



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1016044-2 A2



(22) Data do Depósito: 31/03/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 18/08/2020

(54) Título: COMPOSTOS HERBICIDAS

(51) Int. Cl.: C07D 471/04; C07D 215/227; A01N 43/90.

(30) Prioridade Unionista: 05/10/2009 GB 09 17407.9; 06/04/2009 GB 09 05963.5.

(71) Depositante(es): SYNGENTA LIMITED.

(72) Inventor(es): ROGER SALMON; GLYNN MITCHELL; JAMES ALAN MORRIS.

(86) Pedido PCT: PCT GB2010000638 de 31/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/116122 de 14/10/2010

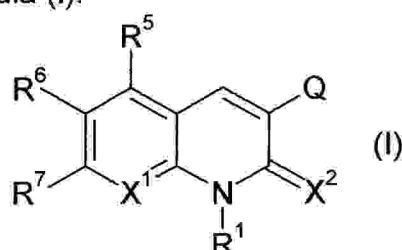
(85) Data da Fase Nacional: 05/10/2011

(57) Resumo: COMPOSTOS HERBICIDAS. A presente invenção refere-se a novos derivados de oxopiridina e tionopiridina herbicidas de fórmula (I), ou um sal agronomicamente aceitável do referido composto, em que R1, R5, R6, R7, X1, X2 e Q são conforme definidos aqui. A invenção adicionalmente se refere a processos e intermediários para a preparação dos derivados de oxopiridina, a composições as quais compreendem os compostos herbicidas, - e a sua aplicação para controlar pragas, em particular em colheitas de plantas úteis.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSTOS HERBICIDAS".

A presente invenção refere-se a novos derivados de oxopiridina e tionopiridina herbicidas, a processos para sua preparação, a composições as quais compreendem os compostos herbicidas, e a seu uso para controlar pragas, em particular em colheitas de plantas úteis, ou para inibir o crescimento de plantas.

De acordo com a presente invenção é proporcionado um composto herbicida de fórmula (I):



ou um sal agronomicamente aceitável do referido composto, em que:-

R¹ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, C₁-C₆ alquila, C₁-C₆ haloalquila, C₁-C₃ alcóxi-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ alcóxi-C₁-C₃ alcóxi-C₁-C₃-alquila, C₁-C₃ alcóxi-C₁-C₃-haloalquila, C₁-C₃-alcóxi-C₁-C₃-alcóxi-C₁-C₃-haloalquila, cicloalcóxi-C₁-C₃-alquila C₄-C₆-oxa-substituída, cicloalquil-C₁-C₃-alcóxi-C₁-C₃-alquila C₄-C₆-oxa-substituída, cicloalcóxi-C₁-C₃-haloalquila C₄-C₆-oxa-substituída, cicloalquil-C₁-C₃-alcóxi-C₁-C₃-haloalquila C₄-C₆-oxa-substituída, (C₁-C₃ alcanossulfonil-C₁-C₃ alquilamino)-C₁-C₃ alquila, (C₁-C₃ alcanossulfonil-C₃-C₄ cicloalquilamino)-C₁-C₃alquila, C₁-C₆ alquilcarbonil-C₁-C₃ alquila, C₃-C₆ cicloalquil-C₂-C₆ alquenila, C₃-C₆ alquínila, C₂-C₆-alquenila, C₂-C₆-haloalquenila, ciano-C₁-C₆-alquila, arilcarbonil-C₁-C₃-alquila (em que a arila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais substituintes entre o grupo consistindo em halo, C₁-C₃-alcóxi, C₁-C₃-alquila, C₁-C₃ haloalquila), aril-C₁-C₆ alquila, arilóxi-C₁-C₆ alquila (em que em ambos os casos a arila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais substituintes entre o grupo consistindo em halo, C₁-C₃-alcóxi, C₁-C₃-alquila, C₁-C₃ haloalquila), e um sistema de anéis mono- ou bicíclico de três a dez membros, o qual pode ser aromático, saturado ou parcialmente saturado e pode conter de 1 a 4

heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em nitrogênio, oxigênio e enxofre, o sistema de anéis sendo opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados entre o grupo consistindo em C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ haloalquila, C₁-C₃ alquenila, C₁-C₃ alquinila, C₁-C₃ alcóxi, C₁-C₃ haloalcóxi, C₁-C₆ alquil-S(O)p-, C₁-C₆ haloalquil-S(O)p-, arila, aril-S(O)p, heteroaril-S(O)p, arilóxi, heteroarilóxi, C₁-C₃ alcóxicarbonila, C₁-C₃ alquilamino-S(O)p-, C₁-C₃ alquilamino-S(O)p-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ dialquilamino-S(O)p-, C₁-C₃ dialquilamino-S(O)p-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ alquilaminocarbonil-, C₁-C₃ alquilaminocarbonil-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ dialquilaminocarbonila, C₁-C₃ dialquilaminocarbonil-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ alquilcarbonilamino, C₁-C₃ alquil-S(O)p-amino, ciano e nitro; os substituintes heteroarila contendo um a três heteroátomos cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, e em que o componente arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados entre o grupo consistindo em halo, C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ haloalquila, C₁-C₃ alcóxi, C₁-C₃ haloalcóxi, fenila, ciano e nitro;

R⁵ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, cloro, flúor e metila;

R⁶ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, flúor, cloro, hidroxila e metila;

R⁷ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, ciano, nitro, halogênio, hidroxila, sulfidril, C₁-C₆ alquila, C₃-C₆ cicloalquila, C₁-C₆ haloalquila, C₂-C₆ haloalquenila, C₂-C₆ alquenila, aril-C₂-C₆ alquenila, C₃-C₆ alquinila, C₁-C₆ alcóxi, C₄-C₇ cicloalcóxi, C₁-C₆ haloalcóxi, C₁-C₆ alquil-S(O)p, C₃-C₆ cicloalquil-S(O)p, C₁-C₆ haloalquil-S(O)p, C₃-C₆ halocicloalquil-S(O)p, C₁-C₆ alquilcarbonilamino, (C₁-C₆ alquilcarbonil)C₁-C₃ alquilamino, (C₃-C₆ cicloalquilcarbonil)amino, (C₃-C₆ cicloalquilcarbonil)C₁-C₃ alquilamino, arilcarbonilamino, (arilcarbonil)-C₁-C₃ alquilamino, (heteroarilcarbonil)amino, (heteroarilcarbonil)C₁-C₃ alquilamino, amino, C₁-C₆ alquilamino, C₂-C₆ dialquilamino, C₂-C₆ alquenilamino, C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₆-alquilamino, (C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₄-alquil)-C₁-C₆-alquilamino, C₃-C₆ cicloalquilamino, C₃-C₆ ciclo-haloal-

quilamino, C₁-C₃ alcóxi-C₃-C₆ cicloalquilamino, C₃-C₆ alquinilamino, dialquilamino nos quais os substituintes unem para formar um anel de 4 a 6 membros (por exemplo, pírrolidinila, piperidinila) opcionalmente contendo oxigênio (por exemplo, morfolinila) e/ou opcionalmente substituído por C₁-C₃-alcóxi e/ou halogênio (especialmente flúor), C₂-C₆ dialquilaminossulfonila, C₁-C₆ alquilaminossulfonila, C₁-C₆ alcóxi-C₁-C₆ alquila, C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₆ alcóxi, C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₆ alcóxi-C₁-C₆-alquila, C₃-C₆ alquenil-C₂-C₆ alcóxi, C₃-C₆ alquinil-C₁-C₆ alcóxi, C₁-C₆ alcóxicarbonila, C₁-C₆ alquilcarbonila, C₁-C₄ alquilenil-S(O)p-R', C₁-C₄ alquilenil-CO₂-R', C₁-C₄ alquilenil-(CO)N-R'R', aril (por exemplo, fenila), aril C₁-C₃ alquila, aril-S(O)p, heteroaril-S(O)p, arilóxi (por exemplo, fenóxi), uma heteroarila de 5 ou 6 membros, heteroaril C₁-C₃ alquila e heteroarilóxi, a heteroarila contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, em que o componente arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ haloalquila, C₁-C₃ alcóxi, C₁-C₃ haloalcóxi, halo, ciano e nitro;

$X^1 = N-(O)_n$ ou C-R⁸;

$X^2 = O$ ou S;

20 $n = 0$ ou 1;

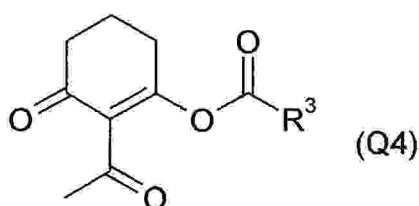
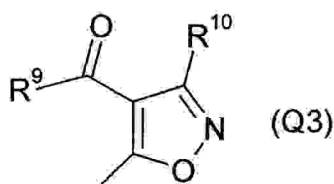
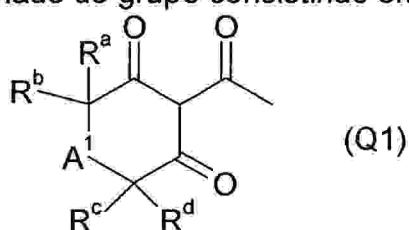
$p = 0, 1$ ou 2;

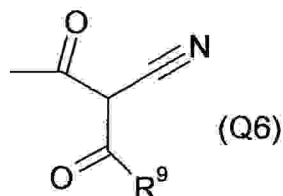
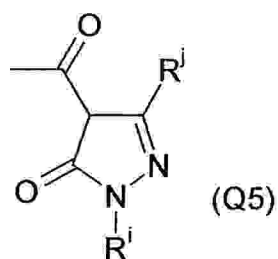
R' é selecionado de modo independente do grupo consistindo em hidrogênio e C₁-C₆ alquila;

25 R⁸ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, C₁-C₆ alquila, C₁-C₆ haloalquila, C₁-C₆ alquilcarbonil-C₁-C₃ alquila, C₃-C₆ cicloalquil-C₂-C₆ alquenila, por exemplo, ciclo-hexilmetilenila, C₃-C₆ alquinila (por exemplo, propargila), C₂-C₆-alquenila (por exemplo, alila), C₁-C₆ alcóxi C₁-C₆ alquila, ciano-C₁-C₆-alquila, arilcarbonil-C₁-C₃-alquila (em que a arila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais substituintes selecionados entre o grupo consistindo em halo, C₁-C₃-alcóxi, C₁-C₃-alquila, C₁-C₃ haloalquila), aril-C₁-C₆ alquila (em que a arila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais substituintes do grupo consistindo em halo, C₁-C₃-

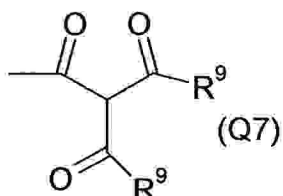
- alcóxi, C₁-C₃-alquila, C₁-C₃ haloalquila), C₁-C₆ alcóxi, C₁-C₆ alcóxi, C₁-C₆ alquila, arila, uma heteroarila de 5 ou 6 membros, uma heteroaril-C₁-C₃-alquila e heterociclil-C₁-C₃-alquila de 5 ou 6 membros, a heteroarila ou heterociclila contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, e em que o componente de arila, heterociclila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes do grupo consistindo em halogênio, C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ haloalquil e C₁-C₃ alcóxi, ciano e nítro;

Q é selecionado do grupo consistindo em:-





e



em que

A^1 é selecionado do grupo consistindo em O, C(O), S, SO, SO₂ e (CR^eR^f)_q;

5

$q = 0, 1$ ou 2 ;

R^a, R^b, R^c, R^d, R^e e R^f são, cada um, selecionados de modo independente do grupo consistindo em C₁-C₄ alquila, a qual pode ser mono-, di- ou trissubstituída por substituintes selecionados do grupo consistindo em C₁-C₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, C₁-C₄ alquiltio, C₁-C₄ alquilsulfonila, C₁-C₄ alquilsulfonila, C₁-C₄ alquilcarbonila, fenila e heteroarila, sendo possível para os grupos fenila e heteroarila por sua vez serem mono-, di- ou trissubstituídos por substituintes selecionados entre o grupo consistindo em C₁-C₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, C₁-C₄ alquilsulfonila e C₁-C₄ haloalquila, os substituintes sobre o nitrogênio no anel heterocíclico sendo diferentes de halogênio; ou

15

R^a, R^b, R^c, R^d, R^e e R^f são, cada um, selecionados de modo independente do grupo consistindo em hidrogênio, C₁-C₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, C₁-C₄ alquiltio, C₁-C₄

alquilsulfinila, C₁-C₄ alquilsulfonila, C₁-C₄ alquilcarbonila, fenila ou heteroarila, sendo possível para os grupos fenila e heteroarila por sua vez serem mono-, di- ou trissubstituídos por substituintes selecionados do grupo consistindo em C₁-C₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, C₁-C₄ alquilsulfonila e C₁-C₄ haloalquila, os substituintes no nitrogênio no anel heterocíclico sendo diferentes de halogênio; ou

R^a e R^b juntos formam um anel carbocíclico de 3 a 5 membros, o qual pode ser substituído por C₁-C₄ alquila e pode ser interrompido por oxigênio, enxofre, S(O), SO₂, OC(O), NR^g ou por C(O); ou

10 R^a e R^c juntos formam uma cadeia de C₁-C₃ alquilenos, a qual pode ser interrompida por oxigênio, enxofre, SO, SO₂, OC(O), NR^h ou por C(O); sendo possível para a cadeia de C₁-C₃ alquilenos por sua vez ser substituída por C₁-C₄ alquila;

15 R^g e R^h são, cada um, independentemente do outro C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ haloalquila, C₁-C₄ alquilsulfinila, C₁-C₄ alquilcarbonila ou C₁-C₄ alcoxicarbonila;

Rⁱ é C₁-C₄ alquila;

R^j é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, C₁-C₄ alquila e C₃-C₆ cicloalquila;

20 R³ é selecionado do grupo consistindo em C₁-C₆ alquila, opcionalmente substituída com halogênio e/ou C₁-C₃ alcóxi, e C₃-C₆ cicloalquila opcionalmente substituída com halogênio e/ou C₁-C₃ alcóxi;

R⁹ é selecionado do grupo consistindo em ciclopropila, CF₃ e i-Pr;

25 R¹⁰ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, I, Br, SR¹¹, S(O)R¹¹, S(O)₂R¹¹ e CO₂R¹¹; e

R¹¹ é C₁₋₄ alquila.

30 Halogênio engloba flúor, cloro, bromo ou iodo. O mesmo se aplica correspondentemente a halogênio no contexto de outras definições, tais como haloalquila ou haloifenila.

Grupos haloalquila tendo uma extensão de cadeia de a partir de 1 até 6 átomos de carbono são, por exemplo, fluorometila, difluorometila,

trifluorometila, clorometila, diclorometila, triclorometila, 2,2,2-trifluoroetila, 2-fluoroetila, 2-cloroetila, pentafluoroetila, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetila, 2,2,3,3-tetrafluoroetila e 2,2,2-tricloroetila, heptafluoro-n-propila e perfluoro-n-hexila.

- 5 Radicais alquilenila adequados incluem, por exemplo, CH_2 , CH-CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CH_2CHCH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$.

- Radicais haloalquenila adequados incluem grupos alquenila substituídos uma ou mais vezes por halogênio, halogênio sendo flúor, cloro, bromo ou iodo e especialmente flúor ou cloro, por exemplo, 2,2-difluoro-1-
10 metilvinila, 3-fluoropropenila, 3-cloropropenila, 3-bromopropenila, 2,3,3-trifluoropropenila, 2,3,3-tricloropropenila e 4,4,4-trifluorobut-2-en-1-ila. Radicais $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquenila preferenciais substituídos uma vez, duas vezes ou três vezes por halogênio são aqueles tendo uma extensão de cadeia de a partir de 2 até 5 átomos de carbono. Radicais haloalquilalquinila adequados inclu-
15 em, por exemplo, grupos alquilalquinila substituídos uma ou mais vezes por halogênio, halogênio sendo bromo ou iodo e, especialmente, flúor ou cloro, por exemplo, 3-fluoropropinila, 5-cloropent-2-in-1-ila, 5-bromopent-2-in-1-ila, 3,3,3-trifluoropropinila e 4,4,4-trifluoro-but-2-in-1-ila. Grupos alquilalquinila preferenciais substituídos uma ou mais vezes por halogênio são aqueles
20 tendo uma extensão de cadeia de a partir de 3 até 5 átomos de carbono.

- Grupos alcóxi preferencialmente têm uma extensão de cadeia de a partir de 1 até 6 átomos de carbono. Alcóxi é, por exemplo, metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, n-butóxi, isobutóxi, sec-butóxi ou terc-butóxi ou um isômero pentilóxi ou hexilóxi, preferencialmente metóxi e etóxi. Alquilcarboni-
25 la é preferencialmente acetila ou propionila. Alcoxycarbonila é, por exemplo, metoxycarbonila, etoxycarbonila, propoxycarbonila, isopropoxycarbonila, n-butoxycarbonila, isobutoxycarbonila, sec-butoxycarbonila ou terc-butoxycarbonila, preferencialmente metoxycarbonila, etoxycarbonila ou terc-butoxycarbonila.

- Haloalcóxi é, por exemplo, fluorometóxi, difluorometóxi, trifluo-
30 rometóxi, 2,2,2-trifluoroetóxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetóxi, 2-fluoroetóxi, 2-cloroetóxi, 2,2-difluoroetóxi ou 2,2,2-tricloroetóxi, preferencialmente difluorometóxi, 2-cloroetóxi ou trifluorometóxi.

Grupos alquiltio preferencialmente têm uma extensão de cadeia de a partir de 1 até 6 átomos de carbono.

Alquiltio é, por exemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio ou terc-butiltio, preferencialmente metiltio ou etiltio. Alquilsulfinila é, por exemplo, metilsulfinila, etilsulfinila, propilsulfinila, isopropilsulfinila, n-butilsulfinila, isobutilsulfinila, sec-butilsulfinila ou terc-butilsulfinila, preferencialmente metilsulfinila ou etilsulfinila.

Alquilsulfonila é, por exemplo, metilsulfonila, etilsulfonila, propilsulfonila, isopropilsulfonila, n-butilsulfonila, isobutilsulfonila, sec-butilsulfonila ou terc-butilsulfonila, preferencialmente metilsulfonila ou etilsulfonila.

Alquilamino é, por exemplo, metilamino, etilamino, n-propilamino, isopropilamino ou um isômero butilamino. Dialquilamino é, por exemplo, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, n-propilmetilamino, dibutilamino ou diisopropilamino. É dada preferência a grupos alquilamino tendo uma extensão de cadeia de a partir de 1 até 4 átomos de carbono.

Cicloalquilamino ou dicicloalquilamino é, por exemplo, ciclohexilamino ou díciclopropilamino.

Grupos alcoxialquila preferencialmente têm de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxialquila é, por exemplo, metoximetila, metoxietila, etoximetila, etoxietila, n-propoximetila, n-propoxietila, isopropoximetila ou isopropoxietila.

Grupos alquiltioalquila preferencialmente têm de 1 a 6 átomos de carbono. Alquiltioalquila é, por exemplo, metiltiometila, metiltioetila, etiltiometila, etiltioetila, n-propiltiometila, n-propiltioetila, isopropiltiometila, isopropiltioetila, butiltiometila, butiltioetila ou butiltiobutila.

O sistema de anéis mono- ou bicíclico anel de três a dez membros pode ser aromático, saturado ou parcialmente saturado e pode conter de 1 a 4 heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em nitrogênio, oxigênio e enxofre, o sistema de anéis sendo opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados de modo independente entre o grupo consistindo em C₁-C₃alquila, C₁-C₃ haloalquila, C₁-C₃alquenila, C₁-C₃alquinila, C₁-C₃ alcóxi, C₁-C₃ haloalcóxi, C₁-C₆ alquil-S(O)p-, C₁-C₆haloalquil-S(O)p-, arila, aril-S(O)p, heteroaril-S(O)p, ari-

lói, heteroarilói, C₁-C₃ alcóxicarbonila, C₁-C₃ alquilamino-S(O)p-, C₁-C₃ alquilamino-S(O)p-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ dialquilamino-S(O)p-, C₁-C₃ dialquilamino-S(O)p-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ alquilaminocarbonil-, C₁-C₃ alquilaminocarbonil-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ dialquilaminocarbonila, C₁-C₃ dialquilaminocarbonil-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ alquilcarbonilamino, C₁-C₃ alquil-S(O)p-amino, ciano e nitro. Os sistemas de anéis referidos portanto incluem, por exemplo, cicloalquila, fenila, heterociclila e heteroarila. Exemplos de anéis "parcialmente saturados" incluem, por exemplo, 1,4 benzodioxina e 1,3 benzodioxol.

Grupos cicloalquila preferencialmente têm de 3 a 6 átomos de carbono do anel e podem ser substituídos por um ou mais grupos metila; eles são preferencialmente não substituídos, por exemplo, ciclopropila, clobutila, ciclopentila ou ciclo-hexila.

Arla inclui benzila, fenila, inclusive fenila como parte de um substituinte tal como fenói, benzila, benzilói, benzóla, feniltio, fenilalquila, fenoxialquila ou tosila, pode estar em forma mono- ou polissubstituída, em cujo caso os substituintes, conforme desejado, podem estar nas posições orto-, meta- e/ou para.

Heterociclila, por exemplo, inclui morfolinila, tetra-hidrofurila.

Heteroarila, inclusive heteroarila como parte de um substituinte tal como heteroarilói, significa, por exemplo, uma heteroarila de cinco ou seis membros contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre. Deve ser entendido que o componente heteroarila pode ser opcionalmente mono- ou polissubstituído. O termo heteroarila, portanto, inclui, por exemplo, furanila, tiofenila, tiazolila, oxazolila, isoxazolila, tiazolila, pirazolila, isotiazolila, piridila, piridazinila, pirazinila, pirimidinila, triazolila.

Compostos de fórmula I podem conter centros assimétricos e podem estar presentes como um único enantiômero, pares de enantiômeros em qualquer proporção ou, onde estão presentes mais de um centro assimétrico, podem conter diastereômeros em quaisquer proporções possíveis. Tipicamente um dos enantiômeros tem atividade biológica reforçada, comparado com as outras possibilidades.

De modo similar, onde há alquenos dissustituídos, estes podem estar presentes em forma E ou Z ou como misturas de ambas em qualquer proporção.

Além disso, compostos de fórmula I compreendendo Q1, Q5, Q6 ou Q7 ou quando R¹ é hidrogênio pode estar em equilíbrio com formas tautoméricas hidroxila alternativas. Deve ser reconhecido que todas as formas tautoméricas (tautômero único ou misturas dos mesmos), misturas racêmicas e isômeros únicos estão incluídas dentro do âmbito da presente invenção.

A pessoa versada também reconhecerá que se n for 1 com relação à fórmula I para formar o N-óxido então o nitrogênio e oxigênio serão carregados de acordo (N⁺ O⁻).

Em uma modalidade preferencial da presente invenção X² é oxigênio.

Em outra modalidade preferencial R¹ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, C₁-C₆ alquila, C₁-C₆ haloalquila, C₁-C₃ alcóxiC₁-C₃ alquila, C₁-C₃ alcóxi C₂-C₃ alcóxiC₁-C₃ alquila, C₁-C₆ haloalquila, C₂-C₆ haloalquenil C₁-C₃ alcóxi-C₁-C₃ haloalquila e fenila.

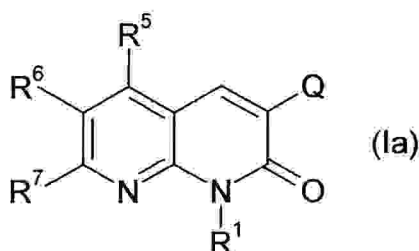
Em outra modalidade preferencial R¹ é arila, preferencialmente fenila, ou uma heteroarila de 5 ou 6 membros contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, e em que a arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituída por um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em halo, C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ haloalquila, C₁-C₃ alcóxi, C₁-C₃ haloalcóxi, C₁-C₆ alquil-S(O)p-, C₁-C₆ haloalquil-S(O)p-, ciano e nitro. Especialmente preferencial é em que R¹ é uma arila opcionalmente substituída selecionado do grupo consistindo em fenila, fenóxi, fenóxi-C₁-C₆ alquila, benzila, tiofenila, 1,4 benzodioxinila, 1,3 benzodioxoleila e piridila.

Em outra modalidade preferencial, R⁵ é hidrogênio ou metila.

Em outra modalidade preferencial, R⁶ é hidrogênio ou flúor.

Em outra modalidade preferencial, R^j é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, metila e ciclopropila.

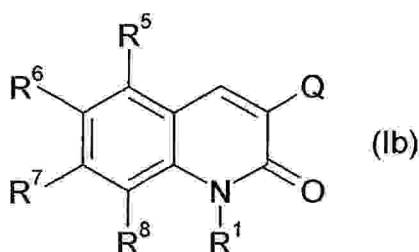
Em outra modalidade preferencial o composto herbicida é de fórmula (Ia):



Em uma modalidade mais preferencial da presente invenção o composto herbicida é de fórmula (Ia) em que Q é Q1, em particular em que A¹ é CR^eR^f e em que R^a, R^b, R^c, R^d, R^e e R^f são hidrogênio, e em que q = 1. Em outra modalidade preferencial da presente invenção Q é Q1, em que A¹ é CR^eR^f e em que, R^b, R^d, R^e e R^f são hidrogênio, R^a e R^c juntos formam uma cadeia de etileno e em que q = 1.

Em outra modalidade preferencial, quando o composto herbicida é de fórmula (Ia) e em que R⁷ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, hidroxila, halogênio, C₁-C₆ alquila, C₃-C₆ cicloalquila, C₁-C₆ haloalquila, C₁-C₆ alcóxi, C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₆-alcóxi, C₁-C₆-alcóxi-C₁-C₆ alquila, C₁-C₆-alcóxi-C₂-C₆-alcóxi-C₁-C₆ alquila, C₁-C₆ alquilamino, C₁-C₆ dialquilamino, C₂-C₆ alquenilamino, C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₃-alquilamino, (C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₄-alquil)-C₁-C₆-alquilamino, C₃-C₆ cicloalquilamino, C₃-C₆ ciclo-haloalquilamino, C₁-C₃ alcóxi-C₃-C₆ cicloalquilamino, C₃-C₆ alquinilamino e grupo dialquilamino, nos quais os substituintes unem-se para formar um anel de 4 a 6 membros, opcionalmente contendo oxigênio, e/ou opcionalmente substituído por C₁-C₃-alcóxi e/ou halogênio, especialmente flúor. Em uma modalidade ainda mais preferencial R⁷ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, flúor, bromo, cloro, metila, etila, 1-metiletila, ciclopropila, fluorometila, 1-fluoroetila, 1,1-difluoroetila, 2,2-difluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, 2,2,2-trifluoroetila, difluoroclorometila, metóxi, etóxi, metoximetila, 1-metoxietila, 2-metoxietóxi, 2-metoxietoximetila, (2-metoxietil)amino e (2-metoxietil)metilamino. Hidrogênio e metila são particularmente preferenciais.

Em outra modalidade preferencial o composto herbicida é de fórmula (Ib):



Em outra modalidade preferencial da presente invenção o composto herbicida é de fórmula (Ib), em que Q é Q1, em particular em que A¹ é CR^eR^f e em que R^a, R^b, R^c, R^d, R^e e R^f são hidrogênio, e em que q = 1. Em outra modalidade preferencial da presente invenção Q é Q1, em que A¹ é CR^eR^f e em que R^b, R^d, R^e e R^f são hidrogênio, R^a e R^c juntos formam uma cadeia de etileno e em que q = 1.

Em outra modalidade preferencial em que o composto herbicida é de fórmula (Ib) e em que R⁷ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, ciano, halogênio, nitro, C₁-C₆ haloalquila, C₁-C₃ alcóxiC₁-C₃ haloalquila, C₁-C₃ alcóxiC₂-C₆-alcóxiC₁-C₃ haloalquila, C₁-C₆ haloalcóxi, C₁-C₆ alquilS(O)p, C₃-C₆ cicloalquilS(O)p, C₁-C₆ haloalquil-S(O)p, C₃-C₆ halocicloalquil-S(O)p, aril-S(O)p e heteroaril-S(O)p. Em uma modalidade ainda mais preferencial, R⁷ é selecionado do grupo consistindo em cloro, flúor, ciano, nitro, fluorometila, difluorometila, trifluorometila, 1-fluoroetila, 1,1-difluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, difluoroclorometila, difluorometóxi, trifluorometóxi, 1,1-difluoroetóxi, metilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfinila, etilsulfonila, fenil sulfonila e fenil sulfonila.

A presente invenção também inclui sais agronomicamente aceitáveis que os compostos de fórmula I podem formar com aminas (por exemplo, amônia, dimetilamina e trietilamina), bases de metais de álcali e de metais alcalinoterrosos ou bases de amônio quaternário. Entre os hidróxidos de metais de álcali e de metais alcalinoterrosos, óxidos, alcóxidos e carbonatos de hidrogênio e carbonatos usados como formadores de sais, é dada ênfase aos hidróxidos, alcóxidos, óxidos e carbonatos de lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio, mas especialmente os de sódio, magnésio e cálcio. Também pode ser usado o sal de trimetilsulfônio correspondente.

Os compostos de fórmula (I) de acordo com a invenção podem

ser usados como herbicidas sozinhos, mas geralmente são formulados em composições herbicidas usando adjuvantes da formulação, tais como veículos, solventes e agentes tensoativos (SFAs). Portanto, a presente invenção adicionalmente proporciona uma composição herbicida compreendendo um
5 composto herbicida de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores e um adjuvante da formulação agricolamente aceitável. A composição pode estar sob a forma de concentrados os quais são diluídos antes do uso, embora também possam ser produzidas composições prontas para uso. A diluição final é geralmente feita com água, mas pode ser feita ao invés de,
10 ou em adição a, água, com, por exemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, óleo ou solventes.

As composições herbicidas geralmente compreendem a partir de 0,1 até 99% em peso, especialmente a partir de 0,1 até 95 % em peso, de compostos de fórmula I e a partir de 1 até 99,9 % em peso de um adjuvante
15 da formulação o qual preferencialmente inclui a partir de 0 até 25 % em peso de uma substância tensoativa.

As composições podem ser escolhidas entre uma série de tipos de formulações, muitas das quais são conhecidas do *Manual on Development and Application of FAO Specifications for Plant Protection Products*, 5th
20 Edition, 1999. Estas incluem pós polvilháveis (DP), pós solúveis (SP), grânulos solúveis em água (SG), grânulos dispersíveis em água (WG), pós umedecíveis (WP), grânulos (GR) (liberação lenta ou rápida), concentrados solúveis (SL), líquidos miscíveis em óleo (OL), líquidos de volume ultrabaixo (UL), concentrados emulsificáveis (EC), concentrados dispersíveis (DC),
25 emulsões (tanto de óleo em água (EW) quanto de água em óleo (EO)), microemulsões (ME), concentrados de suspensão (SC), aerossóis, suspensões de cápsulas (CS) e formulações para tratamento de sementes. O tipo de formulação escolhida em qualquer caso dependerá da finalidade em particular visada e das propriedades físicas, químicas e biológicas do composto de
30 fórmula (I).

Pós polvilháveis (DP) podem ser preparados misturando um composto de fórmula (I) com um ou mais diluentes sólidos (por exemplo,

argilas naturais, caulim, pirofilita, bentonita, alumina, montmorilonita, diatomito, giz, terras diatomáceas, fosfatos de cálcio, carbonatos de cálcio e de magnésio, enxofre, cal, farinhas, talco e outros veículos sólidos orgânicos e inorgânicos) e triturando mecanicamente a mistura até um pó fino.

- 5 Pós solúveis (SP) podem ser preparados misturando um composto de fórmula (I) com um ou mais sais inorgânicos solúveis em água (tais como bicarbonato de sódio, carbonato de sódio ou sulfato de magnésio) ou um ou mais sólidos orgânicos solúveis em água (tais como um polissacarídeo) e, opcionalmente, um ou mais agentes umectantes, um ou mais agentes dispersantes ou uma mistura dos referidos agentes para aumentar a dispersibilidade/solubilidade em água. A mistura é em seguida triturada até um pó fino. Composições similares também podem ser granuladas para formar grânulos solúveis em água (SG).

- 15 Pós umedecíveis (WP) podem ser preparados misturando um composto de Fórmula (I) com um ou mais veículos ou diluentes sólidos, um ou mais agentes umectantes e, preferencialmente, um ou mais agentes dispersantes e, opcionalmente, um ou mais agentes de suspensão para facilitar a dispersão em líquidos. A mistura é em seguida triturada até um pó fino. Composições similares também podem ser granuladas para formar grânulos dispersíveis em água (WG).

- 20 Grânulos (GR) podem ser formados quer por granulação de uma mistura de um composto de fórmula (I) e um ou mais veículos ou diluentes sólidos pulverizados, ou a partir de grânulos vazios preformados absorvendo um composto de fórmula (I) (ou uma solução do mesmo, em um agente adequado) em um material granular poroso (tal como pedra-pomes, argilas de atapulgita, terra de fuller, diatomito, terras diatomáceas ou espigas de milho trituradas) ou por adsorção de um composto de fórmula (I) (ou uma solução do mesmo, em um agente adequado) sobre um material de núcleo duro (tal como areias, silicatos, carbonatos, sulfatos ou fosfatos de minerais) e secagem caso necessário. Agentes os quais são comumente usados para auxiliar a absorção ou adsorção incluem solventes (tais como solventes de petróleo alifáticos e aromáticos, alcoóis, éteres, cetonas e ésteres) e agentes de
- 25
- 30

adesividade (tais como acetatos de polivinila, alcoóis polivinílicos, dextrinas, açúcares e óleos vegetais). Um ou mais aditivos diversos também podem ser incluídos em grânulos (por exemplo, um agente emulsificante, agente umectante ou agente dispersante).

5 Concentrados dispersíveis (DC) podem ser preparados dissolvendo um composto de fórmula (I) em água ou um solvente orgânico, tal como uma cetona, álcool ou éter glicólico. Estas soluções podem conter um agente tensoativo (por exemplo, para aumentar a diluição em água ou prevenir cristalização em um tanque de pulverização).

10 Concentrados emulsificáveis (EC) ou emulsões de óleo em água (EW) podem ser preparados dissolvendo um composto de fórmula (I) em um solvente orgânico (opcionalmente contendo um ou mais agentes umectantes, um ou mais agentes emulsificantes ou uma mistura dos referidos agentes). Solventes orgânicos adequados para uso em concentrados emulsificáveis
15 incluem hidrocarbonetos aromáticos (tais como alquilbenzenos ou alquilnaftalenos, exemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 e SOLVESSO 200; SOLVESSO é uma Marca Registrada), cetonas (tais como ciclohexanona ou metilciclo-hexanona) e alcoóis (tais como álcool benzílico, álcool furfurílico ou butanol), N-alquilpirrolidonas (tais como N-metilpirrolidona
20 ou N-octilpirrolidona), dimetil amidas de ácidos graxos (tais como dimetilamida de ácido graxo C₈-C₁₀) e hidrocarbonetos clorados. Um produto de concentrado emulsificável pode emulsificar espontaneamente em adição a água, para produzir uma emulsão com suficiente estabilidade para possibilitar uso por pulverização através de equipamento apropriado.

25 A preparação de uma emulsão de óleo em água envolve obter um composto de fórmula (I) quer como um líquido (se não for um líquido em temperatura ambiente, pode ser fundido em uma temperatura razoável, tipicamente abaixo de 70°C) ou em solução (dissolvendo-o em um solvente apropriado) e em seguida emulsificando o líquido ou solução resultante em
30 água contendo um ou mais agentes tensoativos, sob elevado cisalhamento, para produzir uma emulsão. Solventes adequados para uso em emulsões de óleo em água incluem óleos vegetais, hidrocarbonetos clorados (tais como

clorobenzenos), solventes aromáticos (tais como alquilbenzenos ou alquil-naftalenos) e outros solventes orgânicos apropriados os quais têm uma baixa solubilidade em água.

Microemulsões (ME) podem ser preparadas misturando água com uma combinação de um ou mais solventes com um ou mais agentes tensoativos, para produzir espontaneamente uma formulação líquida isotrópica termodinamicamente estável. Um composto de fórmula (I) está presente inicialmente quer na água ou na combinação de solvente/agente tensoativo. Solventes adequados para uso em microemulsões incluem aqueles descritos acima para uso em concentrados emulsificáveis ou em emulsões de óleo em água. Uma microemulsão pode ser quer um sistema de óleo em água ou um sistema de água em óleo (qual sistema está presente pode ser determinado por medições da condutividade) e pode ser adequada para misturar pesticidas solúveis em água e solúveis em óleo na mesma formulação. Uma microemulsão é adequada para diluição em água, quer permanecendo como uma microemulsão ou formando uma emulsão de óleo em água convencional.

Concentrados de suspensão (SC) podem compreender suspensões aquosas ou não aquosas de partículas sólidas insolúveis finamente divididas de um composto de fórmula (I). Concentrados de suspensão podem ser preparados por moagem de esferas ou de contas do composto sólido de fórmula (I) em um meio adequado, opcionalmente com um ou mais agentes dispersantes, para produzir uma suspensão de partículas finas do composto. Um ou mais agentes umectantes podem ser incluídos na composição e um agente de suspensão pode ser incluído para reduzir a velocidade na qual as partículas precipitam. Alternativamente, um composto de fórmula (I) pode ser moído a seco e adicionado a água, contendo agentes descritos acima, para produzir o produto final desejado.

Formulações de aerossol compreendem um composto de fórmula (I) e um propelente adequado (por exemplo, *n*-butano). Um composto de fórmula (I) também pode ser dissolvido ou dispersado em um meio adequado (por exemplo, água ou um líquido miscível em água, tal como *n*-propanol)

para proporcionar composições para uso em bombas de pulverização não pressurizadas, acionadas manualmente.

Suspensões de cápsulas (CS) podem ser preparadas em uma maneira similar à preparação de formulações de emulsões de óleo em água, mas com um estágio de polimerização adicional tal que é obtida uma dispersão aquosa de gotículas de óleo, na qual gotícula de óleo é encapsulada por uma concha polimérica e contém um composto de fórmula (I) e, opcionalmente, um veículo ou diluente para o mesmo. A concha polimérica pode ser produzida quer por uma reação de policondensação interfacial ou por um procedimento de coacervação. As composições podem proporcionar liberação controlada do composto de fórmula (I) e podem ser usadas para tratamento de sementes. Um composto de fórmula (I) também pode ser formulado em uma matriz polimérica biodegradável para proporcionar uma liberação lenta e controlada do composto.

A composição pode incluir um ou mais aditivos para melhorar o desempenho biológico da composição, por exemplo, para aumentar o umedecimento, a retenção ou a distribuição sobre superfícies; resistência a escorrer sobre superfícies tratadas; ou absorção ou mobilidade de um composto de fórmula (I). Os aditivos referidos incluem agentes tensoativos (SFAs), aditivos de pulverização à base de óleos, por exemplo, alguns óleos minerais ou óleos de plantas naturais (tais como óleo de soja e de colza), e combinações destes com outros adjuvantes biorreforçadores (ingredientes os quais podem auxiliar ou modificar a ação de um composto de fórmula (I)).

Agentes umectantes, agentes dispersantes e agentes emulsificantes podem ser agentes tensoativos do tipo catiônico, aniônico, anfotérico ou do tipo não iônico.

Agentes tensoativos do tipo catiônico adequados incluem compostos de amônio quaternário (por exemplo, brometo de cetiltrimetil amônio), imidazolinas e sais de amina.

Agentes tensoativos aniônicos adequados incluem sais de metais de álcali de ácidos graxos, sais de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por exemplo, lauril sulfato de sódio), sais de compostos aromáticos sul-

fonados (por exemplo, dodecilbenzenossulfonato de sódio, dodecilbenzenossulfonato de cálcio, butilnaftaleno sulfonato e misturas de di-*isopropil*- e tri-*isopropil*-naftaleno sulfonatos de sódio), sulfatos de éteres, sulfatos de éteres de alcoóis (por exemplo, laureth-3-sulfato de sódio), carboxilatos de éteres (por exemplo, laureth-3-carboxilato de sódio), ésteres de fosfato (produtos da reação entre um ou mais alcoóis graxos e ácido fosfórico (predominantemente mono-ésteres) ou pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por exemplo, a reação entre álcool laurílico e ácido tetrafosfórico; adicionalmente estes produtos podem ser etoxilados), sulfossuccinamatos, sulfonatos de parafina ou de olefina, tauratos e lignossulfonatos.

Agentes tensoativos do tipo anfotérico adequados incluem betaínas, propionatos e glicinatos.

Agentes tensoativos do tipo não iônico adequados incluem produtos da condensação de óxidos de alquilenos, tais como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno ou misturas dos mesmos, com alcoóis graxos (tais como álcool oleílico ou álcool cetílico) ou com fenóis de alquila (tais como octil fenol, nonil fenol ou octilcresol); ésteres parciais derivados de ácidos graxos de cadeia longa ou anidridos de hexitol; produtos da condensação dos referidos ésteres parciais com óxido de etileno; polímeros em bloco (compreendendo óxido de etileno e óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por exemplo, ésteres de polietileno glicol de ácidos graxos); óxidos de amina (por exemplo, óxido de lauril dimetil amina); e lecitinas.

Agentes de suspensão adequados incluem coloides hidrofílicos (tais como polissacarídeos, polivinilpirrolidona ou carboximetilcelulose de sódio) e argilas de dilatação (tais como bentonita ou atapulgita).

A composição da presente pode compreender adicionalmente no mínimo um pesticida adicional. Por exemplo, os compostos de acordo com a invenção também podem ser usados em combinação com outros herbicidas ou reguladores do crescimento de plantas. Em uma modalidade preferencial o pesticida adicional é um herbicida e/ou safener herbicida. Exemplos de semelhantes misturas são (nas quais 'I' representa um composto de fórmula I). I + acetoclor, I + acifluorfen, I + acifluorfen- sódio, I + aclonifen, I +

- acroleína, I + alaclor, I + aloxidim, I + ametrin, I + amicarbazona, I + amido-sulfuron, I + aminopirald, I + amitrol, I + anilofos, I + asulam, I + atrazina, I + azafenidin, I + azinsulfuron, I + BCPC, I + beflubutamid, I + benazolin, I + bencarbazona, I + benfluralin, I + benfuresato, I + bensulfuron, I + bensulfu-
 5 ron-metila, I + bensulida, I + bentazona, I + benzfendizona, I + benzobiciclon, I + benzofenap, I + bifenox, I + bilanafos, I + bispiribac, I + bispiribac-sódio, I + bórax, I + bromacila, I + bromobutida, I + bromoxinila, I + butaclor, I + butamifos, I + butralin, I + butroxidim, I + butilato, I + ácido cacodílico, I + clorato de cálcio, I + cafenstrol, I + carbetamida, I + carfentrazona, I + carfentra-
 10 zona-etila, I + clorflurenol, I + clorflurenol-metila, I + cloridazon, I + clorimuron, I + clorimuron-etila, I + ácido cloroacético, I + clorotoluron, I + clorprofam, I + clorsulfuron, I + clortal, I + clortal-dimetila, I + cinidon-etila, I + cinmetilin, I + cinossulfuron, I + cisanilida, I + cletodim, I + clodinafop, I + clodinafop-propargila, I + clomazona, I + clomeprop, I + clopiralid, I + cloransulam, I +
 15 cloransulam-metila, I + cianazina, I + cicloato, I + ciclossulfamuron, I + ciclo-xidim, I + cihalofop, I + cihalofop-butila, I + 2,4-D, I + daimuron, I + dalapon, I + dazomet, I + 2,4-DB, I + I + desmedifam, I + dicamba, I + diclobenil, I + diclorprop, I + diclorprop-P, I + diclofop, I + diclofop-metila, I + diclossulam, I + difenzoquat, I + metilsulfato de difenzoquat, I + diflufenican, I + diflufenzo-
 20 pir, I + dimefuron, I + dimepiperato, I + dimetaclor, I + dimetametrin, I + dime-tenamid, I + dimetenamid-P, I + dimetipin, I + ácido dimetilarsínico, I + dini-tramina, I + dinoterb, I + difenamid, I + dipropetrin, I + diquat, I + dibrometo de diquat, I + ditiopir, I + diuron, I + endotal, I + EPTC, I + esprocarb, I + etal-fluralin, I + etametsulfuron, I + etametsulfuron-metila, I + etefon, I + etofume-
 25 sato, I + etoxifen, I + etoxisulfuron, I + etobenzanid, I + fenoxaprop-P, I + fe-noxaprop-P-etila, I + fentrazamida, I + sulfato ferroso, I + flamprop-M, I + fla-zassulfuron, I + florasulam, I + fluazifop, I + fluazifop-butila, I + fluazifop-P, I + fluazifop-P-butila, I + fluazolato, I + flucarbazona, I + flucarbazona-sódio, I + flucetossulfuron, I + flucloralin, I + flufenacet, I + flufenpir, I + flufenpir-etila, I
 30 + flumetralin, I + flumetsulam, I + flumiclorac, I + flumiclorac-pentil, I + flumio-xazin, I + flumipropin, I + fluometuron, I + fluoroglicofen, I + fluoroglicofen-etila, I + fluoxaprop, I + flupoxam, I + flupropacil, I + flupropanato, I + flupir-

sulfuron, I + flupirsulfuron-metil-sódio, I + flurenol, I + fluridona, I + flurocloridona, I + fluroxipir, I + flurtamona, I + flutiacet, I + flutiacet-metila, I + fomesafen, I + foransulfuron, I + fosamina, I + glufosinato, I + glufosinato-amônio, I + glifosato, I + halossulfuron, I + halossulfuron-metila, I + haloxifop, I + haloxifop-P, I + hexazinona, I + imazametabenz, I + imazametabenz-metila, I + imazamox, I + imazapic, I + imazapir, I + imazaquin, I + imazetapir, I + imazossulfuron, I + indanofan, I + indaziflam, I + iodometano, I + iodossulfuron, I + iodossulfuron-metil-sódio, I + ioxinil, I + isoproturon, I + isouron, I + isoxaben, I + isoxaclortol, I + isoxaflutol, I + isoxapirifop, I + karbutilato, I + lactofen, I + lenacila, I + linuron, I + mecoprop, I + mecoprop-P, I + mefenacet, I + mefluidida, I + mesossulfuron, I + mesossulfuron-metila, I + mesotriona, I + metam, I + metamifop, I + metamitron, I + metazaclor, I + metabenzthiazuron, I + metazol, I + ácido arsênico de metila, I + metildinron, I + isotiocianato de metila, I + metolaclor, I + S-metolaclor, I + metossulam, I + metoxuron, I + metribuzin, I + metsulfuron, I + metsulfuron-metila, I + molinato, I + monolinuron, I + naproanilida, I + napropamida, I + naptalam, I + neburon, I + nicossulfuron, I + glifosato de n-metila, I + ácido nonanoico, I + norflurazon, I + ácido oleico (ácidos graxos), I + orbencarb, I + ortossulfamuron, I + orizalin, I + oxadiargil, I + oxadiazon, I + oxassulfuron, I + oxaziclomefona, I + oxifluorfen, I + paraquat, I + dicloreto de paraquat, I + pebulato, I + pendimetalin, I + penoxsulam, I + pentaclorofenol, I + pentanoclor, I + pentoxazona, I + petoxamid, I + fenmedifam, I + picloram, I + picolinafen, I + pinoxaden, I + piperofos, I + pretilaclor, I + primissulfuron, I + primissulfuron-metila, I + prodiamina, I + profoxidim, I + prohexadiona-cálcio, I + prometon, I + prometrin, I + propaclor, I + propanila, I + propaquizafof, I + propazina, I + profam, I + propisoclor, I + propoxicarbazona, I + propoxicarbazona-sódio, I + propizamida, I + prossulfocarb, I + prosulfuron, I + piraclonil, I + piraflufen, I + piraflufen-etila, I + pirassulfotol, I + pirazolinato, I + pirazossulfuron, I + pirazossulfuron-etila, I + pirazoxifen, I + piribenzoxim, I + piributicarb, I + piridafol, I + piridate, I + pirifalid, I + piriminobac, I + piriminobac-metila, I + pirimissulfan, I + piritiobac, I + piritiobac-sódio, I + piroxassulfona, I + piroxsulam, I + quinclorac, I + quinmerac, I + quinclamina, I + quizalofop, I + quizalofop-P, I + rinsulfuron, I + sa-

flufenacil, I + setoxidim, I + siduron, I + simazina, I + simetrin, I + clorato de sódio, I + sulcotriona, I + sulfentrazona, I + sulfometuron, I + sulfometuron-metila, I + sulfosato, I + sulfossulfuron, I + ácido sulfúrico, I + tebutiuron, I + tefuriltriona, I + tembotriona, I + tepraloxidim, I + terbacila, I + terbumeton, I + 5 terbutilazina, I + terbutrin, I + tenilclor, I + tiazopir, I + tifensulfuron, I + tien-carbazona, I + tifensulfuron-metila, I + tiobencarb, I + topramezona, I + tral-coxidim, I + tri-alato, I + triasulfuron, I + triaziflam, I + tribenuron, I + tribenu-ron-metila, I + triclopir, I + trietazina, I + trifloxissulfuron, I + trifloxissulfuron-sódio, I + trifluralin, I + triflussulfuron, I + triflusulfuron-metila, I + triidroxitria-10 zine, I + trinexapac-etila, I + tritossulfuron, I + éster etílico de ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetra-hidropirimidin-3-il)fenóxi]-2-piridiloxi]acético (CAS RN 353292-31-6), I + 4-hidróxi-3-[[2-[(2-metoxietóxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5), e I + 4-hidróxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-15 (difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona. Os compostos da presente invenção também podem ser combinados com compostos her-bicidas descritos na publicação de patente internacional N° WO06/024820 e/ou na publicação de patente internacional N° WO07/096576.

Os parceiros da mistura do composto de fórmula I também po-20 dem estar sob a forma de ésteres ou sais, conforme mencionado, por exem-plo, no The Pesticide Manual, Fourteenth Edition, British Crop Protection Council, 2006.

O composto de fórmula I também pode ser usado em misturas com outros agroquímicos tais como fungicidas, nematicidas ou inseticidas,25 cujos exemplos são dados no The Pesticide Manual.

A proporção de mistura do composto de fórmula I para o parcei-ro da mistura é preferencialmente de 1: 100 a 1000:1.

As misturas podem ser usadas vantajosamente nas formulações mencionadas acima (em cujo caso "ingrediente ativo" refere-se à mistura30 respectiva do composto de fórmula I com o parceiro da mistura).

Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção também podem ser usados em combinação com um ou mais *safeners*. Do mesmo

modo, misturas de um composto de fórmula I de acordo com a invenção com um ou mais adicionalmente herbicidas também podem ser usadas em combinação com um ou mais *safeners*. Os *safeners* podem ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexila, ciprossulfamida (CAS RN 221667-31-8), diclormid, fenclorazol-etila, fenclorim, fluxofenim, furilazol e o isômero R correspondente, isoxadifen-etila, mefenpir-dietila, oxabetrinila, e N-isopropil-4-(2-metóxi-benzoilsulfamoil)-benzamida (CAS RN 221668-34-4). Outras possibilidades incluem compostos de *safeners* descritos, por exemplo, na patente europeia N° EP0365484. Particularmente preferenciais são misturas de um composto de fórmula I com ciprossulfamida, isoxadifen-etila e/ou cloquintocet-mexila.

Os *safeners* do composto de fórmula I também podem estar sob a forma de ésteres ou sais, conforme mencionado, por exemplo, no Pesticide Manual, 14^a Edition (BCPC), 2006. A referência a cloquintocet-mexila também se aplica a um sal de lítio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, amônio, amônio quaternário, sulfônio ou fosfônio dos mesmos conforme descrito na publicação de patente internacional N° WO 02/34048, e a referência a fenclorazol-etil também se aplica a fenclorazol, etc.

Preferencialmente a proporção de mistura de composto de fórmula I para *safener* é de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

As misturas podem ser usadas vantajosamente nas formulações mencionadas acima (em cujo caso "ingrediente ativo" refere-se à mistura respectiva de composto de fórmula I com o *safener*).

A presente invenção ainda proporciona adicionalmente um método de controlar seletivamente pragas em um local compreendendo plantas de colheitas e pragas, em que o método compreende uso ao local de uma quantidade controladora de praga de uma composição de acordo com a presente invenção. 'Controlar' significa matar, reduzir ou retardar o crescimento ou prevenir ou reduzir germinação. Geralmente as plantas a serem controladas são plantas indesejáveis (pragas). 'Local' significa a área na qual as plantas estão crescendo ou crescerão.

As taxas de uso dos compostos de fórmula I podem variar den-

tro de amplos limites e dependem da natureza do solo, do método de uso (pré- ou pós-emergência; tratamento de semente; uso à leira das sementes; uso na terra cultivada etc.), da planta da colheita, da praga ou pragas a serem controladas, das condições climáticas predominantes, e de outros fatores governados pelo método de uso, o tempo de uso e a colheita-alvo. Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção são geralmente aplicados em uma taxa de a partir de 10 até 2000 g/ha, especialmente a partir de 50 até 1000 g/ha.

O uso é geralmente feito por pulverização da composição, tipicamente por pulverizador montado em trator para grandes áreas, mas outros métodos tais como polvilhamento (para pós), gotejamento ou banho também podem ser usados.

Plantas úteis nas quais a composição de acordo com a invenção pode ser usada incluem colheitas tais como cereais, por exemplo, cevada e trigo, algodão, colza oleaginosa, girassol, milho, arroz, soja, beterraba sacarina, cana-de-açúcar e relva. Milho é particularmente preferencial.

Plantas de colheitas também podem incluir árvores, tais como árvores frutíferas, palmeiras, coqueiros ou outras nozes. Também são incluídas vinhas tais como uvas, arbustosa de frutos, plantas de frutos e legumes e verduras.

Colheitas devem ser entendidas como também incluindo as colheitas as quais tenham sido tornadas tolerantes a herbicidas ou classes de herbicidas (por exemplo, inibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCase e HPPD) por métodos convencionais de reprodução ou por engenharia genética. Um exemplo de uma colheita que foi tornada tolerante a imidazolinonas, por exemplo, imazamox, por métodos convencionais de reprodução é colza (canola) Clearfield®. Exemplos de colheitas que foram tornadas tolerantes a herbicidas por métodos de engenharia genética incluem, por exemplo, variedades de milhos resistentes a glifosato e a glufosinato disponíveis comercialmente sob os nomes comerciais RoundupReady® e LibertyLink®.

Em uma modalidade preferencial a planta da colheita é tornada tolerante a inibidores de HPPD através de engenharia genética. Métodos de

tornar plantas de colheitas tolerantes a inibidores de HPPD são conhecidos, por exemplo, da publicação de patente internacional N^o WO0246387. Portanto, em uma modalidade ainda mais preferencial, a planta da colheita é transgênica com relação a um polinucleotídeo compreendendo uma sequência de DNA a qual codifica uma enzima HPPD resistente a inibidor de HPPD derivada de uma bactéria, mais particularmente de *Pseudomonas fluorescens* ou *Shewanella colwelliana*, ou de uma planta, mais particularmente, derivada de uma planta monocotiledônea ou, ainda mais particularmente, de uma espécie de cevada, milho, trigo, arroz, *Brachiaria*, *Chenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* ou *Avena*.

Colheitas também devem ser entendidas como sendo aquelas as quais tenham sido tornadas resistentes a insetos prejudiciais por métodos de engenharia genética, por exemplo, milho Bt (resistente à broca do milho Europeu), algodão Bt (resistente ao gorgulho do algodão) e também batatas Bt (resistentes ao besouro do Colorado). Exemplos de milho Bt são os híbridos de milho Bt 176 de NK[®] (Syngenta Seeds). A toxina Bt é uma proteína que é formada naturalmente por bactérias do solo *Bacillus thuringiensis*. Exemplos de toxinas, ou plantas transgênicas capazes de sintetizar as toxinas referidas, são descritos no requerimento de patente europeia N^o EP-A-451 878, no requerimento de patente europeia N^o EP-A-374 753, na publicação de patente internacional N^o WO 93/07278, na publicação de patente internacional N^o WO 95/34656, na publicação de patente internacional N^o WO 03/052073 e no requerimento de patente europeia N^o EP-A-427 529. Exemplos de plantas transgênicas compreendendo um ou mais genes que codificam para uma resistência a inseticida e expressam uma ou mais toxinas são KnockOut[®] (milho), Yield Gard[®] (milho), NuCOTIN33B[®] (algodão), Bollgard[®] (algodão), NewLeaf[®] (batatas), NatureGard[®] e Protexcta[®]. Colheitas de plantas ou material de sementes das mesmas podem ser tanto resistentes a herbicidas quanto, ao mesmo tempo, resistentes à alimentação por inseto (eventos transgênicos "empilhados"). Por exemplo, a semente pode ter a capacidade de expressar uma proteína inseticida Cry3 enquanto ao mesmo tempo ser tolerante a glifosato.

Colheitas também devem ser entendidas incluindo aquelas as quais são obtidas por métodos convencionais de reprodução ou engenharia genética e contêm os chamados traços de produção (por exemplo, aumentada estabilidade de armazenamento, maior valor nutricional e melhor sabor).

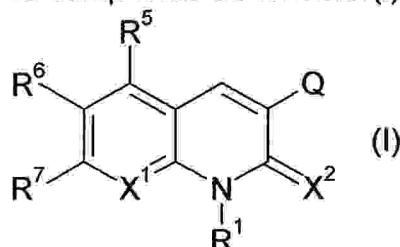
5 Outras plantas úteis incluem grama em terreno, por exemplo, em campos de golf, gamados, estacionamentos e acostamentos de estradas, ou cultivadas comercialmente para relvado, e plantas ornamentais tais como flores ou arbustos.

As composições podem ser usadas para controlar plantas indesejáveis (coletivamente, 'pragas'). As pragas a serem controladas podem ser tanto espécies monocotiledôneas, por exemplo, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* e *Sorghum*, quanto espécies dicotiledôneas, por exemplo, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* e *Xanthium*. Pragas também pode incluir plantas as quais podem ser consideradas plantas de colheitas, mas as quais estão crescendo fora de uma área de colheita ('fugas'), ou as quais crescem de sementes que sobraram de uma plantação prévia de uma colheita diferente ('voluntárias'). Semelhantes voluntárias ou fugas podem ser tolerantes a alguns outros herbicidas.

Os compostos da presente invenção podem ser preparados usando os seguintes métodos.

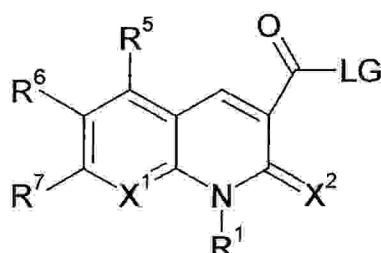
A preparação dos compostos da presente invenção é resumida nos esquemas que se seguem.

Preparação de compostos de fórmula (I)

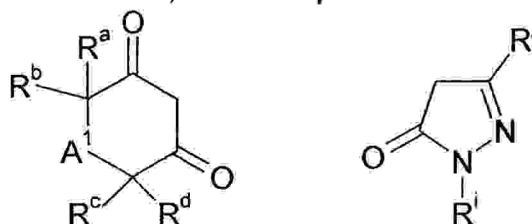


onde Q é selecionado entre Q1 e Q5 é realizado de modo análogo a proces-

5 sos conhecidos (por exemplo, os descritos na publicação de patente internacional N° WO97/46530, na patente europeia N° EP0353187 e na patente dos Estados Unidos N° US 6.498.125) e compreende reagir um composto da seguinte fórmula:

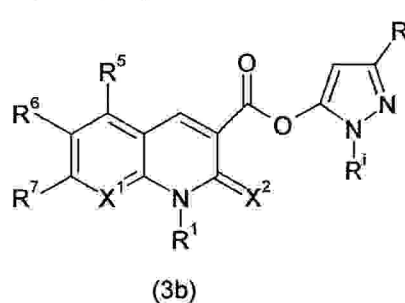
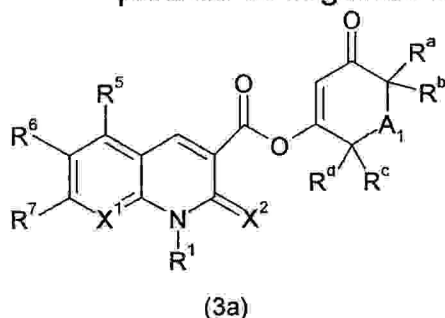


- 5 onde as definições R^1 , R^5 , R^6 , R^7 , X^1 e X^2 são como para fórmula (I) e LG é um grupo de partida adequado, por exemplo, um átomo de halogênio, tal como cloro, ou um grupo alcóxi ou arilóxi, tal como 4-nitrofenóxi, em um solvente orgânico inerte, tal como diclorometano ou acetonitrila, na presença de uma base, tal como trietilamina, com compostos



- 10 em que
 A^1 e R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f e R^i , R^j são conforme definidos previamente;

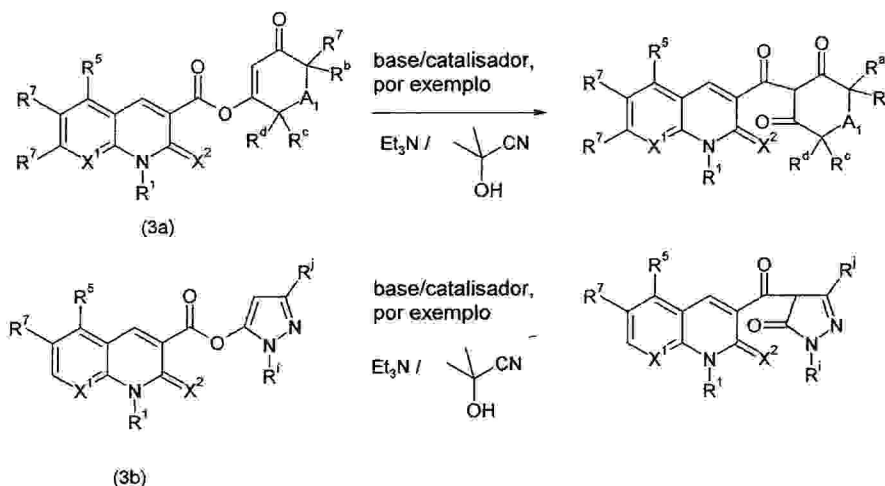
para dar os seguintes ésteres (3a) ou (3b):



- 15 os quais podem ser rearranjados usando catalisadores, tais como 4-dimetilaminopiridina, ou acetona cianidrina, ou um sal de cianureto de metal, tal como cianureto de sódio, na presença de uma base adequada, tal como trietilamina, para dar compostos de fórmula (I). É vantajoso ter um agente desidratante, tal como peneiras moleculares, presente no meio de reação

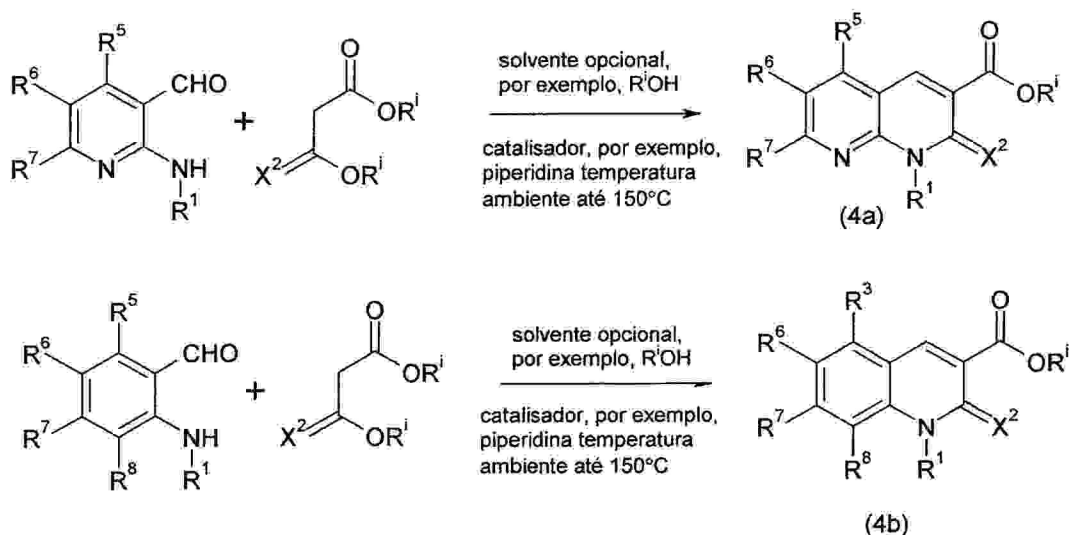
para assegurar que se evite que qualquer água inicialmente presente no solvente ou associada com os outros componentes da mistura da reação cause qualquer hidrólise indesejada de intermediários.

Esquema 1



- 5 Derivados de ácidos 2-oxo ou 2-tiono piridina-3-carboxílicos de fórmulas 3a e 3b podem ser preparados a partir dos ácidos 3-carboxílicos correspondentes, por exemplo, por reação com um agente halogenante adequado, tal como cloreto de oxalila, em um solvente inerte adequado, tal como diclorometano, para gerar os cloretos de ácido 3-carboxílico correspondentes.
- 10 Estes derivados podem por sua vez ser reagidos com, por exemplo, 4-nitrofenol e uma base adequada, tal como trietilamina, em um solvente inerte, tal como diclorometano, para gerar os ésteres 4-nitrofenílicos correspondentes.

- 15 A título de ilustração conforme mostrado no esquema 2, ésteres de ácido 2-oxo-piridina-3-carboxílico ou ésteres de ácido 2-tionoi-piridina-3-carboxílico de fórmula 4a ou de fórmula 4b podem ser obtidos a partir de 2-amino-benzaldeídos e 2-amino-3-formilpiridinas de modo análogo aos métodos descritos na literatura.

Esquema 2

Os ésteres de malonato requeridos ou estão disponíveis comercialmente ou podem ser preparados de modo análogo a métodos descritos na literatura, por exemplo, *Can. J. Chem.* (1968), 46, 2251.

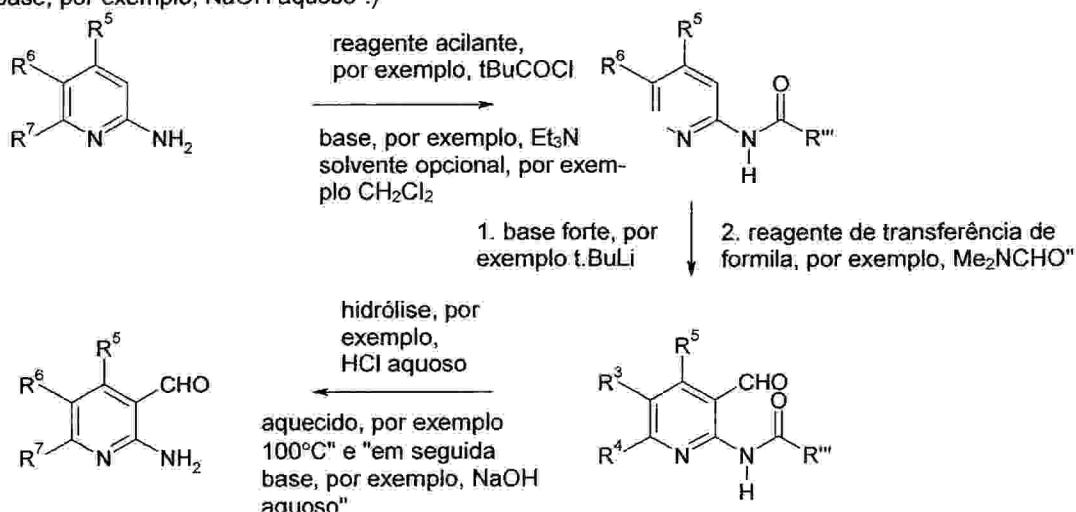
Os 2-aminobenzaldeídos requeridos e as 2-amino-3-formilpiridinas requeridas ou estão disponíveis comercialmente ou podem ser preparados de modo análogo a métodos descritos na literatura, por exemplo, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* (1975), 280(6), 381-3, *J. Org. Chem.* (1983), 48, 3401-3408, *J. Org. Chem.* (1990), 55, 4744-4750 e *Org. Letts.*, (2002), 4, (20) 3481-3484, *Synthesis* (2008) 2674-2770 ou por métodos análogos.

A título de ilustração conforme mostrado no esquema 3, 2-aminopiridinas opcionalmente substituídas podem ser *N*-aciladas, por exemplo, com um reagente acilante adequado, tal como cloreto de acetila ou cloreto de pivaloíla, e uma base adequada, tal como trietilamina, opcionalmente com um catalisador de acilação adequado tal como 4-dimetilaminopiridina, em um solvente inerte, tal como diclorometano, para dar as *N*-(piridin-2-il)amidas correspondentes. De modo análogo a métodos descritos na literatura, estas amidas por sua vez podem ser reagidas com uma base forte, tal como *n*-butillítio ou *t*-butil lítio e em seguida um agente de transferência de formila, tal como *N,N*-dimetilformamida ou *N*-formil-*N*-metilanilina, para dar as *N*-(3-formilpiridin-2-il)amidas correspondentes. As 2-amino-3-formilpi-

ridinas requeridas podem ser obtidas por hidrólise destas amidas usando, por exemplo, ácido clorídrico aquoso aquecido sob refluxo por 1 a 24 horas.

Esquema 3

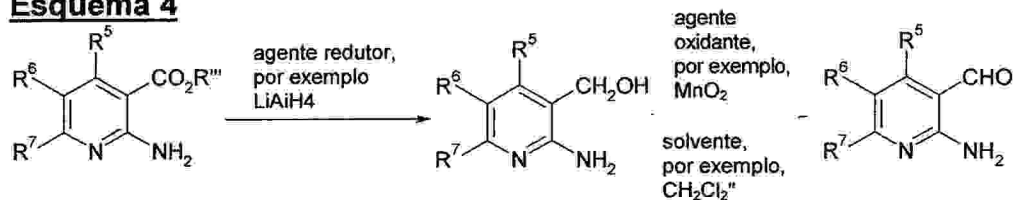
- (N. do T.: Fazer as seguintes substituições no Esquema 3 de fórmulas que se seguem: "reagente acilante, por exemplo, $t\text{BuCOCl}$ ", "base, por exemplo, Et_3N ", "solvente opcional, por exemplo CH_2Cl_2 ", "1. base forte, por exemplo $t\text{BuLi}$ ", "2. reagente de transferência de formila, por exemplo, Me_2NCHO ", "hidrólise, por exemplo, HCl aquoso", "aquecido, por exemplo, 100°C " e "em seguida base, por exemplo, NaOH aquoso".)



- Com relação ao esquema 3, R''' é, por exemplo, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquila.

- Alternativamente, conforme mostrado no esquema 4, ésteres 2-aminopiridina-3-carboxílicos podem ser reduzidos, usando um agente de redução adequado, tal como alumínio hidreto de lítio, em um solvente adequado, tal como tetra-hidrofurano, para 2-amino-3-hidroximetilpiridinas e subsequentemente oxidados, usando um agente oxidante adequado, tal como dióxido de manganês, em um solvente adequado, tal como diclorometano, para as 2-amino-3-formilpiridinas requeridas.

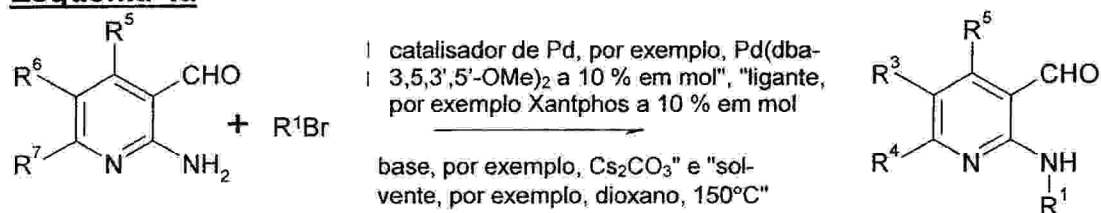
Esquema 4



- Alternativamente, conforme mostrado no esquema 4a, um aldeído de piridina substituído no grupo amino (R^1 não = H) pode ser preparado a partir de um aldeído de piridina ($\text{R}^1 = \text{H}$) por N-substituição com um brometo

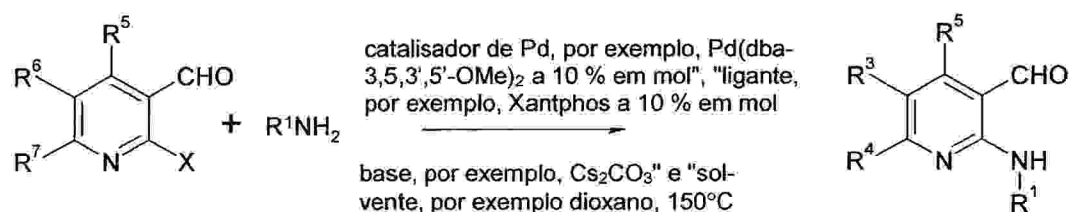
de arila ou heteroarila na presença de um catalisador de paládio adequado e ligante, por exemplo, Pd2(dba)3 e Xantphos, em um solvente adequado tal como dioxano, na presença de uma base, tal como carbonato de cézio.

Esquema 4a

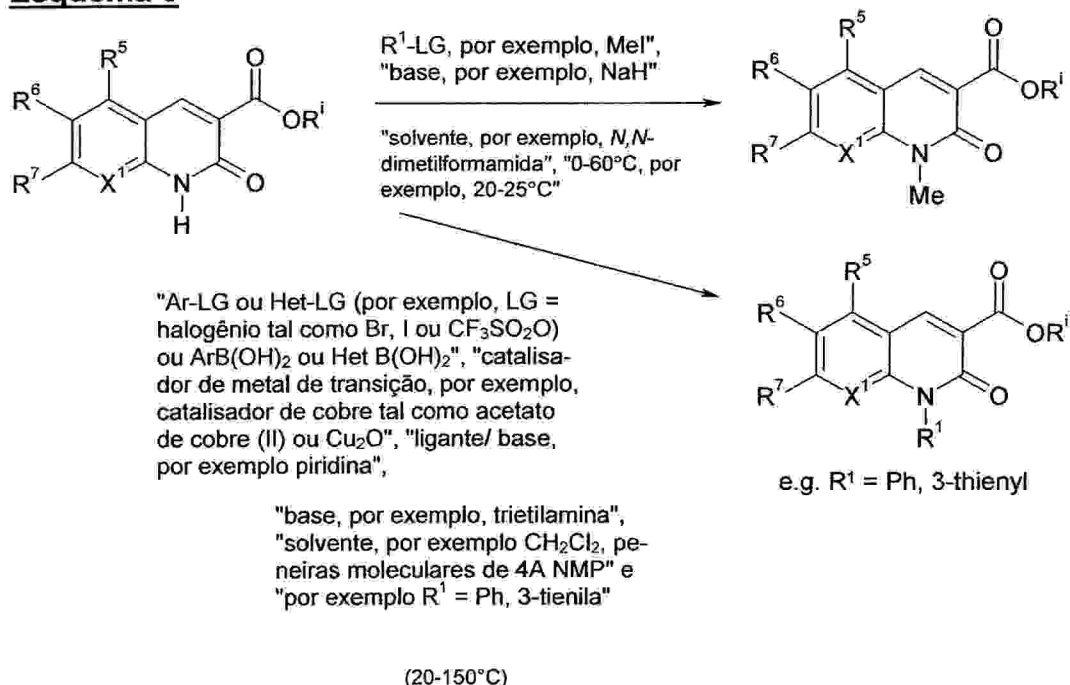


- 5 Alternativamente conforme mostrado no esquema 4b, um aldeído de piridina substituído no grupo amino (R¹ não = H) pode ser preparado a partir de um aldeído de 2-cloro-piridina por reação com uma amina, por exemplo, na presença de um catalisador de paládio adequado e ligante, por exemplo, Pd2(dba)3 e Xantphos, em um solvente adequado tal como dioxano, na presença de uma base, tal como carbonato de cézio.
- 10

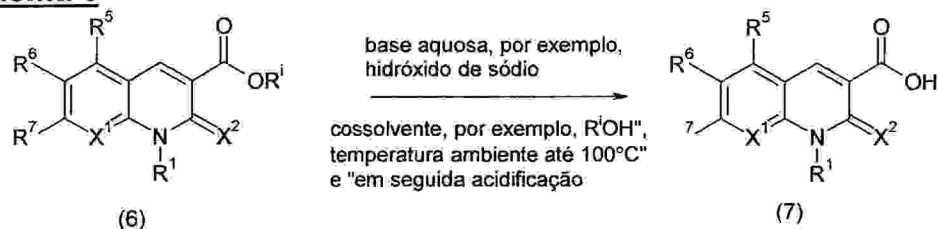
Esquema 4b



- Conforme mostrado no esquema 5, derivados de éster de 2-oxopiridina onde R¹ é hidrogênio podem ser adicionalmente reagidos com agentes alquilantes ou agentes arilantes ou heteroarilantes usando procedimentos descritos na literatura (por exemplo, *Tetrahedron*, (1999), 55, 12757-12770 ou por procedimentos análogos).
- 15

Esquema 5

- Conforme mostrado no esquema 6, derivados de ésteres de áci-
- 5 do piridil-3-carboxílico de fórmula 6 podem ser convenientemente hidrolisa-
 dos para os ácidos carboxílicos correspondentes (7) usando procedimentos
 de rotina, por exemplo, usando hidróxido de sódio aquoso e um cossolvente
 tal como etanol, ou hidróxido de lítio em tetra-hidrofurano aquoso.

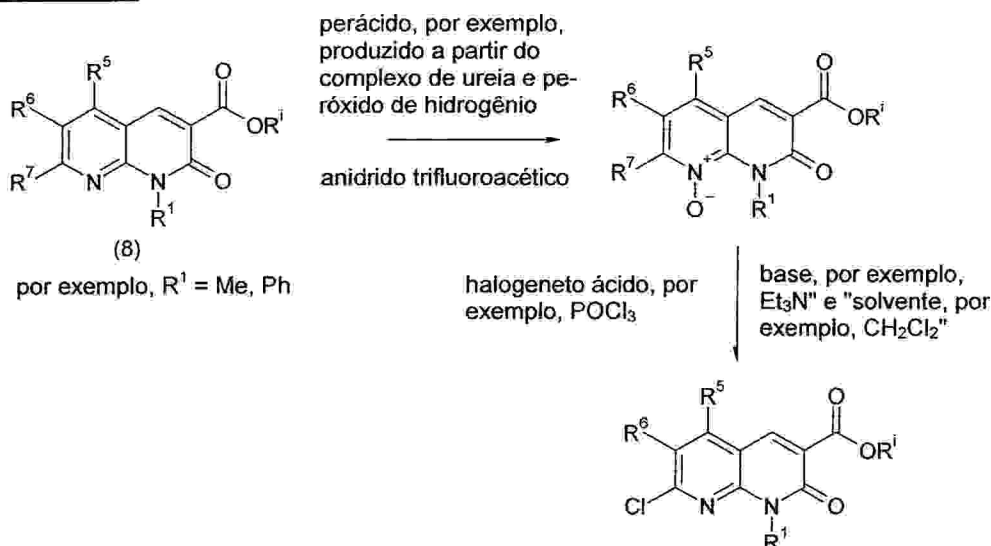
Esquema 6

- Conforme mostrado no esquema 7, ésteres de ácido 2-oxopiridil-
- 10 3-carboxílico de fórmula 8 podem ser convenientemente convertidos para os
 N -óxidos correspondentes usando um oxidante adequado, tal como um pe-
 rácido, por exemplo, ácido per-trifluoroacético gerado a partir de complexo
 de ureia e peróxido de hidrogênio e anidrido de ácido trifluoroacético.

- Os N -óxidos gerados podem ser adicionalmente reagidos com
- 15 um reagente de halogeneto ácido adequado, tal como cloreto de fosforila,
 opcionalmente com uma base adequada, tal como trietilamina, em um sol-
 vente adequado, tal como diclorometano ou 1,2-dicloroetano, em 20°C a

100°C para dar os derivados 7-halo.

Esquema 7



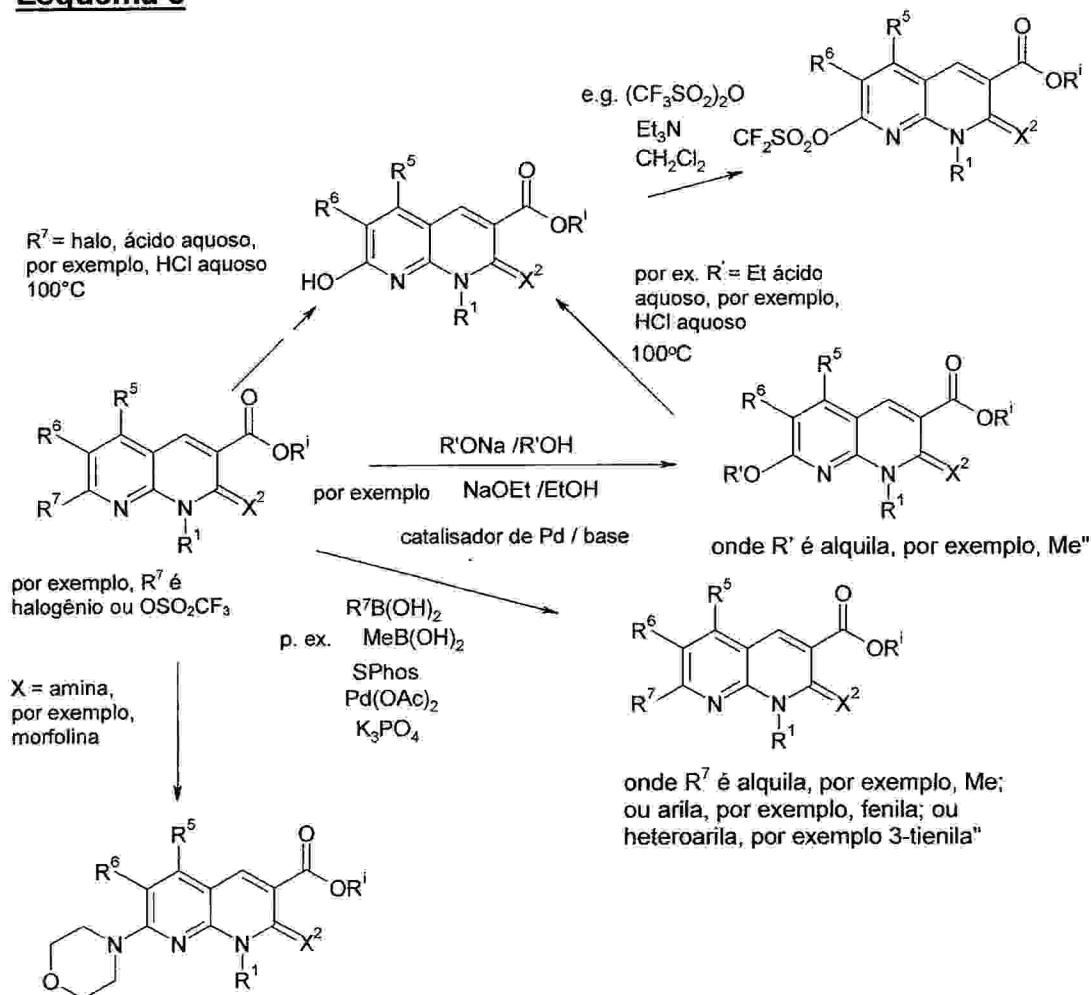
Com relação ao esquema 7, R^i é, por exemplo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila.

- 5 Conforme mostrado no esquema 8, 7-halo-2-oxo ou 7-halo-2-tiono-[1,8]-naftiridinas podem ser adicionalmente transformadas em 7-substituídas-2-oxo ou 2-tiono-[1,8]-naftiridinas adicionais úteis para preparar compostos de fórmula (I). Por exemplo, quando R^5 é hidrogênio ou metila e R^7 é um átomo de cloro, o cloro pode ser deslocado por um reagente alcóxi-
- 10 do, tal como etóxido de sódio, em um solvente adequado, tal como tetra-hidrofurano ou *N,N*-dimetilformamida ou um álcool, tal como etanol, para gerar o derivado de 7-alcóxi-2-oxo ou 7-alcóxi-2-tiono-[1,8]-naftiridina correspondente. De modo similar, 7-halo-2-oxo- ou 7-halo-2-tiono- [1,8]-naftiridinas podem ser reagidas com uma amina, tal como morfolina, em um
- 15 solvente adequado, tal como tetra-hidrofurano, para gerar as 7-alquilamino-2-oxo- ou 7- alquilamino-2-tiono-[1,8]-naftiridinas ou 7-dialquilamino-2-oxo- ou 7-dialquilamino-2-tiono-[1,8]-naftiridinas correspondentes. Adicionalmente, 7-halo-2-oxo- ou 7-halo-2-tiono-[1,8]-naftiridinas, tais como 7-cloro-2-oxo- ou 7-cloro-2-tiono-[1,8]-naftiridinas, 7-alcóxi-2-oxo- ou 7-alcóxi-2-tiono-[1,8]-
- 20 naftiridinas, tais como 7-metóxi-2-oxo- ou 7-metóxi-2-tiono-[1,8]-naftiridinas, podem ser convertidas para 7-hidróxi-2-oxo- ou 7-hidróxi-2-tiono-[1,8]-naftiridinas, por exemplo, por hidrólise sob condições acidíferas, tais como aquecendo com ácido clorídrico aquoso. As reações referidas podem ser

conduzidas em temperaturas de 20°C a 150°C, por exemplo, em um forno de micro-ondas.

Adicionalmente, 7-hidróxi-2-oxo- ou 7-hidróxi-2-tiono-[1,8]-naftiridinas podem ser transformadas para os ésteres de 7-haloalcanosulfonato correspondentes de [1,8]naftiridinas, tais como 2-oxo- ou 2-tiono-7-trifluorometanossulfonilóxi[1,8]naftiridinas, com um agente de acilação adequado, tal como anidrido sulfônico de trifluorometano, e uma base adequada, tal como trietilamina, em um solvente adequado, tal como diclorometano.

Em outro aspecto, 7-halo-2-oxo- ou 7-halo-2-tiono-[1,8]-naftiridinas, tais como 7-cloro-2-oxo- ou 7-cloro-2-tiono-[1,8]-naftiridinas, ou ésteres de 7-haloalcanossulfonato de [1,8]naftiridinas, tais como 2-oxo- ou 2-tiono-7-trifluorometanossulfonilóxi[1,8]naftiridinas, podem ser reagidas com um reagente de ácido borônico de alquila ou arila ou heteroarila, tal como ácido metila borônico ou ácido fenil borônico ou ácido 3-tienil borônico, na presença de um catalisador de paládio, tal como acetato de paládio, e uma base adequada tal como fosfato de potássio e um ligante de paládio adequado, tal como diciclo-hexil-(2',6'-dimetoxibifenil-2-il) fosfano, para gerar derivados de 7-metila ou 7-fenila ou 7-(tienil-3-il) 2-oxo- ou 2-tiono[1,7] naftiridina.

Esquema 8**Exemplos**

- Abreviações conforme usadas nos seguintes exemplos são como se segue: s= singlete, d=dublete, t= triplete, m= multiplete, bs = amplo sinal, bm = amplo multiplete, dd = duplo dublete, dt = duplo triplete, td = triplo dublete e dq = duplo quarteto.

Exemplo1

- Preparação de 2-(6-fluoro-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carbonil)- ciclo-hexano-1,3-diona

Estágio 1**Preparação de N-(5-fluoro-piridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida**

- A uma solução agitada de 2-amino-5-fluoropiridina (50,0 g, disponível comercialmente) e trietilamina (93 ml) em diclorometano (600 ml) foi adicionado cloreto de pivaloíla (56 ml) em temperatura ambiente. A pasta

fluida que se formou foi agitada por 3 horas, armazenada por 18 horas e em seguida lavada com água (200 ml), salmoura (100 ml) e em seguida seca sobre sulfato de magnésio, filtrada e evaporada sob pressão reduzida para dar o produto requerido como um óleo marrom, 86 g. ^1H RMN (CDCl_3) δ :

5 8,30 (1H, dd), 8,10 (1H, d), 8,00 (1H, bs), 7,42 (1H, m), 1,30 (9H, s).

Em um procedimento similar, *N*-(6-metilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida foi preparada a partir de 2-amino-6-metilpiridina. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,02-8,04 (1H, d), 7,95 (1H, amplo s), 7,54-7,60 (1H, t), 6,86-6,88 (1H, d), 2,44 (3H, s), 1,31 (9H, s).

10 De modo similar, *N*-(5-fluoro-6-metilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida foi preparada a partir de 2-amino-5-fluoro-6-metilpiridina. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,02 (1H, dd), 7,95 (1H, amplo s), 7,35 (1H, t), 2,44 (3H, d), 1,32 (9H, s).

Estágio 2

15 Preparação de *N*-(5-fluoro-3-formil-piridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida

A uma solução agitada de *N*-(5-fluoro-piridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida (39,2g) em éter dietílico seco (1200 ml) sob uma atmosfera de nitrogênio a -78°C foi adicionado gota a gota *t*-butil lítio em hexanos (1,7 M, 20 300 ml). A mistura foi agitada a -78°C por 2 horas e em seguida *N,N*-dimetilformamida seca (160 ml) foi adicionada e a pasta fluida foi agitada a -78°C por 1 hora e em seguida deixada para aquecer lentamente até a temperatura ambiente e agitada por uma 1 hora adicional. A mistura foi extinta com ácido clorídrico aquoso a 2 M até uma solução bifásica clara ser forma-
25 da e a fase orgânica separar. A fase aquosa foi adicionalmente extraída com éter dietílico. Os extratos foram combinados, lavados com salmoura (300 ml), secados sobre sulfato de magnésio, filtrados e evaporados sob pressão reduzida para dar o produto requerido como um sólido amarelo-claro, 40 g. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 11,20 (1H, s), 9,94 (1H, s), 8,59 (1H, d), 7,84 (1H, dd), 1,42
30 (9H, s).

Em um procedimento similar, *N*-(3-formil-6-metilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida foi preparada a partir de *N*-(6-metilpiridin-2-il)-2,2-

dimetilpropionamida, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 10,9 (1H, amplo s), 9,88 (1H, s), 7,89-7,91 (1H, d), 7,03-7,05 (1H, d), 2,64 (3H, s), 1,38 (9H, s).

De modo similar, *N*-(5-fluoro-3-formil-6-metilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida foi preparada a partir de *N*-(5-fluoro-6-metilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 10,15 (1H, s), 9,82 (1H, s), 7,68 (1H, d), 2,60 (3H, d), 1,38 (9H, s),

De modo similar, *N*-(3-formil-6-metoximetilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida foi preparada a partir de *N*-(6-metoximetilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida, óleo marrom, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 9,91 (1H, s), 8,04 (1H, d), 7,36 (1H, d), 4,66 (2H, s), 3,51 (3H, s), 1,37 (9H, s).

Estágio 3

Preparação de 2-amino-5-fluoropiridinil-3-carboxaldeído

Uma mistura de *N*-(5-fluoro-3-formil-piridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida (14,2g) em ácido clorídrico aquoso a 2 M (200 ml) foi agitada a 100°C por 45 minutos, resfriada até a temperatura ambiente, tratada com carbonato de hidrogênio de sódio até a mistura ter pH 5 e em seguida extraída com diclorometano (2x100 ml). Os extratos foram combinados, lavados com carbonato de hidrogênio de sódio aquoso (50 ml) e em seguida água (50ml), secados sobre sulfato de magnésio, filtrados e evaporados sob pressão reduzida para dar o produto requerido como um sólido amarelo, 6,5 g. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 9,82 (1H, s), 8,18 (1H, d), 7,54 (1H, dd), 6,62 (2H, bs).

Em um procedimento similar, 2-amino-6-metilpiridinil-3-carboxaldeído foi preparado a partir de *N*-(3-formil-6-metilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 9,80 (1H, s), 7,68-7,70 (1H, d), 6,56-6,58 (1H, d), 2,42 (3H, s).

De modo similar, 2-amino-5-fluoro-6-metilpiridinil-3-carboxaldeído foi preparado a partir de *N*-(5-fluoro-3-formil-6-metilpiridin-2-il)-2,2-dimetilpropionamida, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 9,78 (1H, s), 7,43 (1H, d), 2,42 (3H, d).

Outros carboxaldeídos úteis na presente invenção podem ser preparados, por exemplo, na seguinte maneira.

Preparação de 5-fluoro-2-(2-trifluorometil-fenilamino)-piridina-3-carboxaldeído

Uma mistura de 2-amino-5-fluoro-piridina-3-carbaldeído (680 mg), 2-bromo-trifluorometilbenzeno (1,02 ml), Pd(dba-3,5,3',5'-OMe)₂ (407 mg), Xantphos (290 mg) e carbonato de cézio (2,28 g) em dioxano (10 ml) foi aquecida a 150°C no micro-ondas por 30 minutos. A mistura da reação foi deixada para esfriar até a temperatura ambiente, filtrada, em seguida evaporada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por cromatografia de coluna (sílica; acetato de etila / hexano) para dar o produto requerido como um sólido amarelo (1,05 g).

10 Preparação de 2-(5-trifluorometil-isoxazol-3-ilamino)-piridina-3-carboxaldeído

Uma mistura de 2-bromo-piridina-3-carbaldeído (280 mg), 5-trifluorometil-isoxazol-3-ilamina (152 mg), Pd(dba-3,5,3',5'-OMe)₂ (85 mg), Xantphos (58 mg) e carbonato de cézio (455 mg) em tolueno (3 ml) foi aquecida a 150°C no micro-ondas por 35 minutos. A mistura da reação foi deixada para esfriar até a temperatura ambiente, filtrada, em seguida evaporada sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por cromatografia de coluna (sílica; acetato de etila / hexano) para dar o produto requerido como um sólido amarelo (120 mg).

Estágio 4

20 Preparação de 6-fluoro-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila

Uma mistura de 2-amino-5-fluoropiridina-3-carboxaldeído (2,80 g), malonato de dietila (6,40 g) e piperidina (0,85 g) em etanol (50 ml) foi aquecida até o refluxo com agitação por 18 horas, deixada para esfriar até a temperatura ambiente e em seguida evaporada sob pressão reduzida. O sólido residual obtido foi lavado com éter dietílico e em seguida filtrado da solução, e sugado até a secagem para dar o produto requerido como um sólido marrom-claro, 3,97 g. ¹H RMN (CDCl₃) δ: cerca de 11,0 (1H, bs), 9,33 (1H, m), 8,66 (1H, d), 8,42 (1H, s), 7,74 (1H, m), 4,45 (2H, q), 1,44 (3H, t).

30 Os compostos que se seguem foram preparados usando um procedimento similar:

A partir de 2-amino-6-metilpiridina-3-carboxaldeído, 7-metil-2-

oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila, sólido laranja, ponto de fusão 153-156°C, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,46 (1H, s), 7,87 (1H, d), 7,10 (1H, d), 4,43 (2H, q), 2,68 (3H, s), 1,42 (3H, t).

5 A partir de 2-amino-5-fluoro-6-metilpiridina-3-carboxaldeído, 6-fluoro-7-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila, sólido marrom-alaranjado, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,40 (1H, s), 7,59 (1H, d), 4,43 (2H, q), 2,62 (3H, d), 1,42 (3H, t).

Estágio 5

Preparação de 6-fluoro-1-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila

10 A uma suspensão agitada de hidreto de sódio (0,11 g, dispersão a 60% em óleo mineral) em *N,N*-dimetilformamida seca (2 ml) em temperatura ambiente sob uma atmosfera de nitrogênio foi adicionada uma solução de 6-fluoro-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila (0,61 g) em *N,N*-dimetilformamida seca (20 ml) durante 10 minutos. A mistura foi agitada por 30 minutos e em seguida uma solução de iodeto de metila (0,55 g) em *N,N*-dimetilformamida seca (2 ml) foi adicionada durante 5 minutos. A mistura foi agitada por 2 horas e em seguida armazenada por 18 horas em temperatura ambiente. A solução laranja-escura foi vertida em água e extraída com acetato de etila (três vezes). Os extratos foram combinados, lavados com água (três vezes), secados sobre sulfato de magnésio, filtrados e evaporados sob pressão reduzida. O sólido residual obtido foi lavado com iso-hexano e em seguida filtrado da solução e sugado até a secagem para dar o produto requerido como um sólido amarelo mais claro, 0,47 g. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,58 (1H, d), 8,28 (1H, s), 7,70 (1H, d), 4,45 (2H, q), 3,86 (3H, s), 1,42 (3H, t).

Os compostos que se seguem foram preparados usando um procedimento similar:

30 A partir de 7-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila, 1,7-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila, sólido amarelo, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,34 (1H, s), 7,83 (1H, d), 7,10 (1H, d), 4,43 (2H, q), 3,86? (3H, s), 2,68 (3H, s), 1,42 (3H, t).

A partir de 6-fluoro-7-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila, 6-fluoro-1,7-dimetil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila, sólido laranja, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,26 (1H, s), 7,57 (1H, d), 4,43 (2H, q), 3,84 (3H, s), 2,64 (3H, d), 1,42 (3H, t).

5 Estágio 6

Preparação de ácido 6-fluoro-1-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxílico

A uma suspensão agitada de 6-fluoro-1-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxilato de etila (0,46 g) em etanol (15 ml) foi adicionada uma solução de monohidrato de hidróxido de lítio (0,10 g) em água (5 ml) em temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 2 horas, evaporada sob pressão reduzida até um pequeno volume, diluída com água em seguida acidificada com ácido clorídrico aquoso a 2 M. O sólido formado foi filtrado da solução e sugado até a secagem para dar o produto requerido como um sólido incolor, 0,39 g. ^1H RMN ($\text{CDCl}_3 + d_6\text{-DMSO}$) δ : 14,4 (1H, s), 8,92 (1H, s), 8,72 (1H, d), 7,94 (1H, m), 3,98 (3H, s).

Os compostos que se seguem foram preparados usando um procedimento similar a partir dos correspondentes ésteres carboxílicos:

Ácido 1,7-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxílico, sólido amarelo, ^1H RMN ($\text{CDCl}_3 + d_6\text{-DMSO}$) δ : 14,5 (1H, s), 8,88 (1H, s), 8,05 (1H, d), 7,27 (1H, d), 3,98 (3H, s), 2,74 (3H, s).

Ácido 6-fluoro-1,7-dimetil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxílico, sólido laranja, ^1H RMN (CDCl_3) δ : 14,4 (1H, s), 8,84 (1H, s), 7,75 (1H, d), 3,98 (3H, s), 2,72 (3H, d).

25 Estágio 7

A uma suspensão agitada de ácido 6-fluoro-1-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carboxílico (0,38 g) em diclorometano seco (20ml) contendo N,N-dimetilformamida seca (0,05 ml) foi adicionado cloreto de oxalila (0,26 g). A mistura foi agitada por 1,5 hora e em seguida evaporada sob pressão reduzida. O resíduo foi suspenso em acetonitrila seca (15 ml) com agitação e peneiras moleculares de 3A pulverizadas foram adicionadas seguidas por 1,3-ciclo-hexanodiona (0,22 g) e trietilamina seca (0,24 ml). A

mistura foi agitada em temperatura ambiente por 2 horas, em seguida trietilamina seca adicional (0,47 ml) foi adicionada seguida por acetona cianidrina (0,05 ml). A mistura foi agitada por 18 horas, acidificada com ácido clorídrico aquoso e em seguida extraída com acetato de etila (três vezes). Os extratos foram combinados, lavados com água, secados sobre sulfato de magnésio, filtrados e evaporados sob pressão reduzida até uma goma. A goma foi purificada por cromatografia (sílica; tolueno / dioxana / trietilamina / etanol / água, a 100:40:20:20:5 por volume) para dar, na acidificação do sal de trietilamino isolado, o produto requerido como um sólido espumoso amarelo (0,18 g).

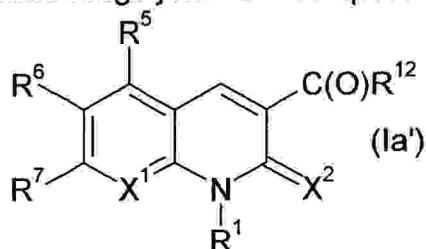
¹H RMN (CDCl₃) δ: 16,4 (1H, s), 8,50 (1H, d), 7,63 (1H, s), 7,62 (1H, m), 3,80 (3H, s), 2,78 (2H, t), 2,49 (2H, t), 2,08 (2H, m).

Os compostos que se seguem foram preparados usando um procedimento similar a partir dos correspondentes ácidos carboxílicos:

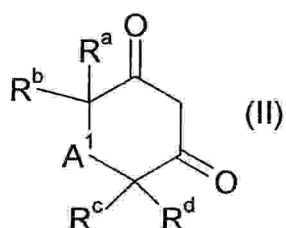
2-(6-fluoro-7-metil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carbonil)-ciclo-hexano-1,3-diona, sólido amarelo, ponto de fusão 191-193°C, ¹H RMN (CDCl₃) δ: 16,4 (1H, s), 7,62 (1H, s), 7,51 (1H, d), 3,80 (3H, s), 2,76 (2H, t), 2,63 (3H, s), 2,49 (2H, t), 2,07 (2H, m).

2-(1,7-dimetil-2-oxo-1,2-di-hidro[1,8]-naftiridina-3-carbonil)-ciclo-hexano-1,3-diona, sólido amarelo, ¹H RMN (CDCl₃) δ: 16,5 (1H, s), 7,78 (1H, d), 7,70 (1H, s), 7,04 (1H, d), 3,80 (3H, s), 2,75 (2H, t), 2,65 (3H, s), 2,49 (2H, t), 2,07 (2H, m).

Portanto, de acordo com a presente invenção é proporcionado adicionalmente um método de fabricar um composto de fórmula (I), em que Q = Q1 o qual compreende reagir junto um composto de fórmula (Ia')



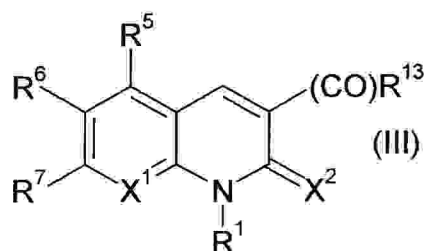
em que os vários substituintes são conforme definidos previamente, e em que R¹² é halogênio ou arilóxi com um composto de fórmula (II)



em que os vários substituintes são conforme definidos previamente, na presença de um solvente orgânico inerte e uma base. O método pode compreender adicionalmente uma etapa de reorganização subsequente de conhecimento da pessoa versada usando, por exemplo, um catalisador adequado, por exemplo, acetona cianidrina.

Preferencialmente, R^{12} é selecionado do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, e 4-nitrofenóxi. Em uma modalidade especialmente preferencial R^{12} é cloro.

A presente invenção ainda proporciona adicionalmente um composto de fórmula (III)



em que

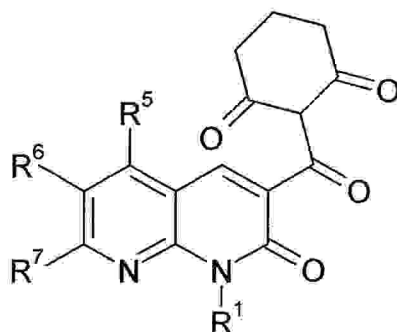
R^1 , R^5 , R^6 , R^7 , X^1 , X^2 são conforme definidos aqui; e

R^{13} é selecionado do grupo consistindo em halogênio, C_1 - C_6 -alcóxi, OH, O^-M^+ , em que M^+ é um cátion de metal de álcali ou um cátion de amônio com a exceção de ácido 1,6,7-trimetil-2-oxo-1,2-di-hidro-quinolina-3-carboxílico, éster metílico de ácido 1,6,7-trimetil-2-oxo-1,2-di-hidro-quinolina-3-carboxílico, ácido 1,2-di-hidro-2-oxo-1-[3-(trifluorometil)fenil]-1,8-naftiridina-3-carboxílico e éster etílico de ácido 1,2-di-hidro-2-oxo-1-[3-(trifluorometil)fenil]-1,8-naftiridina-3-carboxílico.

A presente invenção adicionalmente proporciona o uso de um composto de fórmula (I) como um herbicida.

Exemplos de compostos específicos da presente invenção.

TABELA 1



Comp.	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁷	RMN
1.1	CH ₃	H	H	H	
1.2	CH ₃	H	H	CH ₃	
1.3	CH ₃	H	H	Et	
1.4	CH ₃	H	H	<i>n</i> -Propila	
1.5	CH ₃	H	H	<i>i</i> -Propila	
1.6	CH ₃	H	H	<i>c</i> -Propila	
1.7	CH ₃	H	H	<i>n</i> -Butila	
1.8	CH ₃	H	H	<i>i</i> -Butila	
1.9	CH ₃	H	H	<i>s</i> -Butila	
1.10	CH ₃	H	H	<i>c</i> -Butila	
1.11	CH ₃	H	H	CH ₂ F	
1.12	CH ₃	H	H	CF ₂ H	
1.13	CH ₃	H	H	CF ₃	
1.14	CH ₃	H	H	C ₂ F ₅	
1.15	CH ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃	
1.16	CH ₃	H	H	O- <i>c</i> Pentila	
1.17	CH ₃	H	H	O-Ph	
1.18	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	
1.19	CH ₃	H	F	CH ₃	
1.20	CH ₃	H	H	SO ₂ Me	
1.21	CH ₃	H	H	OH	
1.22	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂	
1.23	CH ₃	H	H	OCH ₃	
1.24	CH ₃	H	H	CF ₃	
1.25	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.26	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	
1.27	CH ₃	H	H	Cl	
1.28	CH ₃	H	F	H	
1.29	CH ₃	H	H	H	2,04-2,10 (2H, m); 2,48-2,52 (2H, t); 2,74-2,80 (2H, t); 3,82 (3H, s); 7,18-7,22 (1H, m); 7,70 (1H, s); 7,90-7,92 (1H, dd); 8,63-8,65 (1H, dd); 16,5 (1H, s).
1.30	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	
1.31	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	
1.32	CH ₃	H	Cl	H	

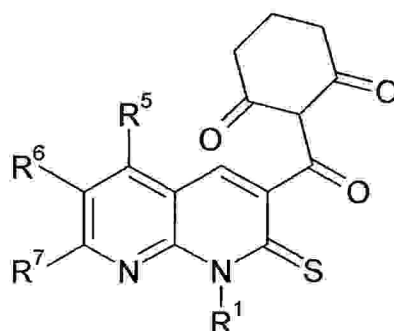
Continuação

1.33	CH ₃	H	H	H	
1.34	CH ₃	H	H	H	
1.35	CH ₃	H	H	CHFCH ₃	
1.36	CH ₃	H	H	CF ₂ CH ₃	
1.37	CH ₃	H	H	CF(CH ₃) ₂	
1.38	CH ₃	H	F	CHFCH ₃	
1.39	CH ₃	H	F	CF ₂ CH ₃	
1.40	CH ₃	H	F	CF(CH ₃) ₂	
1.41	CH ₃	H	F	CH ₃	
1.42	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	2,05-2,11 (2H, m); 2,48-2,52 (2H, t); 2,53 (3H, s); 2,59 (3H, s); 2,72-2,76 (2H, t); 3,80 (3H, s); 6,99 (1H, s); 7,94 (1H, s); 16,5 (1H, s).
1.43	metoximetila	H	F	H	2,05-2,11 (2H, m); 2,46-2,50 (2H, t); 2,76-2,80 (2H, t); 3,50 (3H, s); 5,92 (2H, s); 7,60-7,64 (1H, m); 7,63 (1H, s); 8,53-8,55 (1H, d); 16,4 (1H, s).
1.44	metoxietila	H	F	H	2,04-2,12 (2H, m); 2,46-2,50 (2H, br t); 2,74-2,78 (2H, br t); 3,36 (3H, s); 3,68-3,72 (2H, t); 4,72-4,76 (2H, t); 7,60-7,64 (1H, m); 7,64 (1H, s); 8,50 (1H, d); 16,4 (1H, s).
1.45	2,2 difluoroetila	H	F	H	2,04-2,12 (2H, m); 2,42-2,52 (2H, br s); 2,70-2,80 (2H, br s); 4,90-4,98 (2H, dt); 6,02-6,34 (1H, tt); 7,64-7,68 (2H, s e dd); 8,49-8,50 (1H, d); 16,3 (1H, s).
1.46	metoximetila	H	F	CH ₃	2,04-2,10 (2H, m); 2,44-2,50 (2H, br t); 2,63 (3H, d); 2,72-2,78 (2H, br t); 3,50 (3H, s); 5,94 (2H, s); 7,50-7,52 (1H, d); 7,63 (1H, s); 16,4 (1H, s).
1.47	metoxietila	H	F	CH ₃	1,98-2,04 (2H, m); 2,38-2,42 (2H, t); 2,54 (3H, d); 2,66-2,70 (2H, t); 3,32 (3H, s); 3,61-3,65 (2H, t); 4,65-4,69 (2H, t); 7,43-7,45 (1H, d); 7,55 (1H, s); 16,3 (1H, s).
1.48	1,1-difluoro-but-1-enila	H	F	H	2,04-2,12 (2H, m); 2,40-2,50 (4H, m); 2,74-2,78 (2H, t); 4,22-4,32 (1H, 2 x t); 4,50-4,54 (2H, t); 7,62-7,64 (2H, m); 8,50 (1H, d); 16,3 (1H, s).
1.49	etila	H	F	H	1,28-1,34 (3H, t); 2,06-2,12 (2H, m); 2,46-2,50 (2H, t); 2,74-2,78 (2H, t); 4,52-4,56 (2H, q); 7,60-7,62 (2H, m); 8,50-8,51 (1H, d); 16,4 (1H, s).

Continuação

1.50	propila	H	F	H	0,98-1,02 (3H, t); 1,70-1,78 (2H, m); 2,06-2,12 (2H, m); 2,46-2,52 (2H, br s); 2,72-2,78 (2H, br s); 4,40-4,46 (2H, t); 7,60-7,64 (2H, m); 8,49-8,50 (1H, d); 16,4 (1H, s).
1.51	<i>i</i> -Butila	H	F	H	0,92-0,94 (6H, d); 2,06-2,12 (2H, m); 2,26-2,34 (1H, m); 2,46-2,50 (2H, t); 2,74-2,78 (2H, t); 4,44-4,46 (1H, d); 7,58-7,62 (2H, m); 8,48-8,49 (1H, d); nenhum enol H
1.52	1-propenila	H	F	H	2,04-2,10 (2H, m); 2,42-2,54 (2H, br s); 2,70-2,80 (2H, br s); 5,00-5,22 (4H, m); 5,92-6,02 (1H, m); 7,62-7,66 (2H, m); 8,49-8,50 (1H, d); 16,4 (1H, s).

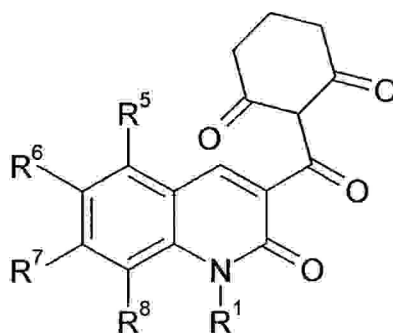
TABELA 2



Composto	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁷
2.1	CH ₃	H	H	H
2.2	CH ₃	H	H	CH ₃
2.3	CH ₃	H	H	Et,
2.4	CH ₃	H	H	<i>n</i> -Propila
2.5	CH ₃	H	H	<i>i</i> -Propila
2.6	CH ₃	H	H	<i>c</i> -Propila
2.7	CH ₃	H	H	<i>n</i> -Butila
2.8	CH ₃	H	H	<i>i</i> -Butila
2.9	CH ₃	H	H	<i>s</i> -Butila
2.10	CH ₃	H	H	<i>c</i> -Butila
2.11	CH ₃	H	H	CH ₂ F
2.12	CH ₃	H	H	CF ₂ H
2.13	CH ₃	H	H	CF ₃
2.14	CH ₃	H	H	C ₂ F ₅
2.15	CH ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃
2.16	CH ₃	H	H	O- <i>c</i> Pentila
2.17	CH ₃	H	H	O-Ph
2.18	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
2.19	CH ₃	H	F	CH ₃
2.20	CH ₃	H	H	SO ₂ Me
2.21	CH ₃	H	H	OH
2.22	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂
2.23	CH ₃	H	H	OCH ₃

2.24	CH ₃	H	H	CF ₃
2.25	CH ₃	H	CH ₃	H
2.26	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅
2.27	CH ₃	H	H	Cl
2.28	CH ₃	H	F	H
2.29	CH ₃	H	H	H
2.30	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅
2.31	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅
2.32	CH ₃	H	Cl	H
2.33	CH ₃	H	H	H
2.34	CH ₃	H	H	H
2.35	CH ₃	H	H	CHFCH ₃
2.36	CH ₃	H	H	CF ₂ CH ₃
2.37	CH ₃	H	H	CF(CH ₃) ₂
2.38	CH ₃	H	F	CHFCH ₃
2.39	CH ₃	H	F	CF ₂ CH ₃
2.40	CH ₃	H	F	CF(CH ₃) ₂
2.41	CH ₃	H	F	CH ₃

TABELA 3

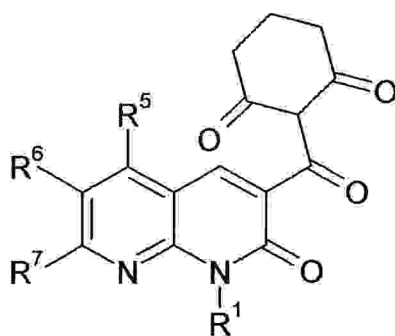


Comp.	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	RMN
3.1	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
3.2	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
3.3	CH ₃	H	H	Et,	CH ₃	
3.4	CH ₃	H	H	<i>n</i> -Propila	CH ₃	
3.5	CH ₃	H	H	<i>i</i> -Propila	CH ₃	
3.6	CH ₃	H	H	<i>c</i> -Propila	CH ₃	
3.7	CH ₃	H	H	<i>n</i> -Butila	CH ₃	
3.8	CH ₃	H	H	<i>i</i> -Butila	CH ₃	
3.9	CH ₃	H	H	<i>s</i> -Butila	CH ₃	
3.10	CH ₃	H	H	<i>c</i> -Butila	CH ₃	
3.11	CH ₃	H	H	CH ₂ F	CH ₃	
3.12	CH ₃	H	H	CF ₂ H	CH ₃	
3.13	CH ₃	H	H	CF ₃	CH ₃	
3.14	CH ₃	H	H	C ₂ F ₅	CH ₃	
3.15	CH ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
3.16	CH ₃	H	H	O- <i>c</i> Pentila	CH ₃	
3.17	CH ₃	H	H	O-Ph	CH ₃	
3.18	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	
3.19	CH ₃	H	F	CH ₃	CH ₃	
3.20	CH ₃	H	H	SO ₂ Me	CH ₃	

Continuação

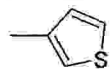
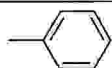
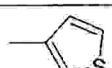
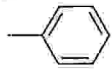
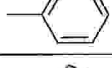
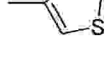
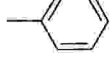
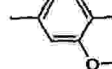
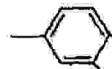
3.21	CH ₃	H	H	OH	CH ₃	
3.22	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	
3.23	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	
3.24	CH ₃	H	H	CF ₃	CH ₃	
3.25	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	
3.26	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	
3.27	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	
3.28	CH ₃	H	F	H	CH ₃	
3.29	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
3.30	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	
3.31	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	
3.32	CH ₃	H	Cl	H	CH ₃	
3.33	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
3.34	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
3.35	CH ₃	H	H	CHFCH ₃	CH ₃	
3.36	CH ₃	H	H	CF ₂ CH ₃	CH ₃	
3.37	CH ₃	H	H	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	
3.38	CH ₃	H	F	CHFCH ₃	CH ₃	
3.39	CH ₃	H	F	CF ₂ CH ₃	CH ₃	
3.40	CH ₃	H	F	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	
3.41	CH ₃	H	F	CH ₃	CH ₃	
3.4	CH ₃	H	H	Br	H	2,04-2,10 (2H, m); 2,46-2,50 (2H, t); 2,72-2,76 (2H, t); 3,67 (3H, s); 7,34-7,38 (1H, dd); 7,44-7,48 (1H, d); 7,52 (1H, s); 7,69 (1H, s); 16,5 (1H, s).

TABELA 4



Comp.	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁷	RMN
4.1		H	H	H	
4.2		H	H	H,	(1H, dd), 7,96 (1H, dd), 7,82 (1H, s), 7,56 (2H, t), 7,48 (1H, t), 7,32 (2H, d), 7,18 1H, dd), 2,70 (2H, bs), 2,46 (bs), 2,20 (2H, quinteto)

Continuação

4.3		H	F	H	2,00-2,06 (2H, m); 2,42-2,48 (2H, br t); 2,70-2,74 (2H, t); 7,05-7,07 (1H, dd); 7,36-7,37 (1H, d); 7,46-7,50 (1H, m); 7,64-7,68 (1H, dd); 7,70 (1H, s); 8,39-8,40 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.4		H	F	H	2,00-2,06 (2H, m); 2,40-2,58 (2H, br s); 2,58-2,78 (2H, br t); 7,29-7,31 (2H, d); 7,46-7,50 (1H, m); 7,54-7,58 (2H, m); 7,66-7,70 (1H, dd); 7,74 (1H, s); 8,34 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.5		H	F	CF ₃	
4.6		H	F	CF ₃	
4.7		H	H	CH ₃	
4.8		H	H	CH ₃	
4.9		H	F	CH ₃	2,00-2,06 (2H, m); 2,44-2,46 (3H, d); 2,50-2,64 (4H, br s); 7,04-7,06 (1H, d); 7,34 (1H, d); 7,40-7,44 (1H, m); 7,53-7,55 (1H, d); 7,70 (1H, s); 16,3 (1H, projeção ("hump")).
4.10		H	F	CH ₃	2,00-2,06 (2H, m); 2,40-2,42 (3H, d); 2,44-2,48 (2H, br t); 2,70-2,74 (2H, br t); 7,26-7,28 (2H, d); 7,43-7,47 (1H, m); 7,50-7,58 (3H, m); 7,74 (1H, s); 16,4 (1H, s).
4.11	3-CF ₃ -fenil-	H	F	H	2,00-2,08 (2H, m); 2,40-2,50 (2H, br s); 2,70-2,78 (2H, br s); 7,50-7,54 (1H, m); 7,58 (1H, s); 7,64-7,74 (4H, m); 8,30 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.12		H	F	H	2,00-2,06 (2H, m); 2,40-2,55 (2H, br s); 2,55-2,75 (2H, br s); 4,30 (4H, s); 6,74-6,78 (1H, dd); 6,84 (1H, s); 7,00-7,02 (1H, d); 7,64-7,68 (1H, dd); 7,72 (1H, s); 8,39 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.13		H	F	H	2,00-2,08 (2H, m); 2,40-2,50 (2H, br s); 2,68-2,76 (2H, br s); 6,04-6,08 (2H, d); 6,74-6,78 (1H, d); 6,76 (1H, s); 6,94-6,96 (1H, d); 7,65-7,69 (1H, dd); 7,72 (1H, s); 8,39 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.14	-benzila	H	F	H	2,04-2,10 (2H, m); 2,46-2,54 (2H, br s); 2,72-2,80 (2H, br s); 5,69 (2H, s); 7,18-7,28 (3H, m); 7,42-7,46 (2H, d); 7,60-7,64 (2H, m); 8,47-8,48 (1H, d); 16,4 (1H, s).

Continuação

4.15	2-fluoroben- zila	H	F	H	2,02-2,10 (2H, m); 2,44-2,48 (2H, t); 2,72-2,76 (2H, t); 5,76 (2H, s); 6,96-7,08 (3H, m); 7,14-7,20 (1H, m); 7,62-7,66 (1H, dd); 7,68 (1H, s); 8,42-8,43 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.16	Fenoxietil-	H	F	H	2,04-2,12 (2H, m); 2,46-2,50 (2H, t); 2,74-2,78 (2H, t); 4,26-4,30 (2H, t); 4,90-4,94 (2H, t); 6,90-6,92 (3H, m); 7,23-7,25 (2H, d); 7,61-7,65 (2H, m); 8,49-8,50 (1H, d); 16,4 (1H, s).
4.17	4-metoxiben- zila	H	F	H	2,04-2,12 (2H, m); 2,48-2,52 (2H, br t); 2,74-2,78 (2H, t); 3,74 (3H, s); 5,62 (2H, s); 6,78-6,80 (2H, d); 7,42-7,44 (2H, d); 7,58-7,62 (2H, m); 8,59-8,60 (1H, d); 16,4 (1H, s).
4.18	4-metoxife- nila	H	F	H	2,00-2,06 (2H, m); 2,42-2,48 (2H, br t); 2,70-2,74 (2H, t); 3,86 (3H, s); 7,04-7,06 (2H, m); 7,20-7,22 (2H, m); 7,65-7,69 (1H, dd); 7,73 (1H, s); 8,37-8,38 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.19	3-etoxifenila	H	F	H	1,38-1,42 (3H, t); 2,00-2,08 (2H, m); 2,42-2,46 (2H, br t); 2,70-2,74 (2H, t); 4,00-4,08 (2H, br q); 6,80-7,24 (3H, m); 7,42-7,46 (1H, t); 7,66-7,70 (1H, dd); 7,74 (1H, s); 8,36-8,37 (1H, m); 16,3 (1H, s).
4.20	2-metóxi- piridin-5-ila	H	F	H	2,00-2,06 (2H, m); 2,42-2,46 (2H, br t); 2,71-2,75 (2H, t); 4,00 (3H, s); 6,90-6,92 (1H, d); 7,50-7,54 (1H, dd); 7,66-7,70 (1H, dd); 7,74 (1H, s); 8,12-8,13 (1H, d); 8,34-8,35 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.21	fenila	H	H	metóxi	16,41 (1H, brs), 7,89 (1H, s), 7,82 (1H, d), 7,53 – 7,49 (2H, m), 7,44 – 7,40 (1H, m), 7,31 – 7,28 (2H, m), 6,62 (1H, d), 3,55 (3H, s), 2,69 (2H, t), 2,47 (2H, t), 2,02 (2H, qn).
4.22	2-metilfenila	H	F	H	16,22 (1H, s), 8,36 (1H, d), 7,78 (1H, t), 7,68 (1H, dd), 7,33-7,42 (3H, m), 7,14 (1H, d), 2,71 (2H, t), 2,40-2,48 (2H, m), 2,09 (3H, s), 2,00-2,06 (2H, m).
4.23	3,5-diclorofe- nila	H	F	H	2,00-2,08 (2H, m); 2,44-2,48 (2H, br t); 2,72-2,76 (2H, t); 7,24 (2H, s); 7,47-7,48 (1H, t); 7,66-7,70 (1H, dd); 7,72 (1H, s); 8,34-8,35 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.24	4-metilfenila	H	F	H	1,98-2,06 (2H, br m); 2,42-2,46 (5H, s+t); 2,70-2,74 (2H, t); 7,16-7,18 (2H, d); 7,34-7,36 (2H, d); 7,65-7,69 (1H, dd); 7,74 (1H, s); 8,37-8,38 (1H, d); 16,3 (1H, s).
4.25	3-clorofenila	H	F	H	2,00-2,08 (2H, m); 2,44-2,48 (2H, br t); 2,72-2,76 (2H, t); 7,20-7,22 (1H, d); 7,32 (1H, s); 7,44-7,50 (2H, m); 7,66-7,70 (1H, dd); 7,74 (1H, s); 8,32-8,33 (1H, d); 16,3 (1H, s).

4.26	2,4-diclorofenila	H	F	H	16,22 (1H, s), 8,34 (1H, d), 7,78 (1H, t), 7,71 (1H, dd), 7,62 (1H, d), 7,44 (1H, dd), 7,32 (1H, d), 2,70-2,75 (2H, m), 2,36-2,53 (2H, m), 2,09 (3H, s), 1,98-2,12 (2H, m)
4.27	2-metilpiridin-6-ila	H	F	H	8,30 (1H, d), 7,88 (1H, t), 7,77 (1H, t), 7,68 (1H, dd), 7,34 (1H, d), 7,24 (1H, d), 2,72 (2H, bs), 2,65 (3H, s), 2,45 (2H, bs), 2,00-2,06 (2H, m)
4.28	2-clorofenila	H	F	H	16,22 (1H, s), 8,34 (1H, d), 7,78 (1H, t), 7,68 (1H, dd), 7,56-7,62 (1H, m), 7,43-7,48 (2H, m), 7,36-7,40 (1H, m), 2,68-2,74 (2H, m), 2,35-2,45 (2H, m), 2,09 (3H, s), 2,00-2,08 (2H, m)
4.29	3,5-dimetilfenila	H	F	H	16,29 (1 H, s), 8,38 (1 H, d), 7,73 (1 H, s), 7,65 (1 H, dd), 7,10 (1 H, s), 6,90 (2 H, s), 2,71 (2 H, t), 2,45 (2 H, t), 2,37 (6 H, s), 2,03 (2 H, t)
4.30	4-clorofenila	H	F	H	16,29 (1 H, s), 8,34 (1 H, d), 7,74 (1 H, s), 7,68 (1 H, dd), 7,52 (2 H, d), 7,25 (2 H, d), 2,72 (2 H, t), 2,44 (2 H, br t), 2,03 (2 H, m)
4.31	4-fenilfenila	H	F	H	16,33 (1 H, s), 8,38 (1 H, d), 7,76 (3 H, m), 7,70 (1 H, dd), 7,64 (2 H, m), 7,46 (2 H, t), 7,37 (3 H, m), 2,72 (2 H, t), 2,46 (2 H, br t), 2,03 (2 H, m)
4.32	3,4-diclorofenila	H	F	H	16,28 (1 H, s), 8,34 (1 H, d), 7,73 (1 H, s), 7,68 (1 H, dd), 7,61 (1 H, d), 7,43 (1 H, d), 7,17 (1 H, m), 2,73 (2 H, t), 2,45 (2 H, br t), 2,04 (2 H, m)
4.33	2-metoxifenila	H	F	H	16,25 (1H, s), 8,33 (1H, d), 7,78 (1H, s), 7,67 (1H, dd), 7,47 (1H, td), 7,27 (dd), 7,12 (1H, td), 7,08 (1H, dd)
4.34	2-trifluorometilfenila	H	F	H	8,30 (1H, d), 7,86 (1H, d), 7,78 (1H, s), 7,76 (1H, t), 7,68 (1H, dd), 7,63 (1H, t), 7,39 (1H, d), 2,65-2,76 (2H, m), 2,33-2,53 (2H, m), 2,09 (3H, s), 1,96-2,10 (2H, m)
4.35	2,4-difluorofenila	H	F	H	16,25 (1H, s), 8,34 (1H, d), 7,75 (1H, s), 7,70 (1H, dd), 7,38-7,30 (1H, m), 7,08-7,00 (2H, m), 2,68-2,75 (2H, m), 2,36-2,53 (2H, m), 2,09 (3H, s), 1,98-2,10 (2H, m)
4.36	2-nitrofenila	H	F	H	16,30 (1H, s), 8,30-8,25 (2H, m), 7,84-7,79 (2H, m), 7,71-6,65 (2H, m), 7,52 (1H, dd), 2,70-2,75 (2H, m), 2,33-2,53 (2H, m), 2,09 (3H, s), 1,96-2,10 (2H, m)
4.37	2,5-dimetilfenila	H	F	H	16,10 (1H, s), 8,36 (1H, d), 7,83 (1H, s), 7,72 (1H, dd), 7,30 (1H, t), 7,21 (1H, s), 2,71 (2H, t), 2,42 (2H, t), 2,10 (2H, quinteto)

Exemplos Biológicos

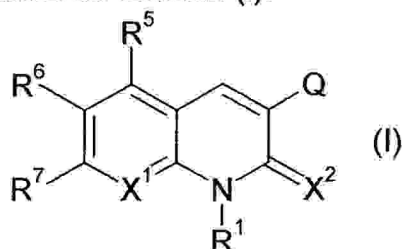
- Sementes de uma variedade de espécies de teste foram semeadas em terra-padrão em potes (*Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Abutilon theophrasti* (ABUTH) e *Amaranthus retroflexus* (AMARE)). Depois de cultivo por um dia (pré-emergência) ou depois de 8 dias de cultivo (pós-emergência) sob condições controladas em uma estufa (a 24/16°C, dia/noite; 14 horas de luz; 65 % de umidade), as plantas foram pulverizadas com uma solução para pulverização aquosa derivada da formulação técnica do ingrediente ativo em solução de acetona / água (50:50) contendo 0,5% de Tween 20 (monolaurato de sorbitano de polioxietileno, CAS RN 9005-64-5). Os compostos foram aplicados a 250 g/ha. As plantas de teste foram em seguida cultivadas em uma estufa sob condições controladas em uma estufa (a 24/16°C, dia/noite; 14 horas de luz; 65 % de umidade) e regadas duas vezes ao dia. Depois de 13 dias para pré e pós-emergência, o teste foi avaliado (100 = dano total da planta; 0 = nenhum dano da planta).

Composto	Pós-aplicação					Pré-aplicação				
	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG
1.2	80	80	80	40	80	70	40	70	20	90
1.19	80	80	80	40	80	80	100	90	30	90
1.28	80	80	80	60	80	70	100	60	20	100
1.29	90	90	90	30	80	90	100	10	30	100
1.42	50	70	60	0	70	0	0	0	0	0
1.43	80	80	80	60	80	100	100	100	40	100
1.44	90	80	80	80	80	90	100	100	90	100
1.45	80	80	80	60	80	100	100	80	70	100
1.46	100	70	70	70	80	80	100	80	60	100
1.47	70	70	80	80	90	90	100	90	50	90
1.48	80	40	80	70	80	90	100	90	80	100
1.49	80	70	70	70	80	90	100	90	60	100
1.50	80	70	80	70	80	90	90	100	80	100
3.42	90	80	70	20	80	50	80	0	10	70
4.3	90	90	90	80	90	100	100	100	70	100
4.4	90	80	90	90	90	100	100	100	90	100
4.9	80	80	80	90	80	100	100	100	90	100
4.11	100	90	90	90	90	90	100	80	70	90
4.15	80	50	70	30	80	70	50	0	0	80
4.16	80	50	60	40	80	50	30	20	20	50
4.17	70	50	60	0	80	70	90	20	0	70
4.18	80	80	80	80	80	90	90	70	70	100
4.20	80	60	80	80	80	100	100	70	90	100
4.22	80	70	80	80	70	90	100	100	90	100
4.23	80	80	70	70	80	80	70	90	90	100

4.24	90	80	80	70	80	100	100	90	80	100
4.25	80	70	80	80	80	90	50	100	90	100
4.28	80	80	80	70	80	100	50	100	90	100
4.33	80	80	90	100	90	100	100	100	100	100
4.34	80	80	80	90	90	100	100	100	100	100
4.35	80	90	80	90	90	100	100	100	90	100
4.36	80	80	80	90	90	100	100	100	90	100

REIVINDICAÇÕES

1. Composto herbicida de fórmula (I):



ou um sal agronomicamente aceitável do referido composto, em que:-

- 5 R^1 é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, C_1 - C_6 alquila, C_1 - C_6 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi- C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 alcóxi- C_1 - C_3 alcóxi- C_1 - C_3 -alquila, C_1 - C_3 alcóxi- C_1 - C_3 -haloalquila, C_1 - C_3 -alcóxi- C_1 - C_3 -alcóxi- C_1 - C_3 -haloalquila, cicloalcóxi- C_1 - C_3 -alquila C_4 - C_6 -oxa-substituída, cicloalquil- C_1 - C_3 -alcóxi- C_1 - C_3 -alquila C_4 - C_6 -oxa-substituída, cicloalcóxi- C_1 - C_3 -haloalquila C_4 - C_6 -oxa-substituída, cicloalquil- C_1 - C_3 -alcóxi- C_1 - C_3 -haloalquila C_4 - C_6 -oxa-substituída, (C₁-C₃ alcanossulfonil-C₁-C₃ alquilamino)-C₁-C₃ alquila, (C₁-C₃ alcanossulfonil-C₃-C₄ cicloalquilamino)-C₁-C₃ alquila, C_1 - C_6 alquilcarbonil- C_1 - C_3 alquila, C_3 - C_6 cicloalquil-C₂- C_6 alquenila, C_3 - C_6 alquinila, C_2 - C_6 -alquenila, C_2 - C_6 -haloalquenila, ciano- C_1 - C_6 alquila, arilcarbonil- C_1 - C_3 alquila, ariloxicarbonil- C_1 - C_3 alquila (em que em ambos os casos a arila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais substituintes do grupo consistindo em halo, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila), aril- C_1 - C_6 alquila (em que a arila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais substituintes do grupo consistindo em halo, C_1 - C_3 -alcóxi, C_1 - C_3 -alquila, C_1 - C_3 haloalquil) e um sistema de anéis mono- ou bicíclico de três a dez membros, o qual pode ser aromático, saturado ou parcialmente saturado e pode conter de 1 a 4 heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em nitrogênio, oxigênio e enxofre, o sistema de anéis sendo opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados entre o grupo consistindo em C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alquenila, C_1 - C_3 alquinila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_6 alquil-S(O)p-, C_1 - C_6 haloalquil-S(O)p-, arila, aril-S(O)p, heteroaril-S(O)p, arilóxi, heteroarilóxi, C_1 - C_3 alcocarbonila, C_1 - C_3 alquilamino-S(O)p-, C_1 - C_3 alquilamino-S(O)p- C_1 - C_3 al-

quila, C₁-C₃ dialquilamino-S(O)p-, C₁-C₃ dialquilamino-S(O)p-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ alquilaminocarbonil-, C₁-C₃ alquilaminocarbonil-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ dialquilaminocarbonila, C₁-C₃ dialquilaminocarbonil-C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ alquilcarbonilamino, C₁-C₃ alquil-S(O)p-amino, ciano e nitro; os substituintes

5 heteroarila contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, e em que o componente arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em halo, C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ haloalquila, C₁-C₃ alcóxi, C₁-C₃ haloalcóxi, fenila, ciano e

10 nitro;

R⁵ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, cloro, flúor e metila;

R⁶ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, flúor, cloro, hidroxila e metila;

15 R⁷ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, ciano, nitro, halogênio, hidroxila, sulfidril, C₁-C₆ alquila, C₃-C₆ cicloalquila, C₁-C₆ haloalquila, C₂-C₆ haloalquenila, C₂-C₆ alquenila, aril-C₂-C₆ alquenila, C₃-C₆ alquinila, C₁-C₆ alcóxi, C₄-C₇ cicloalcóxi, C₁-C₆ haloalcóxi, C₁-C₆ alquil-S(O)p, C₃-C₆ cicloalquil-S(O)p, C₁-C₆ haloalquil-S(O)p, C₃-C₆ halocicloalquil-S(O)p,

20 S(O)p, C₁-C₆ alquilcarbonilamino, (C₁-C₆ alquilcarbonil)C₁-C₃ alquilamino, (C₃-C₆ cicloalquilcarbonil)amino, (C₃-C₆ cicloalquilcarbonil)C₁-C₃ alquilamino, arilcarbonilamino, (arilcarbonil)-C₁-C₃ alquilamino, (heteroarilcarbonil)amino, (heteroarilcarbonil)C₁-C₃ alquilamino, amino, C₁-C₆ alquilamino, C₂-C₆ dialquilamino, C₂-C₆ alquenilamino, C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₆-alquilamino, (C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₄-alquil)-C₁-C₆-alquilamino, C₃-C₆ cicloalquilamino, C₃-C₆ ciclo-haloalquilamino, C₁-C₃ alcóxi-C₃-C₆ cicloalquilamino, C₃-C₆ alquinilamino, dialquilamino nos quais os substituintes unem para formar um anel de 4 a 6 membros opcionalmente contendo oxigênio e/ou opcionalmente substituído por C₁-C₃-alcóxi e/ou halogênio (especialmente flúor), C₂-C₆ dialquilaminossulfonila, C₁-C₆ alquilaminossulfonila, C₁-C₆ alcóxi-C₁-C₆ alquila, C₁-C₆alcóxi-C₂-C₆ alcóxi, C₁-C₆alcóxi-C₂-C₆ alcóxi-C₁-C₆-alquila, C₃-C₆ alquenil-C₂-C₆ alcóxi, C₃-C₆ alquinil-C₁-C₆alcóxi, C₁-C₆ alcoxycarbonila, C₁-C₆ alquilcarbonila, C₁-C₄

30

alquilenil-S(O)p-R', C₁-C₄ alquilenil-CO₂-R', C₁-C₄ alquilenil-(CO)N-R'R', arila, aril-C₁-C₃ alquila, aril-S(O)p, heteroaril-S(O)p, arilóxi, uma heteroarila de 5 ou 6 membros, heteroaril C₁-C₃ alquila e heteroarilóxi, a heteroarila contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, em que o componente arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ haloalquila, C₁-C₃ alcóxi, C₁-C₃ haloalcóxi, halo, ciano e nitro;

$$X^1 = N-(O)_n \text{ ou } C-R^8;$$

$$X^2 = O \text{ ou } S;$$

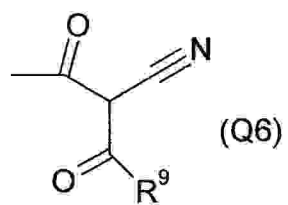
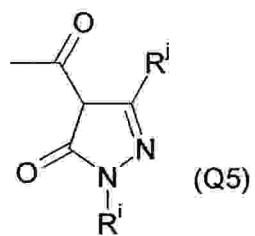
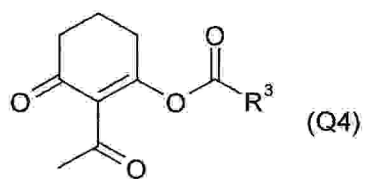
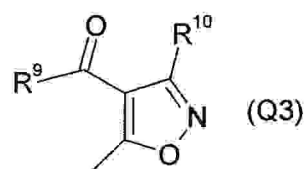
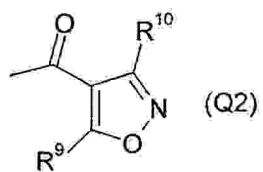
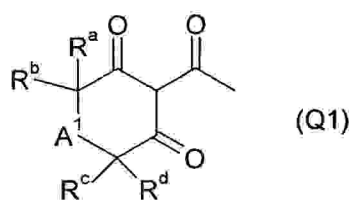
$$n = 0 \text{ ou } 1;$$

$$p = 0, 1 \text{ ou } 2;$$

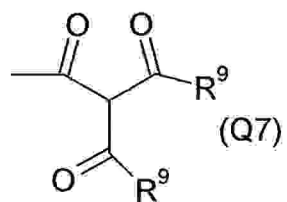
R' é selecionado de modo independente do grupo consistindo em hidrogênio e C₁-C₆ alquila;

R⁸ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, C₁-C₆ alquila, C₁-C₆ haloalquila, C₁-C₆ alquilcarbonil-C₁-C₃ alquila, C₃-C₆ cicloalquil-C₂-C₆ alquenila, por exemplo, ciclo-hexilmetilenila, C₃-C₆ alquinila, C₂-C₆-alquenila, C₁-C₆ alcóxi C₁-C₆ alquila, ciano-C₁-C₆-alquila, arilcarbonil-C₁-C₃-alquila (em que a arila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em halo, C₁-C₃-alcóxi, C₁-C₃-alquila, C₁-C₃ haloalquila), aril-C₁-C₆ alquila (em que a arila pode ser opcionalmente substituída com um ou mais substituintes entre o grupo consistindo em halo, C₁-C₃-alcóxi, C₁-C₃-alquila, C₁-C₃ haloalquila), C₁-C₆ alcóxi C₁-C₆ alcóxi C₁-C₆ alquila, arila, heteroarila de 5 ou 6 membros, uma heteroaril-C₁-C₃-alquila e heterociclil-C₁-C₃-alquila de 5 ou 6 membros-, a heteroarila ou heterociclila contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, e em que o componente arila, heterociclila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes entre o grupo consistindo em halogênio, C₁-C₃ alquila, C₁-C₃ haloalquila e C₁-C₃ alcóxi, ciano e nitro;

Q é selecionado do grupo consistindo em:-



e



em que

A^1 é selecionado do grupo consistindo em O, C(O), S, SO, SO₂ e (CR^eR^f)_q;

$q = 0, 1$ ou 2 ;

R^a , R^b , R^c , R^d , R^e e R^f são, cada um, selecionados de modo independente do grupo consistindo em C₁-C₄ alquila, a qual pode ser mono-, di- ou trissubstituída por substituintes selecionados do grupo consistindo em C₁-C₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, C₁-C₄ alquiltio, C₁-C₄ alquilsulfonila, C₁-C₄ alquilsulfonila, C₁-C₄ alquilcarbonila, fenila e heteroarila, sendo possível para os grupos fenila e heteroarila por sua vez serem mono-, di- ou trissubstituídos por substituintes selecionados do grupo consistindo em C₁-C₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, C₁-C₄ alquilsulfonila e C₁-C₄ haloalquila, os substituintes sobre o nitrogênio no anel heterocíclico sendo diferentes de halogênio; ou

R^a , R^b , R^c , R^d , R^e e R^f são, cada um, selecionados de modo independente do grupo consistindo em hidrogênio, C₁-C₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, C₁-C₄ alquiltio, C₁-C₄ alquilsulfonila, C₁-C₄ alquilsulfonila, C₁-C₄ alquilcarbonila, fenila ou heteroarila, sendo possível para os grupos fenila e heteroarila por sua vez serem mono-, di- ou trissubstituídos por substituintes selecionados entre o grupo consistindo em C₁-C₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila, C₁-C₄ alcoxicarbonila, C₁-C₄ alquilsulfonila e C₁-C₄ haloalquila, os substituintes sobre o nitrogênio no anel heterocíclico sendo diferentes de halogênio; ou

R^a e R^b juntos formam um anel carbocíclico de 3 a 5 membros, o qual pode ser substituído por C₁-C₄ alquila e pode ser interrompido por oxigênio, enxofre, S(O), SO₂, OC(O), NR^g ou por C(O); ou

R^a e R^c juntos formam uma cadeia de C₁-C₃ alquilenos, a qual pode ser interrompida por oxigênio, enxofre, SO, SO₂, OC(O), NR^h ou por C(O); sendo possível para a cadeia de C₁-C₃ alquilenos por sua vez ser substituída por C₁-C₄ alquila;

R^g e R^h são, cada um independentemente do outro, C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ haloalquila, C₁-C₄ alquilsulfonila, C₁-C₄ alquilcarbonila ou C₁-C₄ al-

coxicarbonila;

R^i é C_1 - C_4 alquila;

R^j é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, C_1 - C_4 alquila e C_3 - C_6 cicloalquila;

5 R^3 é selecionado do grupo consistindo em C_1 - C_6 alquila, opcionalmente substituído com halogênio e/ou C_1 - C_3 alcóxi, e C_3 - C_6 cicloalquila opcionalmente substituída com halogênio e/ou C_1 - C_3 alcóxi;

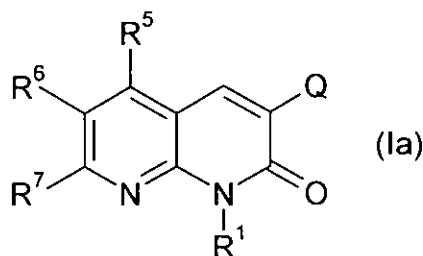
R^9 é selecionado do grupo consistindo em ciclopropila, CF_3 e i.-Pr;

10 R^{10} é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, I, Br, SR^{11} , $S(O)R^{11}$, $S(O)_2R^{11}$ e CO_2R^{11} ; e

R^{11} é C_{1-4} alquila.

2. Composto herbicida de acordo com a reivindicação 1, em que o sistema de anel mono- ou bicíclico de três a dez membros de R^1 é selecionado do grupo consistindo em arila, uma heteroarila de 5 ou 6 membros, uma heteroaril- C_1 - C_3 alquila e heterociclil- C_1 - C_3 alquila de 5 ou 6 membros, a heteroarila ou heterociclila contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, e em que o componente arila, heterociclila ou heteroarila pode ser
15
20 opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em halo, C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, ciano e nitro.

3. Composto herbicida de acordo com a reivindicação 1 ou 2, tendo fórmula (Ia)



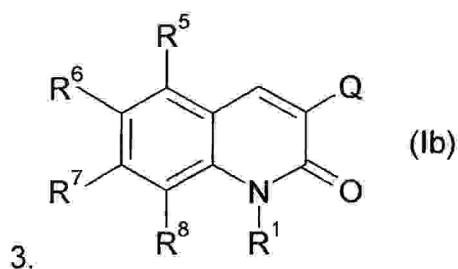
25

em que R^7 é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, hidroxila, halogênio, C_1 - C_6 alquila, C_3 - C_6 cicloalquila, C_1 - C_6 haloalquila, C_1 - C_6 alcóxi, C_1 - C_6 alcóxi- C_2 - C_6 -alcóxi, C_1 - C_6 -alcóxi- C_1 - C_6 alquila, C_1 - C_6 -alcóxi- C_2 -

C₆-alcóxi-C₁-C₆ alquila, C₁-C₆ alquilamino, C₁-C₆ dialquilamino, C₂-C₆ alqueni-
lamino, C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₃-alquilamino, (C₁-C₆ alcóxi-C₂-C₄-alquil)-C₁-C₆-
alquilamino, C₃-C₆ cicloalquilamino, C₃-C₆ ciclo-haloalquilamino, C₁-C₃ alcóxi-
C₃-C₆ cicloalquilamino, C₃-C₆ alquinilamino e grupo dialquilamino, nos quais
5 os substituintes se unem para formar um anel de 4 a 6 membros, opcional-
mente contendo oxigênio, e/ou opcionalmente substituído por C₁-C₃-alcóxi
e/ou halogênio.

4. Composto herbicida de acordo com a reivindicação 3, em que
R⁷ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, cloro, metila, etila, 1-
10 metiletila, ciclopropila, fluorometila, 1-fluoroetila, 1,1-difluoroetila, 2,2-di-
fluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, 2,2,2-trifluoroetila, difluoroclorometila, metóxi,
etóxi, metoximetila, 1-metoxietila, 2-metoxietóxi, 2-metoxietoximetila, (2-me-
toxietil)amino e (2-metoxietil) metilamino.

5. Composto herbicida de acordo com a reivindicação 1, tendo
15 fórmula (Ib)



em que R⁷ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio,
ciano, halogênio, nitro, C₁-C₆ haloalquila, C₁-C₃ alcóxiC₁-C₃ haloalquila, C₁-
C₃ alcóxiC₂-C₆-alcóxiC₁-C₃ haloalquila, C₁-C₆ haloalcóxi, C₁-C₆ alquilS(O)p,
C₃-C₆ cicloalquilS(O)p, C₁-C₆ haloalquil-S(O)p, C₃-C₆ halocicloalquil-S(O)p, aril-
20 S(O)p e heteroaril-S(O)p.

6. Composto herbicida de acordo com a reivindicação 5, em que
R⁷ é selecionado do grupo consistindo em cloro, flúor, ciano, nitro, fluorome-
tila, difluorometila, trifluorometila, 1-fluoroetila, 1,1-difluoroetila, 1-fluoro-1-
metiletila, difluoroclorometila, difluorometóxi, trifluorometóxi, 1,1-difluoroetóxi,
25 metilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfinila, etilsulfonila, fenil sulfinila e fenil sul-
fonila.

7. Composto herbicida de acordo com qualquer uma das reivin-

dicações anteriores, em que Q é Q1.

8. Composto herbicida de acordo com a reivindicação 7, em que A^1 é CR^eR^f e em que R^a , R^b , R^c , R^d , R^e e R^f são hidrogênio e em que $q = 1$.

9. Composto herbicida de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que R^1 é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, C_1 - C_6 alquila, C_1 - C_3 alcóxi- C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 alcóxi- C_2 - C_3 alcóxi- C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_6 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi- C_1 - C_3 haloalquila, arila (especialmente fenila) e uma heteroarila de 5 ou 6 membros contendo um a três heteroátomos, cada um selecionado de modo independente do grupo consistindo em oxigênio, nitrogênio e enxofre, e em que a arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituída por um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em halo, C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_6 alquil-S(O)p-, C_1 - C_6 haloalquil-S(O)p-, ciano e nitro.

10. Composto herbicida de acordo com a reivindicação 9, em que R^1 é selecionado do grupo consistindo em metila, propila, *iso*-butila, metoximetila, metoxietila, 2,2 difluoroetila, 1,1-difluoro-but-1-enila, 1-propenila, tiofenila, benzila, fenila e fenóxi.

11. Composto herbicida de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que R^6 é hidrogênio ou flúor.

12. Sal agronomicamente aceitável do composto como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o sal é selecionado do grupo consistindo em Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} .

13. Composição herbicida, compreendendo um composto herbicida como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores e um adjuvante da formulação agricolamente aceitável.

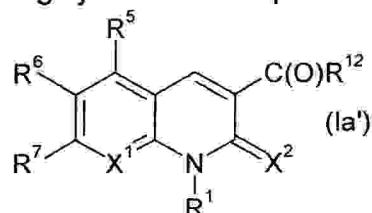
14. Composição herbicida de acordo com a reivindicação 13, compreendendo adicionalmente pelo menos um pesticida adicional.

15. Composição herbicida de acordo com a reivindicação 14, em que o pesticida adicional é um herbicida ou *safener* herbicida.

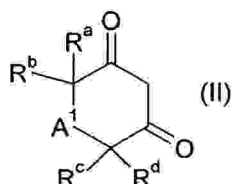
16. Método de controlar seletivamente pragas em um local compreendendo plantas de colheitas e pragas, em que o método compreende aplicação ao local de uma quantidade controladora de praga de uma compo-

sição como definida em qualquer uma das reivindicações 13 a 15.

17. Método de produzir um composto de fórmula (I), em que Q = Q1, o qual compreende reagir junto um composto de fórmula (Ia')

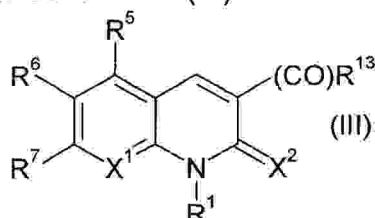


em que os vários substituintes são conforme definidos na reivindicação 1, e em que R¹² é halogênio ou arilóxi com um composto de fórmula (II)



em que os vários substituintes são conforme definidos na reivindicação 1, na presença de um solvente orgânico inerte e uma base.

18. Composto de fórmula (III)



em que

R¹, R⁵, R⁶, R⁷, X¹, X² são conforme definidos na reivindicação 1 acima; e

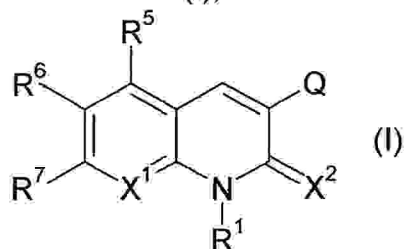
R¹³ é selecionado do grupo consistindo em halogênio, C₁-C₆-alcóxi, OH, O⁻M⁺, em que M⁺ é um cátion de metal de álcali ou um cátion de amônio com a exceção de ácido 1,6,7-trimetil-2-oxo-1,2-di-hidro-quinolina-3-carboxílico, éster metílico de ácido 1,6,7-trimetil-2-oxo-1,2-di-hidro-quinolina-3-carboxílico, ácido 1,2-di-hidro-2-oxo-1-[3-(trifluorometil)fenil]-1,8-naftiridina-3-carboxílico e éster etílico de ácido 1,2-di-hidro-2-oxo-1-[3-(trifluorometil)fenil]-1,8-naftiridina-3-carboxílico.

19. Uso de um composto de fórmula (I) como definido na reivindicação 1, como um herbicida.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSTOS HERBICIDAS"**.

A presente invenção refere-se a novos derivados de oxopiridina e tionopiridina herbicidas de fórmula (I),



- 5 ou um sal agronomicamente aceitável do referido composto, em que R¹, R⁵, R⁶, R⁷, X¹, X² e Q são conforme definidos aqui. A invenção adicionalmente se refere a processos e intermediários para a preparação dos derivados de oxopiridina, a composições as quais compreendem os compostos herbicidas, e a sua aplicação para controlar pragas, em particular em colheitas de plan-
- 10 tas úteis.