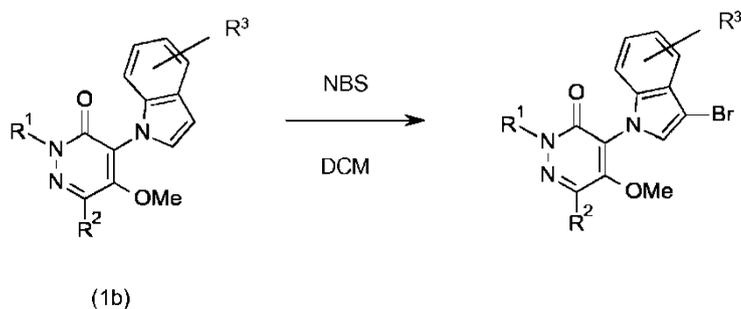
- 20 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la triclорación de compuestos (1b) según se muestra en el Esquema de reacción 8.

## Esquema de reacción 8



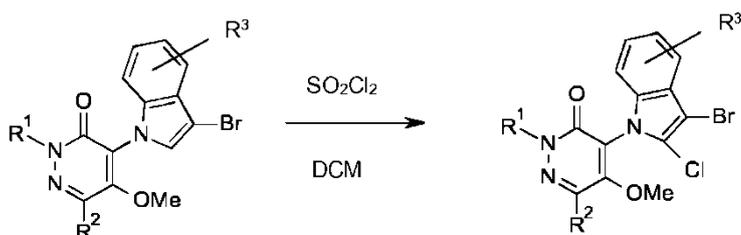
Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la monobromación de compuestos (1b) según se muestra en el Esquema de reacción 9.

## 5 Esquema de reacción 9



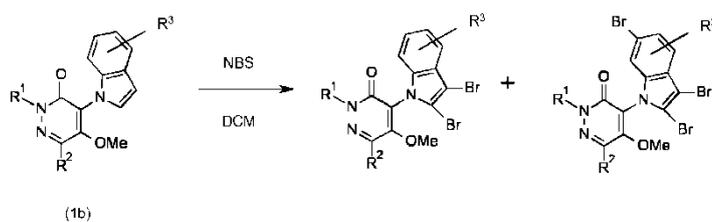
Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la monocloración de compuestos monobromados según se muestra en el Esquema de reacción 10.

## Esquema de reacción 10



Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la bis- y tri-bromación de compuestos (1b) según se muestra en el Esquema de reacción 11.

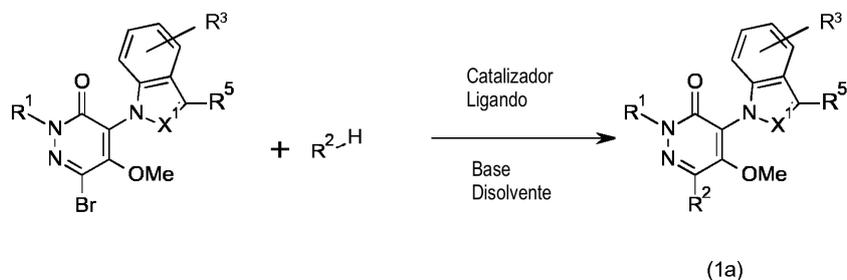
## Esquema de reacción 11



Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de bromuro con un socio de acoplamiento adecuado usando un catalizador/ligando adecuado, una base y un disolvente según se muestra en el Esquema de reacción 12. Ejemplos de catalizador/ligandos adecuados son Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/XantPhos, [Pd(allyl)Cl]<sub>2</sub>/RockPhos o el precatalizador tBuXPhos. Ejemplos de bases adecuadas son DIPEA, LiHMDS o Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ejemplos de disolventes adecuados son 1,4-dioxano, THF, DMF o tolueno.

5

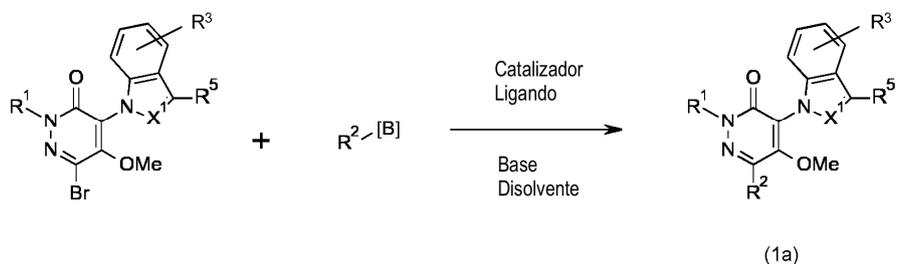
Esquema de reacción 12



Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de bromuro con un socio de acoplamiento de organoboro adecuado usando un catalizador/ligando adecuado, una base y un disolvente según se muestra en el Esquema de reacción 13. Ejemplos de socios de acoplamiento de organoboro adecuados son ácidos borónicos, ésteres borónicos y sales de trifluoroborato potásico. Ejemplos de catalizador/ligandos adecuados son Pd(OAc)<sub>2</sub>/RuPhos o Pd-dppf. Un ejemplo de una base adecuada es CsF. Ejemplos de disolventes adecuados son 1,4-dioxano, agua o DME.

10

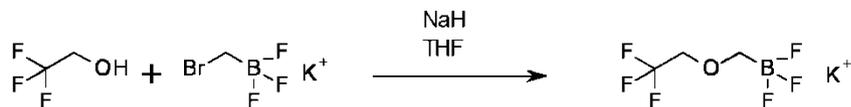
Esquema de reacción 13



15

Las sales de trifluoroborato potásico adecuadas están disponibles comercialmente o se pueden preparar mediante la reacción de trifluoroetanol con (bromometil)trifluoroborato potásico, ambos disponibles comercialmente, según se muestra en el Esquema de reacción 14.

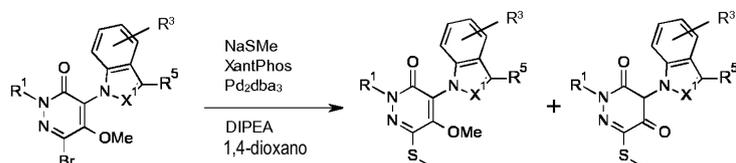
Esquema de reacción 14



20

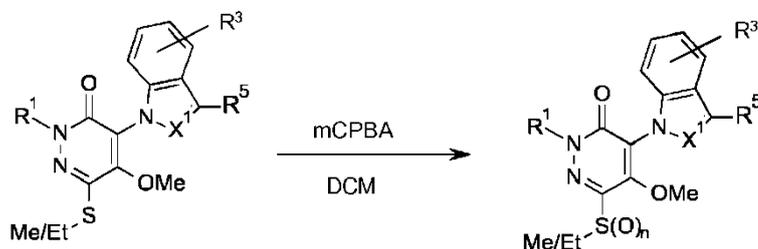
Ciertos compuestos de metilsulfuro se pueden preparar mediante el acoplamiento cruzado de NaSMe con un compuesto de bromuro según se muestra en el Esquema de reacción 15.

Esquema de reacción 15



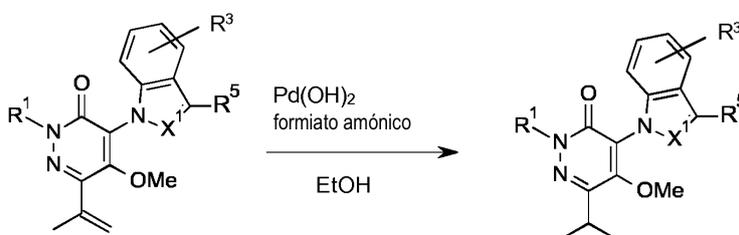
Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante oxidación de azufre según se muestra en el Esquema de reacción 16, (n = 1 o 2).

Esquema de reacción 16



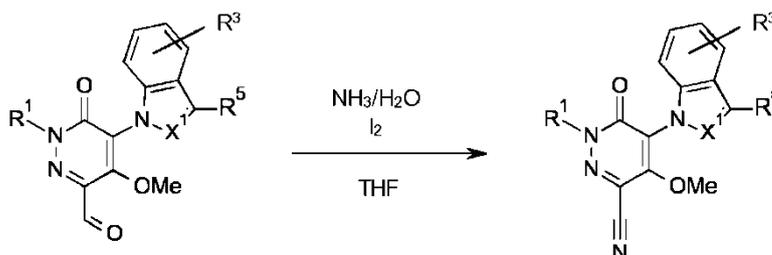
5 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la reducción de un compuesto de *iso*-propenilo según se muestra en el Esquema de reacción 17.

Esquema de reacción 17



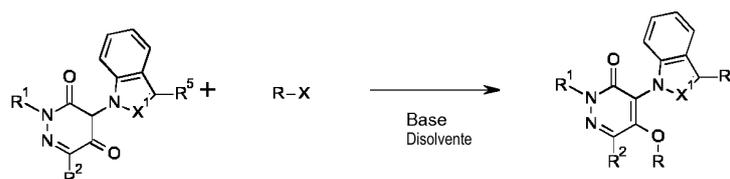
10 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante formación de nitrilo según se muestra en el Esquema de reacción 18. (La materia prima de aldehído requerida se prepara según el Esquema de reacción 21)

Esquema de reacción 18



15 Ciertos compuestos de la presente invención se pueden preparar según se muestra en el Esquema de reacción 19.

Esquema de reacción 19

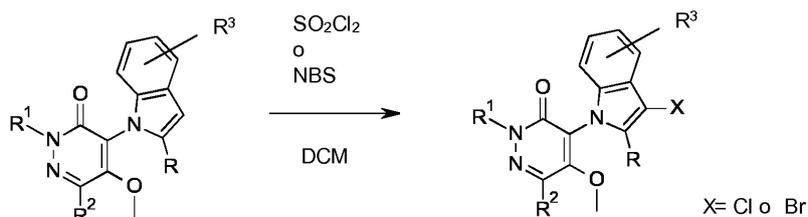


20 Con referencia al Esquema de reacción 19, ciertos compuestos de la presente invención se pueden preparar mediante una etapa de derivación de diona final. El sustrato de diona se hace reaccionar con 1 o más equivalentes de la especie electrófila R-X requerida, en presencia de  $NEt_3$  y un disolvente adecuado a una temperatura entre  $0^\circ C$  hasta reflujo. Ejemplos de disolventes adecuado son DCM y THF. Ejemplos de especies electrófilas R-X disponibles

comercialmente adecuadas son cloruros de acilo, cloroformatos, cloruros de sulfonilo, cloruros de aminocarbonilo, haluros de alquilo y S-clorotioformatos de alquilo.

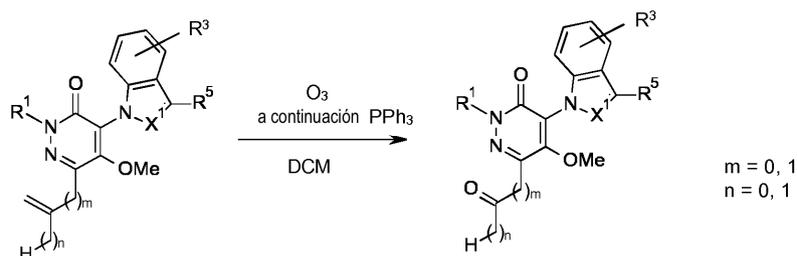
- 5 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la monoclорación o la monobromación de productos intermedios indólicos ya sustituidos en la posición 2 del indol, según se muestra en el Esquema de reacción 20.

Esquema de reacción 20



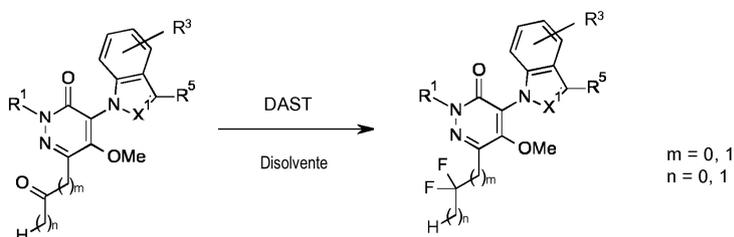
- 10 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la ozonólisis de alquenos, según se muestra en el Esquema de reacción 21.

Esquema de reacción 21



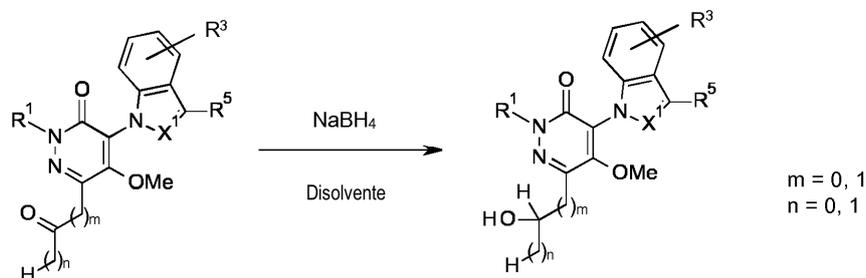
- 15 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la difluoración de compuestos carbonílicos, según se muestra en el Esquema de reacción 22. El compuesto carbonílico se hace reaccionar con 2 o más equivalentes de trifluoruro de dietilaminoazufre (DAST), en un disolvente adecuado, a de -78°C a 25°C. Ejemplos de disolventes adecuados son diclorometano y cloroformo. (La materia prima de compuesto carbonílico se prepara típicamente según el Esquema de reacción 21).

Esquema de reacción 22



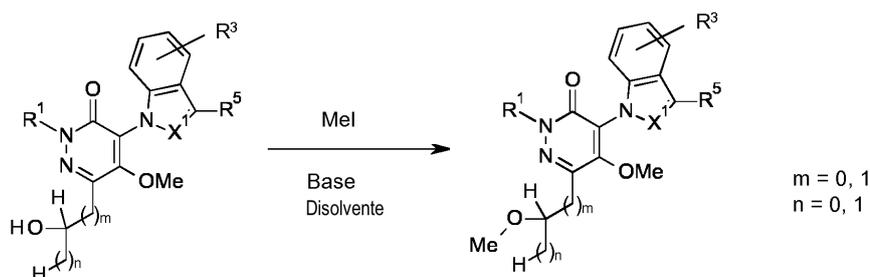
- 20 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la reducción de compuestos carbonílicos, según se muestra en el Esquema de reacción 23. El sustrato de compuesto carbonílico se hace reaccionar con 0,5 o más equivalentes de borohidruro sódico, en un disolvente adecuado, a de -78°C a 25°C. Ejemplos de disolventes adecuados son metanol y etanol.

## Esquema de reacción 23



- 5 Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la metilación de alcoholes, según se muestra en el Esquema de reacción 24. La materia prima alcohólica se hace reaccionar con 1 o más equivalentes de yodometano, en presencia de una base adecuada, en un disolvente adecuado, a de  $-78^{\circ}\text{C}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . Un ejemplo de una base adecuada es hidruro sódico. Ejemplos de disolventes adecuados son *N,N*-dimetilformamida y tetrahidrofurano. (El sustrato alcohólico se prepara típicamente según el Esquema de reacción 23)

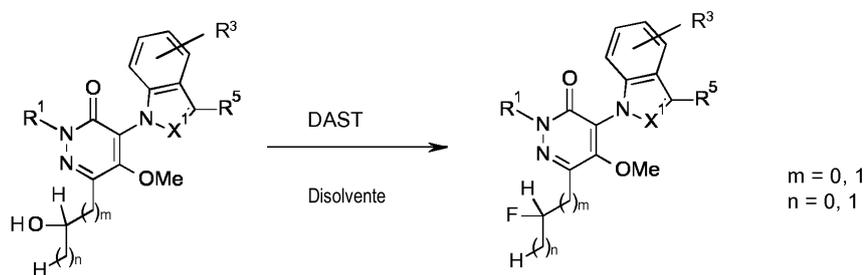
## Esquema de reacción 24



10

Ciertos compuestos de Fórmula (1a) se pueden preparar mediante la fluoración de alcoholes, según se muestra en el Esquema de reacción 25. La materia prima alcohólica se hace reaccionar con 1 o más equivalentes de fluoruro de dietilaminoazufre (DAST), en un disolvente adecuado, a de  $-78^{\circ}\text{C}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . Ejemplos de disolventes adecuados son diclorometano y cloroformo.

- 15 Esquema de reacción 25



## Ejemplos

Ejemplo 1. 4-(3-Cloro-indol-1-il)-2-metil-2H-piridacino-3,5-diona.

- 20 Una mezcla de 4-(3-cloro-indol-1-il)-5-metoxi-2-metil-2H-piridacino-3-ona (1,70 g, 5,87 mmol) y morfolina (8 ml) se calienta hasta  $140^{\circ}\text{C}$  bajo irradiación de microondas durante 10 min. La mezcla se deja enfriar y a continuación se evapora bajo presión reducida para retirar la mayoría de la morfolina. El residuo se remueve con AcOH glacial : DCM 1:1 v/v (100 ml) para dar un semisólido que fluye libremente. Las materias volátiles se retiran a vacío y el

sólido obtenido se suspende con agua. El sólido se recupera mediante filtración bajo presión reducida y se seca a 1 mbar y 60°C para dar el compuesto del epígrafe como un sólido beige, 1,54 g, 95% de rendimiento. <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 7.89 (1H, s), 7.57-7.50 (2H, m), 7.24-7.17 (2H, m), 7.12-7.06 (1H, m), 3.66 (3H, s)

- 5 (Ciertos otros compuestos de la presente invención también preparados según el Esquema de reacción 1 pueden requerir diversamente procedimientos de purificación modificados tales como el uso de cromatografía en columna sobre sílice, HPLC preparativa o cristalización).

#### 4-(3-Cloro-indol-1-il)-5-metoxi-2-metil-2H-piridacin-3-ona

- 10 Se suspende hidruro sódico (60% en masa en aceite mineral, 874 mg, 21,9 mmol) en DMF seca (10 ml) bajo N<sub>2</sub>. Con remoción, se añade una solución de 3-cloroindol (3,01 g, 19,9 mmol) en DMF (30 ml) a lo largo de 20 min. Durante la adición, se emplea enfriamiento por medio de un baño de agua a temperatura ambiente. Se observa desprendimiento de gas y la mezcla se remueve durante 30 min.

- 15 A continuación, la mezcla de reacción se diluye con DMF adicional (20 ml). Se añade una solución de 5-cloro-4-metoxi-2-metil-2H-piridacin-3-ona (3,47 g, 19,9 mmol) en DMF (30 ml) a lo largo de 5 min. A continuación, la mezcla se remueve durante 3 h más a temperatura ambiente antes de ser enfriada en un baño de hielo y desactivada con KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> acuoso saturado (100 ml). La mezcla se extrae en EtOAc (3 x 150 ml) y los extractos orgánicos combinados se secan sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporan a vacío para proporcionar un residuo en bruto que se purifica mediante cromatografía de desarrollo rápido (gel de sílice, eluyente a EtOAc al 0 - 100% en gradiente de isohexano). El compuesto del epígrafe se obtuvo como un sólido de color beige, 3,41 g, 59% de rendimiento. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.92 (1H, s), 7.62-7.67 (1H, m), 7.20-7.28 (3H, m), 6.96-7.01 (1H, m), 3.86 (3H, s), 3.85 (3H, s).
- 20

#### Ejemplo 2. 4-(3-cloroindazol-1-il)-2-metil-piridacino-3,5-diona.

- 25 Una mezcla de NaOH al 32%:agua 1:1 p/p (8 g totales) se añade a 4,5-bis(3-cloroindazol-1-il)-2-metil-piridacin-3-ona (768 mg, 1,87 mmol) en metanol (30 ml) y a continuación la mezcla se calienta a 80°C durante 20 minutos. La mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente y a continuación se concentra a vacío. Se añaden al residuo diclorometano (50 ml) y agua (50 ml) y la capa orgánica se retira. La capa acuosa se acidifica hasta pH 1 con HCl conc. y a continuación se extrae con diclorometano (40 ml x 2). Los extractos orgánicos combinados se hacen pasar a través de un cartucho separador de fases y se concentran a vacío para dar el compuesto del epígrafe como un sólido blanco (490 mg). <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 7.93 (1 H, s) 7.71 - 7.79 (1 H, m) 7.45 - 7.54 (1 H, m) 7.26 - 7.38 (2 H, m) 3.66 (3 H, s). Algunos otros productos de diona preparados análogamente se trituraron con acetato de etilo o éter.
- 30

#### 4,5-bis(3-cloroindazol-1-il)-2-metil-piridacin-3-ona.

- 35 Una mezcla de 4,5-dicloro-2-metil-piridacin-3-ona (551 mg, 3,08 mmol), 3-cloro-1H-indazol (1,17 g, 7,70 mmol) y carbonato de cesio (1,48 g, 7,70 mmol) en DMF (15 ml) se calienta hasta 110°C durante 1 h. La mezcla de reacción se enfría y a continuación se concentra a vacío. La mezcla de reacción se diluye con acetato de etilo (50 ml) y se lava con agua (50 ml) y salmuera (50 ml x 2). El extracto orgánico se seca sobre sulfato magnésico, se filtra y se concentra a vacío. El producto en bruto se purifica mediante cromatografía sobre sílice eluyendo con acetato de etilo al 0-95% en isohexano para dar el producto como un aceite naranja claro (940 mg). <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.36 (1 H, s) 7.45 - 7.62 (2 H, m) 7.34 (1 H, ddd) 7.08 - 7.20 (3 H, m) 7.04 (1 H, ddd) 6.68 (1 H, d) 3.97 (3 H, s).

- 40 Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 6 - dicloración.

#### 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona

- 45 Se añade cloruro de sulfurilo (116 µl, 1,43 mmol) a una solución removida de 4-indol-1-il-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona (175 mg, 0,650 mmol) en diclorometano (4 ml) a TA. La mezcla de reacción cambió a pardo claro. Después de remover durante 1 h, la reacción se enfría hasta 0°C y a continuación se añade gota a gota NaHCO<sub>3</sub> acuoso saturado (5 ml). El color cambió a amarillo claro y se remueve durante 10 min. A continuación, la mezcla se vertió en diclorometano (20 ml) y agua (20 ml) y las capas se separan. La capa acuosa se reextrajo con diclorometano (20 ml x 2) y las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y se concentraron bajo presión reducida sobre sílice. La cromatografía de desarrollo rápido (combiflash, EtOAc al 10% / isohexano sobre una columna GOLD) proporcionó el producto deseado 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona (150 mg, 0,444 mmol, 68%) como un sólido amarillo claro.
- 50

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.60 (1H, m), 7.27 - 7.24 (2H, m), 6.98 (1H, m), 3.74 (3H, s), 3.46 (3H, s), 2.35 (3H, s).

Preparación de 5-cloro-4-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona según el Esquema de reacción 3.

5-cloro-4-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona

5 Se suspenden en agua (10 ml) 4,5-dicloro-1H-piridacin-6-ona (1,95 g, 11,8 mmol) y bromo (0,73 ml, 14,2 mmol) y la mezcla se calienta bajo irradiación de microondas hasta 180°C durante 30 min. La mezcla de reacción resultante se filtra y el sólido en bruto obtenido se lava a fondo con agua y a continuación con DCM, para dar 3-bromo-4,5-dicloro-1H-piridacin-6-ona, 2,06 g, como un sólido blanco (71,5% de rendimiento).

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 13.88 (1H, s a)

10 Se añaden  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (10,7 g, 76,9 mmol) y yodometano (10,9 g, 76,9 mmol, 4,79 ml) a una solución removida de 3-bromo-4,5-dicloro-1H-piridacin-6-ona (12,5 g, 51,3 mmol) en DMF (75,0 ml). La mezcla resultante se remueve a temperatura ambiente durante 18 h.

15 A continuación, la mezcla de reacción se vierte en agua de hielo (300 ml) y la mezcla se remueve durante 2 h. El precipitado resultante se recoge mediante filtración y a continuación se seca para dar 6-bromo-4,5-dicloro-2-metil-piridacin-3-ona (10,7 g) como un sólido beige (77% de rendimiento).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 3,83 (3H, s)

20 Se disuelve 6-bromo-4,5-dicloro-2-metil-piridacin-3-ona (1,5 g, 5,8 mmol) en 1,4-dioxano (150 ml). Se añade gota a gota metóxido sódico (1,5 ml, 25% en masa de solución metanólica, 6,4 mmol) y la reacción se remueve durante 2 h. La mezcla se concentra hasta un volumen de 50 ml y a continuación se diluye con 50 ml de EtOAc. Se lava con 2 x 35 ml de salmuera saturada acuosa. La capa orgánica se seca a fondo sobre sulfato sódico, se filtra y se concentra a vacío. El residuo en bruto así obtenido se purificó mediante cromatografía de desarrollo rápido (gel de sílice, eluyente a EtOAc al 0-10% en gradiente de isohexano) para proporcionar 6-bromo-5-cloro-4-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (960 mg) como un sólido blanco (65% de rendimiento).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 3.75 (3 H, s) 4.32 (3 H, s)

30 Se disuelven en 1,2-dimetoxietano (5 ml) bajo  $\text{N}_2$  6-bromo-5-cloro-4-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (500 mg, 1,68 mmol, 85% en masa de pureza), CsF (509 mg, 3,0353 mmol), trimetilborexina (242 mg, 1,93 mmol) y aducto de dicloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) y diclorometano (140 mg, 0,168 mmol). La mezcla se calienta hasta 145°C bajo irradiación de microondas durante 30 min.

35 La mezcla resultante se filtra a través de celita, lavando con EtOAc. La solución se lava con 2 x 25,0 ml de salmuera saturada acuosa. La capa orgánica se separa, se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtra y se concentra a vacío. El residuo en bruto se purifica mediante cromatografía de desarrollo rápido (gel de sílice, eluyente a EtOAc al 0-20% en gradiente de isohexano). El compuesto del epígrafe 5-cloro-4-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona se obtuvo como un sólido amarillo claro (212 mg, 67 % de rendimiento).

40  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 2.37 (3 H, s) 3.72 (3 H, s) 4.26 (3 H, s).

Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 7 - bromación de compuesto clorado.

5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2-bromo-3-cloroindol-1-il)piridacin-3-ona

45 Parte de una solución de bromo (200 mg, 1,25 mmol) en DCM (4 ml) se añade gota a gota, lentamente, a una solución de 4-(3-cloroindol-1-il)-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona (184 mg, 0,606 mmol) en DCM (2 ml) a 0°C. El bromo se decoloró a medida que se añadía y la adición se continuó cuidadosamente hasta que sólo persistía un color naranja. Se añade cuidadosamente  $\text{NaHCO}_3$  (0,5 g de solución saturada en agua), seguido por suficiente metabisulfito sódico para decolorar el bromo en exceso. La mezcla de reacción resultante se extrajo con DCM (3 x 60 ml) y las capas de DCM combinadas se filtraron a través de  $\text{MgSO}_4$  y se concentraron a vacío. La goma amarilla resultante se purificó mediante cromatografía de desarrollo rápido (combiflash, DCM al 0 a 30% / EtOAc) para dar el producto deseado 5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2-bromo-3-cloroindol-1-il)piridacin-3-ona (115 mg, 0,301 mmol, 50% de rendimiento) como un sólido blanco.

55  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.64 - 7.58 (1H, m), 7.28 - 7.20 (2H, m), 7.02 - 6.96 (1H, m), 3.74 (3H, s), 3.44 (3H, s), 2.35 (3H, s).

Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 8 - tricloraclon.

5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2,3,6-tricloroindol-1-il)piridacin-3-ona

5 Una solucicn de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (185 mg, 1,365 mmol) en DCM (2 ml + 0,5 ml de lavado) se aade gota a gota a una solucicn de 4-(indol-1-il)-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona (145 mg, 85% de pureza, 0,455 mmol) en DCM (1,5 ml) a 0°C. La solucicn se volvi3 amarilla y a continuacn naranja. Despu3 de remover durante 30 min., la solucicn se volvi3 amarilla y la mezcla de reaccicn se dej3 calentar a lo largo de 1 h hasta temperatura ambiente y se removi3 durante 21 h m3s. La mezcla de reaccicn se concentra a vacio y la goma resultante se purific3 mediante cromatograf3a de desarrollo r3pido (combiflash, DCM al 0 a 10% / EtOAc) para dar el producto deseado 5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2,3,6-tricloroindol-1-il)piridacin-3-ona (128 mg, 0,344 mmol, 75% de rendimiento) como un s3lido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm = 7.52 (1H, d), 7.22 (1H, dd), 6.99 (1H, d), 3.74 (3H, s), 3.49 (3H, s), 2.35 (3H, s).

Procedimiento ejemplar segun el Esquema de reaccicn 9 - monobromacn.

5-metoxi-2,6-dimetil-4-(3-bromoindol-1-il)piridacin-3-ona

15 Una solucicn de NBS (110 mg, 0,619 mmol) en DCM (3 ml) se aade gota a gota a una solucicn de 4-(indol-1-il)-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona (197 mg, 85% de pureza, 0,619 mmol) en DCM (2 ml) a 0°C. La mezcla de reaccicn resultante se deja calentar hasta temperatura ambiente, se remueve durante 2 h y a continuacn se concentra a vacio. La purificacn mediante cromatograf3a de desarrollo r3pido (combiflash, DCM al 0 a 10% / EtOAc) proporcion3 el primer producto deseado 4-(3-bromoindol-1-il)-5,6-dimetoxi-2-metil-piridacin-3-ona (195 mg, 0,560 mmol, 90% de rendimiento) como un s3lido blanco.

20 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm = 7.63 - 7.59 (1H, m), 7.34 (1H, s), 7.32 - 7.23 (2H, m), 7.07 - 7.03 (1H, m), 3.76 (3H, s), 3.25 (3H, s), 2.34 (3H, s).

Procedimiento ejemplar segun el Esquema de reaccicn 10 - cloracn del compuesto bromado.

25 5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2-cloro-3-bromoindol-1-il)piridacin-3-ona

30 Una solucicn de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (47 μl, 0,583 mmol) en DCM (2 ml) se aade gota a gota a una solucicn de 4-(3-bromoindol-1-il)-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona (203 mg, 0,583 mmol) en DCM (6 ml) a 0°C. La solucicn se volvi3 amarilla clara. Despu3 de remover durante 5 min., el ba3o de enfriamiento se retira y la mezcla de reaccicn resultante se remueve a temperatura ambiente durante 2 h. La mezcla de reaccicn se agita bien con una solucicn de NaHCO<sub>3</sub>. Las capas se separan y la capa acuosa se extrae con DCM (3 x 20 ml). Las capas de DCM combinadas se filtraron a trav3s de MgSO<sub>4</sub> y se concentraron a vacio. El s3lido resultante se purific3 mediante cromatograf3a de desarrollo r3pido (combiflash, DCM al 0 a 10% / EtOAc) para dar el producto deseado 5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2-cloro-3-bromoindol-1-il)piridacin-3-ona (194 mg, 0,507 mmol, 87% de rendimiento).

35 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm = 7.57 - 7.52 (1H, m), 7.30 - 7.22 (2H, m), 7.00 - 6.95 (1H, m), 3.74 (3H, s), 3.45 (3H, s), 2.35 (3H, s).

Procedimiento ejemplar segun el Esquema de reaccicn 11 - bis- y tribromacn.

5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2,3-dibromoindol-1-il)piridacin-3-ona y 5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2,3,6-tribromoindol-1-il)piridacin-3-ona

40 Una solucicn de NBS (360 mg, 2,02 mmol) en DCM (8 ml) se aade gota a gota a una solucicn de 4-(indol-1-il)-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona (201 mg, 85% de pureza, 0,631 mmol) en DCM (2 ml) a 0°C. La mezcla de reaccicn resultante se deja calentar hasta temperatura ambiente, se agit3 durante 2 h y a continuacn se concentr3 a vacio. La purificacn mediante cromatograf3a de desarrollo r3pido (combiflash, DCM al 0 a 10% / EtOAc) proporcion3 el primer producto deseado 4-(2,3-dibromoindol-1-il)-5,6-dimetoxi-2-metil-piridacin-3-ona (40 mg, 0,094 mmol, 15% de rendimiento) como un s3lido amarillo.

45 <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm = 7.58 - 7.53 (1H, m), 7.28 - 7.21 (2H, m), 7.01 - 6.95 (1H, m), 3.74 (3H, s), 3.43 (3H, s), 2.35 (3H, s).

La purificación repetida de producto impuro aislado mediante cromatografía de desarrollo rápido (combiflash, EtOAc al 0 a 40% / isohexano) dio 4-(2,3,6-tribromoindol-1-il)-5,6-dimetoxi-2-metil-piridacin-3-ona (104 mg, 0,206 mmol, 33% de rendimiento) como un sólido blanco.

5  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.42 (1H, d), 7.35 (1H, dd), 7.14 (1H, d), 3.75 (3H, s), 3.47 (3H, s), 2.36 (3H, s).

Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 12 - acoplamiento cruzado con compuesto de bromuro.

#### 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5,6-dimetoxi-2-metil-piridacin-3-ona

10 Se suspenden en tolueno (3 ml) y metanol (60  $\mu\text{l}$ ) 6-bromo-4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (0,200 g, 0,496 mmol),  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{alil})_2$  (2,7 mg, 0,00744 mmol), diterc-butil-[6-metoxi-3-metil-2-(2,4,6-triisopropilfenil)fenil]fosfano (11,6 mg, 0,0248 mmol) y carbonato de dicesio (0,243 g, 0,744 mmol). La mezcla de reacción resultante se calienta bajo irradiación de microondas hasta 110°C durante 20 min. La mezcla de reacción resultante se filtra, lavando con EtOAc, y se concentra bajo presión reducida sobre sílice. La purificación mediante cromatografía de desarrollo rápido (combiflash, EtOAc al 0 a 30% / isohexano) proporcionó el producto deseado 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5,6-dimetoxi-2-metil-piridacin-3-ona (0,116 g, 0,3275 mmol, 66% de rendimiento) como un aceite pardo.

15  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.62 - 7.58 (1H, m), 7.28 - 7.22 (2H, m), 7.02 - 6.97 (1H, m), 3.98 (3H, s), 3.68 (3H, s), 3.60 (3H, s).

20 Procedimiento ejemplar según los Esquemas de reacción 17 y 13 - reducción del grupo *iso*-propenilo y acoplamiento cruzado del compuesto de bromuro y organoboro.

#### 4-indol-1-il-6-isopropil-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona

25 Se añade formiato amónico (1,24 g) e hidróxido de paladio al 20% sobre carbono (50% en peso de agua, 273 mg, 0,194 mmol) a una solución removida de 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-isopropenil-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (355 mg, 0,975 mmol) en etanol (5,0 ml). La mezcla de reacción resultante se remueve a temperatura ambiente durante 1 h y a continuación se calienta hasta 60°C durante 30 min. La mezcla de reacción resultante se deja enfriar y a continuación se filtra a través de celita, lavando con etanol, y se concentra a vacío. El sólido amarillo en bruto resultante era 4-indol-1-il-6-isopropil-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (253 mg, 0,851 mmol, 87%), que se usó sin purificación adicional.

30  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.66 - 7.63 (1H, m), 7.30 (1H, d), 7.24 - 7.15 (2H, m), 7.05 - 7.02 (1H, m), 6.73 (1H, dd), 3.78 (3H, s), 3.24 (1H, m), 3.14 (3H, s), 1.28 (6H, m).

#### 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-isopropenil-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona

35 Se suspenden en DME (3 ml) 6-bromo-4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (0,600 g, 1,49 mmol), complejo de dicloruro de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno-paladio(II) y diclorometano (0,0608 g, 0,0744 mmol) y fluoruro de cesio (0,476 g, 2,98 mmol) y se añade 2-isopropenil-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (330  $\mu\text{l}$ , 1,79 mmol). La mezcla de reacción resultante se calienta bajo irradiación de microondas hasta 150°C durante 20 min. La mezcla de reacción resultante se diluye con EtOAc (50 ml) y a continuación se lava con salmuera (50 ml). La capa orgánica se secó ( $\text{MgSO}_4$ ) y a continuación se concentró bajo presión reducida sobre sílice. La purificación mediante cromatografía de desarrollo rápido (combiflash, EtOAc al 0 a 20% / isohexano) proporcionó el producto deseado 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-isopropenil-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (503 mg, 1,38 mmol, 93%) como un aceite pardo claro.

40  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.62 - 7.59 (1H, m), 7.28 - 7.25 (2H, m), 7.01 - 6.98 (1H, m), 5.62 (1H, m), 5.47 (1H, m), 3.81 (3H, s), 3.42 (3H, m), 2.15 (3H, m).

45 Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 14 - formación de sal potásica de tetrafluoruro de boro.

#### trifluoro(2,2,2-trifluoroetoximetil)boranuro potásico

50 Se añade gota a gota 2,2,2-trifluoroetanol (1,345 g, 13,44 mmol) a una suspensión de hidruro sódico (0,5377 g, 60% en masa, 13,44 mmol) en THF anhidro (45 ml) a 0°C. La mezcla de reacción resultante se calienta lentamente hasta temperatura ambiente a lo largo de 1 hora y a continuación se enfría de nuevo hasta 0°C. Se añade más bromometil(trifluoro)boranuro potásico (1,000 g, 4,481 mmol) en una porción y la mezcla de reacción resultante se remueve a temperatura ambiente durante 22 h más. La reacción se desactiva con hidrogenofluoruro potásico (2 ml,

4,5 M, 9,1 mmol) y se agita durante 30 min. La suspensión se concentró a vacío y se añadió éter dietílico al residuo sólido. La suspensión resultante se filtra, lavando con más éter dietílico, y el sólido lavado se redisolvió en acetonitrilo y se filtró. El filtrado se concentró a vacío y se trituró con éter dietílico para dar trifluoro(2,2,2-trifluoroetoximetil)boranuro potásico (0,950 g, 4,32 mmol, 96,4% de rendimiento).

5  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  ppm = 3.72-3.65 (m, 2 H), 2.67-2.63 (m, 2 H).  
 $^{19}\text{F}$  RMN ( $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  ppm = -72.7, -141.5.

Procedimiento ejemplar según los Esquemas de reacción 16 y 15 - Oxidación de azufre y acoplamiento cruzado del compuesto de bromuro con sal de tiolato.

10 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-6-metilsulfanil-piridacin-3-ona

Se añade mCPBA (36 mg, 0,17 mmol) a una solución removida de 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-6-metilsulfanil-piridacin-3-ona (60 mg, 0,16 mmol) en DCM (2 ml) a  $-20^\circ\text{C}$ . Después de remover durante 10 min. a esta temperatura, había aparecido un precipitado amarillo. La reacción se vertió en una mezcla de DCM (20 ml), solución saturada de bicarbonato sódico (10 ml) y solución saturada de tiosulfato sódico (10 ml) y a continuación se agitó durante 10 min. A continuación, la mezcla resultante se hizo pasar a través de un separador de fases y la capa de DCM se concentró bajo presión reducida para proporcionar el producto deseado 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-6-metilsulfanil-piridacin-3-ona (59 mg, 0,12 mmol, 95%) como un sólido amarillo, que se usó sin purificación adicional.

20  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.59 - 7.66 (1 H, m) 7.27 - 7.35 (2 H, m) 6.98 - 7.05 (0.6 H, m) 6.91 - 6.97 (0.4 H, m) 3.90 (3 H, m) 3.55 (3 H, m) 3.01 (3 H, m)

4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-6-metilsulfanil-piridacin-3-ona y 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-2-metil-6-metilsulfanil-piridacino-3,5-diona

25 Se suspenden en dioxano (8 ml) 6-bromo-4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (600 mg, 1,49 mmol), XantPhos (36 mg, 0,060 mmol),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (28 mg, 0,030 mmol) y NaSMe (115 mg, 1,64 mmol) y se añade DIPEA (0,773 ml, 4,47 mmol). La mezcla de reacción resultante se calentó hasta  $60^\circ\text{C}$  y en 2 minutos se volvió negra. Después de agitar a esta temperatura durante 1 h, la mezcla de reacción se calienta hasta  $80^\circ\text{C}$  y se remueve durante la noche. La reacción se dejó enfriar y se vertió en DCM (100 ml) y solución de NaOH al 10% (100 ml). Las capas se separaron y la capa de DCM se secó ( $\text{MgSO}_4$ ) y se concentró bajo presión reducida sobre sílice y a continuación se purificó mediante cromatografía de desarrollo rápido (EtOAc al 20% / isohehexano) para dar el producto deseado 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-6-metilsulfanil-piridacin-3-ona (125 mg, 0,338 mmol, 23%) como un sólido cristalino amarillo.

35  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.62 - 7.58 (1H, m), 7.27 - 7.24 (2H, m), 7.01 - 6.97 (1H, m), 3.78 (3H, s), 3.49 (3H, s), 2.48 (3H, s).

40 La capa acuosa de NaOH se acidificó con HCl conc. para hacer que un precipitado amarillo se rompiera. A continuación, este precipitado se extrajo con DCM (100 ml x 3) y las capas de DCM se secaron ( $\text{MgSO}_4$ ) y se concentraron a vacío. El residuo en bruto resultante se purificó mediante HPLC preparativa (fracción en fase inversa lynx) para dar la 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-2-metil-6-metilsulfanil-piridacino-3,5-diona desmetilada (34 mg, 0,064 mmol, 6%) como un sólido pardo claro.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.61 - 7.57 (1H, m), 7.27 - 7.21 (2H, m), 6.95 - 6.91 (1H, m), 3.73 (3H, s), 2.53 (3H, s).

Procedimiento ejemplar según los Esquemas de reacción 18 y 21 - Formación de nitrilo y ozonolisis.

45 5-(2,3-dicloroindol-1-il)-4-metoxi-1-metil-6-oxo-piridacino-3-carbonitrilo

Se añade hidróxido amónico (solución acuosa al 30%, 1,5 ml) a una solución removida de 5-(2,3-dicloroindol-1-il)-4-metoxi-1-metil-6-oxo-piridacino-3-carbaldehído (98 mg, 0,278 mmol) en THF (1,5 ml), seguido por yodo (92 mg, 0,362 mmol), lo que hacía que apareciera un color pardo oscuro. La mezcla de reacción resultante se removió durante 1 h y a continuación se desactivó con solución de  $\text{NaHCO}_3$  (5 ml) y solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (5 ml). Esto hizo que la reacción cambiara de pardo oscuro a una mezcla amarilla clara. Después de remover durante 10 min, la reacción se extrajo con DCM (20 ml x 2), se secó ( $\text{MgSO}_4$ ) y se concentró bajo presión reducida para proporcionar el producto deseado 5-(2,3-dicloroindol-1-il)-4-metoxi-1-metil-6-oxo-piridacino-3-carbonitrilo (82 mg, 0,235 mmol, 85%) como una espuma amarilla que se machacó hasta un sólido amarillo.

55  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 7.65 - 7.61 (1H, m), 7.34 - 7.28 (2H, m), 7.00 - 6.95 (1H, m), 3.86 (3H, s), 3.61 (3H, s).

## 5-(2,3-dicloroindol-1-il)-4-metoxi-1-metil-6-oxo-piridacino-3-carbaldehído

Un matraz de 3 bocas se carga con 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-6-vinil-piridacin-3-ona (418 mg, 1,19 mmol) y diclorometano (10 ml). El matraz estaba equipado con un termómetro, un tubo de entrada y un tubo de salida conectado a dos botellas de Dreschel, la última de las cuales contenía una solución acuosa de KI al 10%. El tubo de entrada estaba conectado al generador de ozono (apagado). Se encendió el flujo de aire para dar un burbujeo constante a través del matraz de reacción y fuera a través de la solución de KI. El matraz se enfrió hasta -78°C y, una vez a esta temperatura, el generador de ozono se encendió y se burbujeó durante 10 min. La solución de KI se volvía más oscura a lo largo del transcurso de la reacción. El generador de ozono se apagó y la reacción se purgó con aire durante 2 min. Se desconectó de los tubos de entrada y salida y se añadió trifenilfosfina (939 mg, 3,58 mmol). Se dejó que la reacción se removiera y se calentara gradualmente hasta TA a lo largo de 1 h y a continuación se agitó a TA durante 3 h más y se dejó reposar durante la noche. La mezcla de reacción resultante se concentró sobre sílice y se purificó mediante cromatografía (combiflash, EtOAc al 0 a 50% / ihexano) para dar el producto deseado 5-(2,3-dicloroindol-1-il)-4-metoxi-1-metil-6-oxo-piridacino-3-carbaldehído (262 mg, 0,744 mmol, 63%) como un sólido amarillo.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 9.92 (1H, s), 7.64 - 7.60 (1H, m), 7.31 - 7.26 (2H, m), 7.00 - 6.96 (1H, m), 3.93 (3H, s), 3.57 (3H, s).

Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 19 - derivación de diona.

## isopropilsulfanilformiato de [5-(2,3-dicloroindol-1-il)-1,3-dimetil-6-oxo-piridacin-4-ilo]

Se añade trietilamina (129  $\mu\text{l}$ , 0,925 mmol) a una suspensión removida de 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-2,6-dimetil-piridacino-3,5-diona (120 mg, 0,370 mmol) en diclorometano (8 ml) a TA. La mezcla de reacción se volvió homogénea. Se añade S-cloroformiato de isopropilo (69  $\mu\text{l}$ , 0,555 mmol) y la mezcla de reacción se remueve durante 15 min. A continuación, la mezcla se desactiva con agua (10 ml) y las capas se separan. La capa acuosa se extrae de nuevo con diclorometano (10 ml x 3) y las fases orgánicas se secan (cartucho separador de fases) y se concentraron bajo presión reducida sobre sílice. La cromatografía de desarrollo rápido (combiflash, EtOAc al 0-20% / isohexano) proporcionó el producto deseado isopropilsulfanilformiato de [5-(2,3-dicloroindol-1-il)-1,3-dimetil-6-oxo-piridacin-4-ilo] (140 mg, 0,328 mmol, 89%) como un sólido amarillo.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.52 - 7.57 (1H, m), 7.21 - 7.27 (2H, m), 6.94 - 6.98 (1H, m), 3.86 (3H, s), 3.22 (1H, sept), 2.38 (3H, s), 1.11 (3H, d), 1.04 (3H, d).

Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 20 - halogenación del indol sustituido en 2.

## 4-(3-cloro-2-metil-indol-1-il)-5-metoxi-2,6-dimetil-piridacin-3-ona

Se añadió gota a gota una solución de cloruro de sulfurilo (70 mg, 0,52 mmol) en DCM (1 ml) a una solución removida de 5-metoxi-2,6-dimetil-4-(2-metilindol-1-il)piridacin-3-ona (147 mg, 0,52 mmol) en DCM (3 ml) a 0°C. Se añadió DCM adicional (1 ml). Después de un tiempo de reacción de 1 h, la mezcla se desactivó mediante la adición de  $\text{NaHCO}_3$  acuoso saturado (2 ml). La mezcla resultante se filtró a través de  $\text{MgSO}_4$  sólido, lavando con DCM. Los licores de filtración se concentraron a vacío para proporcionar el compuesto del epígrafe como un sólido pardo claro (158 mg, 96 %). El material se usó para reacciones posteriores sin purificación adicional.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.60-7.54 (1H, m), 7.22-7.16 (2H, m), 6.96-6.90 (1H, m), 3.75 (3H, s), 3.27 (3H, s), 2.34 (3H, s), 2.32 (3H, s).

Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 22 - difluoración del compuesto carbonílico.

## 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-(difluorometil)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona

Se añade trifluoruro de (dietilamino)azufre (94  $\mu\text{l}$ , 0,710 mmol) a una solución removida de 5-(2,3-dicloroindol-1-il)-4-metoxi-1-metil-6-oxo-piridacino-3-carbaldehído (100 mg, 0,284 mmol) en DCM (3 ml) a 0°C. La reacción se deja calentar hasta TA a lo largo de 1 h. La reacción se desactiva cuidadosamente a 0°C con agua (5 ml) y a continuación la adición gota a gota de solución de  $\text{NaHCO}_3$  (5 ml). Después de remover durante 10 min., se extrae con DCM (20 ml), se seca ( $\text{MgSO}_4$ ) y se concentra bajo presión reducida para dar 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-(difluorometil)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (102 mg, 0,273 mmol, 96%) como un sólido pardo.

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.64 - 7.59 (1H, m), 7.32 - 7.27 (2H, m), 7.01 - 6.97 (1H, m), 6.61 (1H, t), 3.82 (3H, s), 3.52 (3H, s).

Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 23 - reducción del compuesto carbonílico.

4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-(1-hidroxietil)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona

5 Se añade borohidruro sódico (79 mg, 2,05 mmol) a una solución removida de 6-acetil-4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (500 mg, 1,37 mmol) en etanol (1 ml) a 0°C. Después de remover durante 20 min., la reacción se desactiva con agua (10 ml) y a continuación se concentra bajo presión reducida para retirar la mayoría del etanol. A continuación, la solución acuosa se extrae con Et<sub>2</sub>O (20 ml x 2), a continuación se concentra bajo presión reducida para dar el producto deseado 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-(1-hidroxietil)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (379 mg, 1,03 mmol, 75%) como un sólido blanco.

10 1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), 7.63 - 7.59 (1H, m), 7.31 - 7.22 (2H, m), 7.00 - 6.93 (1H, m), 5.05 - 4.97 (1H, m), 3.79 (3H, s), 3.47 (3H, s), 3.03 - 3.00 (1H, m), 1.56 - 1.53 (3H, m).

Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 24 - metilación del compuesto alcohólico.

4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-6-(1-metoxietil)-2-metil-piridacin-3-ona

15 Se añade hidruro sódico (dispersión al 60% en aceite mineral, 32 mg, 0,80 mmol) a una solución removida de 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-(1-hidroxietil)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (98 mg, 0,27 mmol) en DMF (1 ml) a 0°C. Después de remover durante 5 min., se añade MeI (50 µl, 0,80 mmol). Después de 30 min., la reacción se desactiva cuidadosamente con solución de cloruro amónico (10 ml) y se deja reposar durante la noche. Al día siguiente, la mezcla de reacción se extrae con DCM (10 ml x 3), a continuación se seca (MgSO<sub>4</sub>) y se concentra bajo presión reducida. El residuo se vuelve a someter a las condiciones de reacción con los mismos procedimiento y cantidades de reactivos/disolventes que anteriormente. Después de remover durante 30 min., se calienta hasta TA y se deja remover durante 1,5 h más. A continuación, se enfría hasta 0°C y a continuación se desactiva cuidadosamente con solución de cloruro amónico (20 ml). A continuación, se añade Et<sub>2</sub>O y las capas se separaron. La capa orgánica se lava con agua (20 ml x 3), a continuación se seca (MgSO<sub>4</sub>) y se concentra bajo presión reducida sobre sílice. La cromatografía (EtOAc al 0 a 30% / isohexano) proporciona el producto deseado 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-5-metoxi-6-(1-metoxietil)-2-metil-piridacin-3-ona (64 mg, 0,168 mmol, 63%) como un aceite incoloro.

25 1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.63 - 7.58 (1H, m), 7.30 - 7.24 (2H, m), 7.01 - 6.94 (1H, m), 4.66 - 4.62 (1H, m), 3.80 (3H, s), 3.45 - 3.43 (6H, m), 1.56 - 1.54 (3H, m).

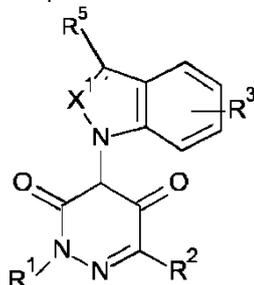
Procedimiento ejemplar según el Esquema de reacción 25 - fluoración del compuesto alcohólico.

30 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-(1-fluoroetil)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona

35 Se añade trifluoruro de (dietilamino)azufre (86 µl, 0,65 mmol) a una solución removida de 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-(1-hidroxietil)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (185 mg, 0,502 mmol) en DCM (4 ml) a 0°C. Después de remover durante 30 min., la reacción se desactiva cuidadosamente a 0°C con la adición gota a gota de solución de NaHCO<sub>3</sub> (10 ml). Después de remover durante 10 min., se extrae con DCM (20 ml), se seca (MgSO<sub>4</sub>) y se concentra bajo presión reducida. La cromatografía (EtOAc al 0 a 20% / isohexano) da el producto deseado 4-(2,3-dicloroindol-1-il)-6-(1-fluoroetil)-5-metoxi-2-metil-piridacin-3-ona (194 mg, 0,524 mmol, 104%). El análisis por 1H RMN indica la presencia de ~10% de impureza, que se separa después del paso posterior.

40 1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.63 - 7.59 (1H, m), 7.30 - 7.24 (2H, m), 7.01 - 6.94 (1H, m), 5.91 - 5.73 (1H, m), 3.81 (3H, s), 3.48 (3H, s), 1.75 (3H, dd).

TABLA 1 - Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

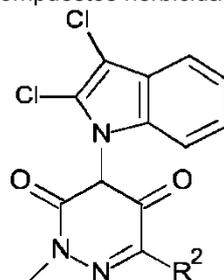


5

Compuesto	X <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	RMN
1.001	N	-	-Cl	-CH <sub>3</sub>	H	-	(DMSO-d <sub>6</sub> ) 7.93 (1 H, s) 7.71-7.79 (1 H, m) 7.45 - 7.54 (1 H, m) 7.26 - 7.38 (2 H, m) 3.66 (3 H, s)
1.002	CR <sup>4</sup>	H	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.69 (1H, d), 7.30-7.19 (3H, m), 7.02 (1H, d), 6.76 (1H, d), 3.75 (3H, s), 2.39 (3H, s)
1.003	CR <sup>4</sup>	-Cl	-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.57-7.52 (1H, m), 7.24-7.15 (2H, m), 6.81-6.77 (1H, m), 3.47 (3H, s), 2.21 (3H, s)
1.004	CR <sup>4</sup>	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	5-Br	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.86 (1H, s), 7.73 (1H, d), 7.26 (1H, d), 7.23 (1H, dd), 6.97 (1H, d), 6.62 (1H, dd), 3.76 (3H, s)
1.005	CR <sup>4</sup>	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	4-Br	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.60 (1H, s), 7.24 (1H, d), 7.19 (1H, dd), 7.02-6.95 (2H, m), 6.59 (1H, dd), 3.68 (3H, s)
1.006	CR <sup>4</sup>	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	6-Br	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.79 (1H, s), 7.48 (1H, dd), 7.20 (1H, d), 7.18-7.15 (2H, m), 6.62 (1H, d), 3.75 (3H, s)
1.007	CR <sup>4</sup>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.87 (1H, s), 7.53 (1H, dd), 7.15-7.07 (2H, m), 6.99-6.96 (2H, m), 3.76 (3H, s), 2.34 (3H, s)
1.008	CR <sup>4</sup>	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	7-Me	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.80 (1H, s), 7.36 (1H, d), 6.91 - 6.88 (2H, m), 6.80 (1H, d), 6.56 (1H, d), 3.69 (3H, s), 2.17 (3H, s)
1.009	N	-	H	-CH <sub>3</sub>	H	-	(d <sub>4</sub> MeOH) 8.26 (1H, d), 7.91 (1H, s), 7.83 (1H, dt), 7.43 (1H, td), 7.27 - 7.22 (2H, m), 3.78 (3H, s)
1.010	CR <sup>4</sup>	H	-Cl	-iPr	H	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.74 (1H, s), 7.61 (1H, d), 7.20 - 7.12 (2H, m), 6.97 (1H, d), 6.65 (1H, d), 5.18-5.14 (1H, m), 1.35 (6H, d)
1.011	CR <sup>4</sup>	H	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	-	(d <sub>4</sub> MeOH) 8.26 (1H, s), 7.58 (1H, dd), 7.24 (1H, d), 7.14-7.02 (2H, m), 6.63 (1H, dd), 3.92 (2H, s), 2.65 (3H, s)
1.012	CR <sup>4</sup>	H	-Cl	-CH <sub>3</sub>	H	-	(DMSO-d <sub>6</sub> ) 7.89 (1H, s), 7.57-7.50 (2H, m), 7.24-7.17 (2H, m), 7.12-7.06 (1H, m), 3.66 (3H, s)
1.013	CR <sup>4</sup>	-Cl	-Cl	-CH <sub>3</sub>	H	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.48 (1H, s), 7.48-7.43 (1H, m), 7.18-7.11 (2H, m), 6.76-6.70 (1H, m), 3.60 (3H, s)
1.014	CR <sup>4</sup>	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	-	(DMSO-d <sub>6</sub> ) 7.94 (1H, s), 7.59 (1H, dd), 7.31 (1H, d), 7.13-7.06 (2H, m), 7.05 (1H, dd), 6.62 (1H, d), 3.68 (3H, s)
1.015	N	-	H	-CH <sub>3</sub>	H	4-C1	(CDCl <sub>3</sub> ) 10.51 (1 h, s), 8.40 (1 H, d), 7.83 (1 H, s), 7.67 (1 H, d), 7.43 (1 H, dd), 7.28 (1 H, dd), 3.88 (3 H, s)
1.016	CR <sup>4</sup>	H	Cl	-CH <sub>3</sub>	H	5-C1	(DMSO-d <sub>6</sub> ) 7.91(1H, s), 7.64(1H, s), 7.55-7.56(1H, d), 7.24-7.26(1H, dd), 7.14-7.16(1H, d), 3.67(3H, s)
1.017	CR <sup>4</sup>	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	5-C1	(DMSO-d <sub>6</sub> ) 7.90(1H, s), 7.64(1H, s), 7.39-7.40(1H, d), 7.03-7.13(2H, m), 6.60-6.61(1H, d), 3.67(3H, s)
1.018	CR <sup>4</sup>	H	-Cl	- <i>terc</i> -butilo	H	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.49 (1H, s), 7.39 (1H, d), 7.29 - 7.20 (3H, m), 6.95 (1H, d), 1.51 (9H, s).
1.019	CR <sup>4</sup>	H	-Cl	-CH <sub>3</sub>	iPr	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.71 (1H, m), 7.33 - 7.27 (2H, m), 7.23 (1H, s), 7.01 - 6.98 (1H, m), 3.75 (3H, s), 3.24 (1H, septet), 1.33 - 1.28 (6H, m).

Compuesto	X <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	RMN
1.020	CR <sup>4</sup>	Cl	Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	6-C1	(CDCl <sub>3</sub> ) 8.11 (1H, s a), 7.44 (1H, d), 7.18 (1H, dd), 6.79 (1H, d), 3.43 (3H, s), 2.18 (3H, s)
1.021	CR <sup>4</sup>	Cl	Br	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.54 - 7.48 (1H, m), 7.27 - 7.17 (2H, m), 6.87 - 6.80 (1H, m), 3.55 (3H, s), 2.27 (3H, s)
1.022	CR <sup>4</sup>	Br	Br	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	5-Br	(MeCN-d <sub>3</sub> ) 7.72 (1H, d), 7.37 (1H, dd), 7.01 (1H, d), 3.63 (3H, s), 2.31 (3H, s)
1.023	CR <sup>4</sup>	Br	Br	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	6-Br	(DMSO-d <sub>6</sub> ) 12.0 (1H, s a), 7.41 (1H, d), 7.39 (1H, s), 7.35 (1H, dd), 3.58 (3H, s), 2.26 (3H, s)
1.024	CR <sup>4</sup>	Br	Br	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.46 (1H, dd), 7.14 (2H, m), 6.78 (1H, dd), 4.95 (1H, s a), 3.43 (3H, s), 2.13 (3H, s)
1.025	CR <sup>4</sup>	H	Br	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	(DMSO-d <sub>6</sub> ) 11.4 (1H, s a), 7.47 (1H, s), 7.45-7.39 (1H, m), 7.19-7.11 (2H, m), 7.04-6.98 (1H, m), 3.54 (3H, s), 2.22 (3H, s)
1.026	CR <sup>4</sup>	Br	Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.58 - 7.54 (1H, m), 7.22 - 7.14 (2H, m), 6.83 - 6.78 (1H, m), 3.49 (3H, s), 2.22 (3H, s)
1.027	CR <sup>4</sup>	H	Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	(DMSO-d <sub>6</sub> ) 11.4 (1H, s a), 7.54-7.47 (1H, m), 7.45 (1H, s), 7.20-7.10 (2H, m), 7.05-6.97 (1H, m), 3.54 (3H, s), 2.22 (3H, s)

TABLA 2 - Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

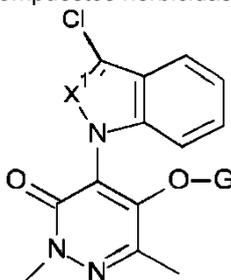


Compuesto	R <sup>2</sup>	RMN
2.001	-C≡N	(d4MeOH) 7.58 - 7.55 (1H, m), 7.28 - 7.22 (2H, m), 7.13 - 7.09 (1H, m), 3.80 (3H, s)
2.002	-CHF <sub>2</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.62 - 7.58 (1H, m), 7.29 - 7.24 (2H, m), 6.93 - 6.90 (1H, m), 6.57 (1H, t), 3.74 (3H, s).
2.003	-S-CH <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.61 - 7.57 (1H, m), 7.27 - 7.21 (2H, m), 6.95 - 6.91 (1H, m), 3.73 (3H, s), 2.53 (3H, s)
2.004	-S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.62 - 7.59 (1H, m), 7.28 - 7.23 (2H, m), 6.97 - 6.93 (1H, m), 3.95 (3H, s), 3.42 (3H, s)
2.005	-S(O)CH <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.55 - 7.63 (1H, m) 7.21 - 7.29 (2H, m) 6.96 - 7.02 (1H, m) 3.84 (3H, m) 3.21 (3H, m)
2.006	-S(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.54 - 7.63 (1H, m) 7.16 - 7.35 (2H, m) 6.92 - 7.03 (1H, m) 3.85 (3H, m) 3.24 - 3.43 (2H, m) 1.54 (3H, m)
2.007	-S(O) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.62 - 7.58 (1H, m), 7.27 - 7.23 (2H, m), 6.96 - 6.92 (1H, m), 3.95 (3H, s), 3.51 (2H, q), 1.51 (3H, t).
2.008	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(d4MeOH) 7.58 - 7.54 (1H, m), 7.27 - 7.22 (2H, m), 7.05 - 7.01 (1H, m), 4.54 (2H, s), 3.75 (3H, s), 3.47 (3H, s)
2.009	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.55 - 7.61 (1H, m) 7.23 (2H, dd) 6.88 - 6.96 (1H, m) 3.73 (3H, s) 2.60 (2H, d) 2.08 - 2.20 (1H, m) 1.00 (6H, d)
2.010	-nbutilo	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.56 (1H, d) 7.22 (2H, d) 6.88 - 6.95 (1H, m) 3.69 (3H, s) 2.64 - 2.75 (2H, m) 1.68 (2H, dt) 1.36 - 1.51 (2H, m) 0.98 (3H, t)
2.011	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> -chexilo	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.61 - 7.57 (1H, m), 7.24 - 7.20 (2H, m), 7.00 - 6.96 (1H, m), 4.78 (2H, dd), 3.79 (3H, s), 3.48 (2H, d), 1.75 - 1.64 (5H, m), 1.30 - 1.12 (4H, m), 1.01 - 0.88 (2H, m)

## ES 2 577 381 T3

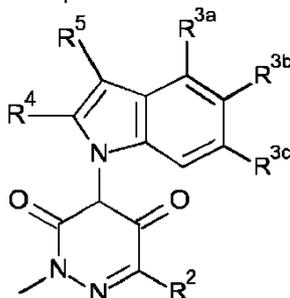
Compuesto	R <sup>2</sup>	RMN
2.012	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.58 - 7.54 (1H, m), 7.24 - 7.18 (2H, m), 6.85 - 6.80 (1H, m), 4.62 (2H, dd), 3.93 (2H, q), 3.58 (3H, s)
2.013	<i>i</i> Pr	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.61 - 7.58 (1H, m), 7.29 - 7.22 (2H, m), 6.92 - 6.88 (1H, m), 3.69 (3H, s), 3.18 (1H, septet), 1.30 - 1.27 (6H, m)
2.014	-CH <sub>2</sub> O <i>i</i> Pr	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.58 - 7.55 (1H, m), 7.23 - 7.19 (2H, m), 6.97 - 6.93 (1H, m), 4.76 (2H, s), 3.87 (1H, m), 3.74 (3H, s), 1.28 (6H, d)
2.015	-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.60 - 7.56 (1H, m), 7.23 - 7.19 (2H, m), 6.98 - 6.94 (1H, m), 4.74 (2H, dd), 3.83 - 3.81 (2H, m), 3.76 (3H, s), 3.61 - 3.58 (2H, m), 3.35 (3H, s)
2.016	-C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.62 - 7.53 (1H, m), 7.31 - 7.23 (2H, m), 7.04 (1H, s), 5.94 - 5.88 (1H, m), 5.56 - 5.47 (1H, m), 3.76 (3H, s), 2.23 - 2.17 (3H, m)
2.017	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.58 - 7.54 (1H, m), 7.27 - 7.21 (2H, m), 7.04 - 7.00 (1H, m), 3.74 (3H, s), 3.12 (2H, q), 1.42 (3H, t)
2.018	-O- <i>n</i> Pr	(DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 7.55 - 7.51 (1H, m), 7.23 - 7.19 (2H, m), 7.11 - 7.07 (1H, m), 4.14 (2H, t), 3.50 (3H, s), 1.78 (2H, m), 1.00 (3H, t)
2.019	-O-CH <sub>2</sub> - <i>i</i> Pr	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.60 - 7.57 (1H, m), 7.24 - 7.20 (2H, m), 6.98 - 6.96 (1H, m), 4.10 (2H, d), 3.67 (3H, s), 2.16 (1H, m), 1.05 (6H, d)
2.020	-O-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.58 - 7.56 (1H, m), 7.23 - 7.19 (2H, m), 6.95 - 6.92 (1H, m), 6.11 (1H, tt), 4.47 (2H, td), 3.64 (3H, s)
2.021	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.61 - 7.58 (1H, m), 7.25 - 7.22 (2H, m), 6.98 - 6.95 (1H, m), 3.71 (3H, s), 2.86 (6H, s)
2.022	-OCH <sub>3</sub>	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.55 - 7.51 (1H, m), 7.25 - 7.19 (2H, m), 7.04 - 7.00 (1H, m), 4.01 (3H, s), 3.66 (3H, s)
2.023	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.60 - 7.57 (1H, m), 7.24 - 7.20 (2H, m), 6.99 - 6.96 (1H, m), 4.40 (2H, q), 3.68 (3H, s), 1.48 (3H, t)
2.024	-OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.57 - 7.53 (1H, m), 7.27 - 7.20 (2H, m), 7.07 - 7.03 (1H, m), 4.90 - 4.83 (2H, m), 3.66 (3H, s)
2.025	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(d <sub>4</sub> MeOH) 7.56 (1H, m), 7.26 - 7.21 (2H, m), 6.99 (1H, m), 6.08 (1H, m), 5.21 - 5.13 (2H, m), 3.72 (3H, s), 3.51 (2H, dt)
2.026	- <i>c</i> Pr	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.62 (1H, m), 7.29 - 7.24 (2H, m), 6.96 (1H, m), 3.70 (3H, s), 2.17 (1H, m), 1.08 - 1.01 (4H, m)
2.027	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.62 (1H, m), 7.26 (1H, dd), 7.24 (1H, dd), 6.94 (1H, dd), 3.73 (3H, m), 2.75 (2H, q), 1.29 (3H, t)
2.028	-Br	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.61 (1H, m), 7.28 - 7.26 (2H, m), 6.94 (1H, m), 3.78 (3H, s)
2.029	-C(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	(d <sub>6</sub> -DMSO) 12.09 (1H, s a), 7.58 - 7.54 (1H, m), 7.29 - 7.23 (2H, m), 7.10 - 7.02 (1H, m), 4.67 - 4.62 (1H, m), 3.64 (3H, s), 3.30 (3H, d), 1.47 - 1.44 (3H, m).
2.030	-CHFCH <sub>3</sub>	(d <sub>6</sub> -DMSO) 7.58 - 7.54 (1H, m), 7.28 - 7.24 (2H, m), 7.10 - 7.06 (1H, m), 5.88 (1H, dq), 3.66 (3H, s), 1.67 (3H, dd).
2.031	-CF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(d <sub>6</sub> -DMSO) 7.58 - 7.54 (1H, m), 7.29 - 7.24 (2H, m), 7.15 - 7.11 (1H, m), 3.66 (3H, s), 2.04 (3H, t).
2.032	-CH(OH)CH <sub>3</sub>	(d <sub>6</sub> -DMSO) 7.60 - 7.56 (1H, m), 7.29 - 7.24 (2H, m), 7.08 - 7.02 (1H, m), 5.15 - 5.09 (1H, m), 3.78 (3H, s), 1.61 - 1.58 (3H, m).
2.033	-C(O)CH <sub>3</sub>	(d <sub>6</sub> -DMSO) 7.58 - 7.52 (1H, m), 7.27 - 7.23 (2H, m), 7.19 - 7.14 (1H, m), 3.80 (3H, s), 2.61 (3H, m).
2.034	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	(d <sub>4</sub> -metanol) 7.61 - 7.57 (1H, m), 7.29 - 7.24 (2H, m), 7.06 - 7.02 (1H, m), 6.35 (1H, tt), 3.76 (3H, s), 3.36 (2H, td).

TABLA 3 - Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.



Compuesto	X <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	G	RMN
3.001	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)-S- <i>i</i> Pr	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.52 - 7.57 (1H, m), 7.21 - 7.27 (2H, m), 6.94 - 6.98 (1H, m), 3.86 (3H, s), 3.22 (1H, sept), 2.38 (3H, s), 1.11 (3H, d), 1.04 (3H, d).
3.002	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)-morfolinilo	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.57 - 7.61 (1H, m), 7.21 - 7.25 (2H, m), 6.99 - 7.03 (1H, m), 3.87 (3H, s), 2.92 3.35 (8H, m), 2.38 (3H, s).
3.003	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)- <i>i</i> Pr	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.55 - 7.58 (1H, m), 7.21 - 7.28 (2H, m), 6.96 - 7.02 (1H, m), 4.61 (1H, sept), 3.85 (3H, s), 2.40 (3H, s), 1.03 (3H, d), 0.98 (3H, d).
3.004	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)OCH <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.55 - 7.59 (1H, m), 7.22 - 7.27 (2H, m), 6.95 - 7.01 (1H, m), 3.86 (3H, s), 3.64 (3H, s), 2.39 (3H, s).
3.005	N	-	-C(O)OCH <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.93 (1H, s), 7.71 (1H, d), 7.51 (1H, m), 7.39 (1H, d), 7.32 (1H, t), 3.92 (3H, s), 3.85 (3H, s)
3.006	N	-	-C(O)CH <sub>3</sub>	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.85 (1H, s), 7.71 (1H, d), 7.52 (1H, t), 7.38 (1H, d), 7.32 (1H, t), 3.92 (3H, s), 2.19 (3H, s)
3.007	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)-S- <i>t</i> Butilo	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.54 - 7.57 (1H, m), 7.22 - 7.25 (2H, m), 6.94 - 6.99 (1H, m), 3.85 (3H, s), 2.38 (3H, s), 1.19 (9H, s).
3.008	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)- <i>t</i> Butilo	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.54 - 7.58 (1H, m), 7.19 - 7.25 (2H, m), 6.95 - 6.99 (1H, m), 3.88 (3H, s), 2.30 (3H, s), 0.91 (9H, s).
3.009	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)- <i>p</i> -nitrofenilo	(CDCl <sub>3</sub> ) 8.24 (2H, d), 8.16 (2H, d), 7.48 - 7.53 (1H, m), 7.13-7.19 (2H, m), 6.95 - 6.99 (1H, m), 3.68 (3H, s), 2.30 (3H, s).
3.010	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)OCH <sub>2</sub> <i>i</i> Pr	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.53 - 7.57 (1H, m), 7.21 - 7.26 (2H, m), 6.94 - 6.98 (1H, m), 3.84 (3H, s), 2.34 (3H, s), 1.97 - 2.30 (2H, m), 1.67-1.77 (1H, m), 0.64 (3H, d), 0.62 (3H, d).
3.011	CR <sup>4</sup>	-Cl	-C(O)O <i>i</i> Pr	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.55 - 7.58 (1H, m), 7.21 - 7.28 (2H, m), 6.96 - 7.02 (1H, m), 4.61 (1H, sept), 3.85 (3H, s), 2.40 (3H, s), 1.03 (3H, d), 0.98 (3H, d).

TABLA 4 - Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.



5

Compuesto	R <sup>2</sup>	R <sup>3a</sup>	R <sup>3b</sup>	R <sup>3c</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	RMN
4.001	H	H	-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	
4.002	H	-CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	
4.003	H	H	H	-Cl	H	H	
4.004	H	-Cl	H	H	H	H	

Compuesto	R <sup>2</sup>	R <sup>3a</sup>	R <sup>3b</sup>	R <sup>3c</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	RMN
4.005	H	H	H	F	H	H	
4.006	H	H	F	H	H	H	
4.007	H	-F	H	H	H	H	
4.008	H	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	
4.009	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	
4.010	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	
4.011	H	H	-OCH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	
4.012	H	-CF <sub>3</sub>	H	H	Cl	Cl	
4.013	H	-CF <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	
4.014	H	-Br	H	H	Cl	Cl	
4.015	H	H	H	Cl	H	Cl	
4.016	H	H	H	F	Cl	Cl	
4.017	H	H	F	H	Cl	Cl	
4.018	H	H	F	H	H	Cl	
4.019	H	F	H	H	Cl	Cl	
4.020	H	H	H	-CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	
4.021	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	
4.022	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	Cl	Cl	
4.023	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	
4.024	H	H	H	H	Cl	CH <sub>3</sub>	
4.025	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	-C≡N	
4.026	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.53 (1H, m), 7.11 (2H, m), 6.85 (1H, m), 6.55 (1H, s a), 6.42 (1H, s), 3.66 (3H, s), 2.34 (3H, s), 2.19 (3H, d)
4.027	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	(CDCl <sub>3</sub> ) 7.56 (1H, d), 7.18 (2H, m), 6.85 (1H, d), 3.61 (3H, s), 2.28 (3H, s), 2.13 (3H, s)
4.028	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	H	
4.029	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	Br	H	
4.030	-CHF <sub>2</sub>	H	H	H	Cl	H	
4.031	-CHF <sub>2</sub>	H	H	H	Br	H	

## Ejemplos biológicos

Semillas de una variedad de especies de prueba se siembran en suelo estándar en macetas:- *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Setaria faberi* (SETFA), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Ipomoea hederacea* (IPOHE). Después de 8 días de cultivo (después del brote) bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se

## ES 2 577 381 T3

- 5 pulverizan con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo industrial en solución de acetona / agua (50:50) que contiene 0,5% de Tween 20 (monolaurato de polioxietilensorbitano, CAS RN 9005-64-5). Los compuestos se aplican en 1.000 g/ha. A continuación, las plantas de prueba se hacen crecer en un invernadero bajo condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se riegan dos veces al día. Después de 13 días, la prueba se evalúa con respecto al porcentaje de daño provocado a la planta. Las actividades biológicas se muestran en la siguiente tabla sobre una escala de cinco puntos (5 = 80-100%; 4 = 60-79%; 3=40-59%; 2=20-39%; 1=0-19%).

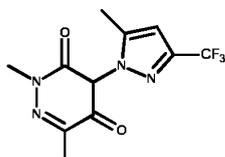
Compuestos	DESPUÉS de la aplicación					
	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
1.001	5	5	2	1	4	5
1.002	5	4	1	1	1	4
1.003	5	5	1	1	2	5
1.004	4	1	1	1	1	1
1.005	5	2	3	1	1	2
1.006	4	1	1	1	1	1
1.007	5	2	1	1	1	1
1.008	4	1	1	1	1	2
1.009	4	4	1	1	1	1
1.010	3	1	1	1	1	1
1.012	5	5	5	1	2	5
1.013	5	5	2	1	1	5
1.014	5	3	1	1	4	4
1.016	5	2	1	1	1	4
1.017	5	3	1	1	1	4
1.020	5	5	1	1	4	5
1.021	5	5	1	2	2	5
1.022	5	3	1	1	2	5
1.023	5	5	1	2	3	5
1.024	5	5	2	1	2	5
1.025	5	4	1	1	1	3
1.026	5	5	3	2	4	5
1.027	5	4	1	1	3	4
2.001	5	3	2	1	2	5
2.002	5	5	1	1	1	5
2.003	2	2	1	1	1	4
2.004	2	2	1	1	1	2
2.005	5	2	1	1	1	5
2.006	4	1	1	1	1	4
2.008	5	3	1	1	1	5
2.009	4	1	1	1	1	2
2.010	4	3	1	1	1	3
2.011	4	2	1	1	1	5
2.012	4	1	1	1	1	4

Compuestos	DESPUÉS de la aplicación					
	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
2.013	4	3	1	1	1	2
2.014	4	2	1	1	1	5
2.015	4	2	1	1	1	5
2.016	4	4	1	1	1	2
2.017	3	4	1	1	2	1
2.018	4	3	1	1	1	4
2.019	4	4	1	1	1	2
2.020	4	4	1	1	1	3
2.021	4	3	1	2	1	3
2.022	5	4	1	1	1	5
2.023	4	2	1	1	1	4
2.024	2	2	1	1	1	1
2.025	5	2	2	1	2	5
2.026	5	4	2	1	1	5
2.027	5	4	1	1	1	5
2.028	5	5	1	1	1	5
3.001	5	5	1	1	1	5
3.002	5	2	1	1	1	5
3.003	5	5	1	1	4	5
3.004	5	5	2	2	4	5
3.005	5	4	1	1	3	5
3.006	5	4	1	2	4	5
3.007	5	5	1	1	1	5
3.008	5	5	1	2	3	5
3.009	5	5	1	1	1	5
3.010	5	5	1	1	3	5
3.011	5	5	2	1	4	5
4.026	5	4	3	2	2	5
4.027	5	5	4	3	5	5

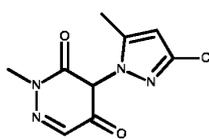
Experimento comparativo

Se efectúa un experimento comparativo para comparar la eficacia biológica de un compuesto de la presente invención con los del documento WO 2011/045271. La prueba se realiza según se esboza anteriormente usando los siguientes compuestos. Se emplean tres dosis de aplicación diferentes (250 g/ha, 500 g/ha y 1000 g/ha).

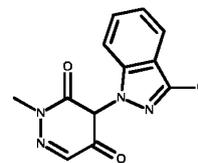
5



Compuesto I-a-9 del documento WO 2011/045271 (Compuesto A)



Compuesto B



Compuesto 1.001 de la presente invención

Los resultados observados se resumen en la Tabla posterior.

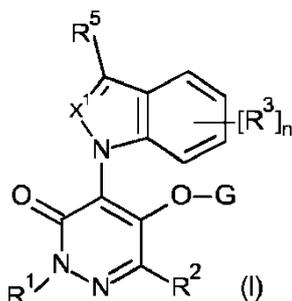
Compuesto	Dosis g/ha	DESPUÉS de la Aplicación					
		SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
Compuesto A	1000	5	4	2	2	3	5
	500	4	4	1	1	2	5
	250	3	3	1	1	1	4
Compuesto B	1000	4	4	1	2	2	5
	500	3	3	1	1	1	2
	250	2	2	1	1	1	1
1.001	1000	5	4	3	2	3	5
	500	5	4	1	2	3	5
	250	5	4	1	2	2	5

Estos resultados muestran que los compuestos de la presente invención exhiben una eficacia incrementada con relación a los divulgados en el documento WO2011/045271, lo que es particularmente evidente a dosis de aplicación inferiores.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de Fórmula (I):



o una sal agrónomamente aceptable del mismo,

5

en donde:-

$X^1$  es N o  $CR^4$ ;

$R^1$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxi( $C_1-C_2$ )-alquilo( $C_1-C_2$ ), alquenilo  $C_2-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , haloalquenilo  $C_2-C_4$ , alquinilo  $C_2-C_4$  y haloalquinilo  $C_2-C_4$ ;

10  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , haloalcoxi  $C_1-C_6$ , haloalcoxi( $C_1-C_3$ )-alquil( $C_1-C_3$ )-, alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_3$ )-alquilo( $C_1-C_3$ ), alcoxi( $C_1-C_3$ )-alcoxi( $C_1-C_3$ )-alquil( $C_1-C_3$ )-, cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , haloalquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$ , hidroxialquil( $C_1-C_6$ )-, alquil( $C_1-C_6$ )carbonil-,  $-S(O)_p$ -alquilo( $C_1-C_6$ ), amino, alquil( $C_1-C_6$ )-amino, di-alquil( $C_1-C_6$ )-amino,  $-C$ (alquil  $C_1-C_3$ )=N-O-alquilo( $C_1-C_3$ ) y haloalquinilo  $C_2-C_6$ ;

15  $R^3$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_6$ )-carbonilo y  $-S(O)_p$ -alquilo( $C_1-C_6$ );

$R^4$  y  $R^5$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_6$ )-carbonilo y  $-S(O)_p$ -alquilo( $C_1-C_6$ );

20 G es hidrógeno o  $-C(O)-R^6$ ;

$R^6$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_6$ , alquenilo  $C_1-C_6$ , alquinilo  $C_1-C_6$ , alquil( $C_1-C_6$ )-S-, alcoxi  $C_1-C_6$ ,  $-NR^7R^8$  y fenilo opcionalmente sustituido con uno o más  $R^9$ ;

$R^7$  y  $R^8$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_6$ )-;

en donde  $R^7$  y  $R^8$  pueden formar juntos un anillo de morfolinilo;

25  $R^9$  se selecciona del grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo  $C_1-C_3$ , haloalquilo  $C_1-C_3$ , alcoxi  $C_1-C_3$  y haloalcoxi  $C_1-C_3$ ;

$n = 0, 1, 2, 3$  o  $4$ ; y

$p = 0, 1$  o  $2$ .

30 2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que G es hidrógeno.

3. Un compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , alcoxi( $C_1-C_3$ )-alquilo( $C_1-C_3$ ), cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alquenilo  $C_2-C_6$ , haloalquenilo  $C_2-C_6$ , alquinilo  $C_2-C_6$  y haloalquinilo  $C_2-C_6$ .

35 4. Un compuesto según la reivindicación 3, en el que  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, ciclopropilo y metoximetilo.

5. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que  $R^2$  es metilo.
6. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que  $n = 0$ .
- 5 7. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que  $R^1$  se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y *n*-propilo.
8. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que  $X^1$  es N.
- 10 9. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que  $X^1$  es  $CR^4$ .
10. Un compuesto según la reivindicación 9, en el que  $R^4$  es halógeno y/o  $R^5$  es halógeno.
11. Una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida según una cualquiera de las  
15 reivindicaciones previas y un adyuvante de formulación agrícola aceptable.
12. Una composición herbicida según la reivindicación 11, que comprende además al menos un plaguicida adicional.
13. Una composición herbicida según la reivindicación 12, en la que el plaguicida adicional es un herbicida o un  
20 protector frente a herbicidas.
14. Un método para combatir las malas hierbas en un emplazamiento que comprende la aplicación al  
emplazamiento de una cantidad que combate las malas hierbas de una composición según una cualquiera de las  
reivindicaciones 11 a 13.  
25
15. Uso de un compuesto de Fórmula (I) según la reivindicación 1, como un herbicida.