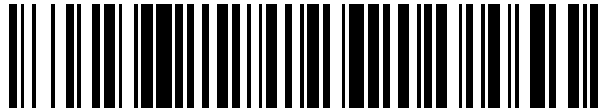


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 452**

51 Int. Cl.:

**C07D 401/14** (2006.01)  
**C07D 405/14** (2006.01)  
**C07D 413/14** (2006.01)  
**C07D 401/12** (2006.01)  
**C07D 417/14** (2006.01)  
**A01N 43/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2015 PCT/EP2015/070791**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16038173**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2015 E 15762617 (7)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 3191465**

54 Título: **Quinolinas herbicidas**

30 Prioridad:

**12.09.2014 GB 201416111**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.06.2019**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)  
Schwarzwaldallee 215  
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**MITCHELL, GLYNN;  
MUNNS, GORDON RICHARD;  
MULHOLLAND, NICHOLAS PHILLIP y  
PLANE, MATTHEW CARL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 715 452 T3

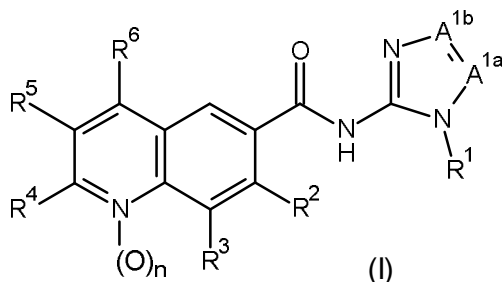
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Quinolinas herbicidas

La presente invención se refiere a novedosos compuestos herbicidas, a procesos para su preparación, a composiciones herbicidas que comprenden los derivados novedosos y a su uso para controlar malezas, en particular en cultivos de plantas útiles, o para inhibir el crecimiento vegetal.

Por ejemplo, en los documentos WO 2012/028579, WO 2013/092834 y WO 2014/037342 se divulgan N-(tetrazol-5-il)- y N-(triazol-5-il)-arilcarboxamidas herbicidas. La presente invención proporciona derivados herbicidas adicionales. De esta forma, de acuerdo con la presente invención se proporciona un compuesto de fórmula (I):



o una sal agronómicamente aceptable del mismo,

en donde:-

A<sup>1a</sup> y A<sup>1b</sup> se seleccionan independientemente de CH y N, en donde A<sup>1a</sup> y A<sup>1b</sup> no son ambos CH;

R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, haloalcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquenoC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, haloalquenoC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, alquinoC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, haloalquinoC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, heteroarilo- (por ejemplo, piridilo), cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-, heterociclilo- (por ejemplo, tietanilo, tetrahidropiranilo) y fenilo-, en donde el heteroarilo-, cicloalquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-, heterociclilo- y fenilo- están opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, nitro, ciano, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, cicloalquiloC<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)p-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>- y alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-;

R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, haloalcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alcoxiC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-haloalquiloC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-, halógeno, ciano, nitro, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)p-, haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)p-, cicloalcoxi-oxasustituidoC<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, cicloalcoxi-oxasustituidoC<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, (alcanosulfonilC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>amino)-alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>- y (alcanosulfonilC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-cicloalquiloC<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>amino)-alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-;

R<sup>3</sup> es arilo o un heteroarilo de 5 o 6 miembros, conteniendo el heteroarilo uno a tres heteroátomos cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en donde el componente arilo o heteroarilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquenoC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, alquinoC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-, haloalcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)p-, -NR<sup>7a</sup>R<sup>7b</sup>, ciano y nitro;

R<sup>4</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, sulfhidrilo, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, cicloalquiloC<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-, haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, haloalquenoC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, alquenoC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, alquinoC<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, cicloalcoxiC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-, haloalcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)p-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxiC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>- y alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxiC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-;

R<sup>5</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- y haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-;

R<sup>6</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y halógeno;

R<sup>7a</sup> y R<sup>7b</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o juntos forman una cadena de alqueno C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>;

n = 0 o 1; y

p = 0, 1 o 2.

Los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> incluyen, por ejemplo, metilo (Me), etilo (Et), n- e isopropilo y n-, sec-, iso- y terc-butilo.

Los grupos cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>) incluyen, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

Halógeno (o halo) abarca flúor, cloro, bromo o yodo. Lo mismo se aplica correspondientemente para el halógeno en el contexto de otras definiciones, tal como haloalquilo o halofenilo.

5 Los grupos haloalquilo que tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono son, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo, heptafluoro-*n*-propilo y perfluoro-*n*-hexilo.

10 Los grupos alcoxi preferiblemente tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi o *terc*-butoxi o un isómero pentiloxi o hexiloxi, preferiblemente metoxi y etoxi. También deberá apreciarse que dos sustituyentes alcoxi presentes en el mismo átomo de carbono pueden juntarse para formar un grupo espiro. De esta forma, los grupos metilo presentes en dos sustituyentes metoxi pueden juntarse para formar, por ejemplo, un sustituyente 1,3 dioxolano espiro. Dicha posibilidad se encuentra dentro del alcance de la presente invención.

15 Haloalcoxi es, por ejemplo, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, 2,2,2-trifluoro-etoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2,2-difluoroetoxi o 2,2,2-tricloroetoxi, preferiblemente difluorometoxi, 2-cloroetoxi o trifluorometoxi.

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

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

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

25 Alquilamino (por ejemplo, -NR<sup>7a</sup>R<sup>7b</sup>) es, por ejemplo, metilamino, etilamino, *n*-propilamino, isopropilamino o un isómero de butilamino. Dialquilamino es, por ejemplo, dimetilamino, metiletilamino, dietil-amino, *n*-propilmetilamino, dibutilamino o diisopropilamino. Se prefieren los grupos alquilamino que tienen una longitud de cadena de 1 a 4 átomos de carbono.

Los grupos alcoxialquilo preferiblemente tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxialquilo es, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, *n*-propoximetilo, *n*-propoxietilo, isopropoxi-metilo o isopropoxietilo.

En una realización de la presente invención es un compuesto de fórmula (I) en donde  $n = 0$ .

30 En una realización de la presente invención es un compuesto de fórmula (I) en donde A<sup>1a</sup> es CH y A<sup>1b</sup> es N. En otra realización, A<sup>1a</sup> es N y A<sup>1b</sup> es CH. En una realización particularmente preferida, ambos A<sup>1a</sup> y A<sup>1b</sup> son N.

En otra realización preferida, R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y *n*-propilo (*n*-Pr), siendo metilo especialmente preferido.

35 En otra realización preferida, R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (preferiblemente metilo), alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (preferiblemente metoxi-), haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (preferiblemente trifluorometilo-), halógeno (preferiblemente cloro) y alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)p- (preferiblemente -SO<sub>2</sub>-metilo). En una realización particularmente preferida, R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en trifluorometilo, -SO<sub>2</sub>-metilo y cloro.

40 En otra realización, R<sup>3</sup> es un arilo o heteroarilo que se selecciona del grupo que consiste en fenilo, furanilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, tiazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirazinilo, pirimidinilo y triazolilo los cuales pueden sustituirse con uno o más sustituyentes como los descritos en la presente. El número exacto de sustituyentes opcionales estará dictado por la naturaleza del grupo arilo o heteroarilo, pero típicamente pueden existir uno, dos o tres sustituyentes. En una realización preferida, R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en fenilo, tiofenilo y piridilo los cuales pueden sustituirse opcionalmente como se describe en la presente. En una realización particularmente preferida, R<sup>3</sup> es fenilo opcionalmente sustituido por uno o más (preferiblemente uno, dos o tres) sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno (especialmente flúor y/o cloro), alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (especialmente metilo), haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (especialmente trifluorometilo), alcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (especialmente metoxi-), haloalcoxiC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (especialmente trifluorometoxi-), alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-S(O)p- (especialmente -SO<sub>2</sub>-metilo), ciano y nitro.

En otra realización preferida R<sup>4</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (preferiblemente metilo) y haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (preferiblemente trifluorometilo-). En un aspecto más preferido, R<sup>4</sup> es hidrógeno o metilo.

50 En otra realización preferida R<sup>5</sup> es hidrógeno o halógeno (preferiblemente flúor o cloro, particularmente flúor).

En otra realización preferida R<sup>6</sup> es hidrógeno o halógeno (por ejemplo, cloro), especialmente hidrógeno.

Los compuestos de Fórmula (I) pueden contener centros asimétricos y pueden estar presentes como un

enantiómero simple, pares de enantiómeros en cualquier proporción o donde esté presente más de un centro asimétrico, contener diastereoisómeros en todas las relaciones posibles. Típicamente uno de los enantiómeros tiene actividad biológica mejorada comparada con las otras posibilidades.

5 De forma similar, donde hay alquenos disustituídos, estos pueden estar presentes en forma E o Z o como mezclas de ambas en cualquier proporción.

Asimismo, los compuestos de Fórmula (I) pueden estar en equilibrio con formas tautoméricas alternativas. Debería apreciarse que todas las formas tautoméricas (tautómeros simples o mezclas de los mismos), mezclas racémicas e isómeros simples están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

10 La presente invención también incluye sales agrónomicamente aceptables que los compuestos de la Fórmula (I) pueden formar con aminas (por ejemplo amoníaco, dimetilamina y trietilamina), bases de metales alcalinos y metales alcalinotérreos o bases de amonio cuaternario. Entre los hidróxidos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, óxidos, alcóxidos y carbonatos de hidrógeno usados como formadores de sal, se le da énfasis a los hidróxidos, alcóxidos, óxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente aquellos de sodio, magnesio y calcio. También se puede usar la sal de trimetilsulfonio correspondiente.

15 Los compuestos de la Fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden usarse como herbicidas por sí mismos, pero se formulan generalmente en composiciones herbicidas usando adyuvantes de formulación, tales como portadores, disolventes y agentes tensioactivos (SFA). Por lo tanto, la presente invención proporciona además una composición herbicida que comprende un compuesto herbicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable. La composición puede estar en forma de concentrados que se diluyen antes del uso, si bien también se pueden realizar composiciones listas para el uso. La dilución final está  
20 hecha usualmente con agua, pero puede estar hecha, en vez o además de con agua, con, por ejemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las composiciones herbicidas generalmente comprenden de 0.1 a 99% en peso, especialmente de 0.1 a 95% en peso, de compuestos de la Fórmula I y de 1 a 99.9% en peso de una formulación adyuvante que preferiblemente  
25 incluye de 0 a 25% en peso de una sustancia tensioactiva.

Las composiciones pueden seleccionarse de varios tipos de formulaciones, muchas de las cuales se conocen del Manual Sobre el Desarrollo y Uso de las Especificaciones para Productos para la Protección de Cultivos de la FAO, 5a Edición, 1999. Estas incluyen polvos secos (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultra bajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados de suspensión (SC), aerosoles, suspensiones en cápsula (CS) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cualquier instancia dependerá del propósito particular previsto y las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de la Fórmula (I).

35 Los polvos secos (DP) pueden prepararse mediante la mezcla de un compuesto de la Fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, diatomita, creta, tierras diatomáceas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros portadores sólidos orgánicos e inorgánicos) y mediante molienda mecánica de la mezcla en un polvo fino.

Los polvos solubles (SP) pueden prepararse mezclando un compuesto de la Fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes de dispersión o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersabilidad/solubilidad en agua. A continuación, la mezcla se muele para obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

45 Los polvos humectables (WP) pueden prepararse mediante la mezcla de un compuesto de la Fórmula (I) con uno o más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. A continuación, la mezcla se muele para obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

50 Los gránulos (GR) pueden formarse mediante la granulación de una mezcla de un compuesto de la Fórmula (I) y uno o más diluyentes o portadores sólidos en polvo, o a partir de gránulos vacíos preformados mediante la absorción de un compuesto de la Fórmula (I) (o su solución, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de batanero, diatomita, tierras diatomáceas o mazorcas de maíz molidas) o mediante la adsorción de un compuesto de la Fórmula (I) (o su solución, en un agente adecuado) sobre un material de núcleo duro (como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secado, si fuera necesario. Los agentes que se emplean habitualmente para facilitar la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes de petróleo aromáticos y alifáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes aglutinantes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales).  
55

También se pueden incluir uno o más aditivos diferentes en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

5 Los concentrados dispersables (DC) pueden prepararse mediante la disolución de un compuesto de la Fórmula (I) en agua o en un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o éter glicólico. Estas soluciones pueden contener una agente tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o evitar la cristalización en un tanque de pulverización).

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

20 La preparación de una EW implica obtener un compuesto de la Fórmula (I) como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en una solución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y luego emulsionar el líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFA, con alto esfuerzo cortante para producir una emulsión. Los disolventes adecuados para emplear en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos adecuados que presentan una solubilidad baja en agua.

25 Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más SFA para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de la Fórmula (I) se encuentra presente inicialmente ya sea en el agua o en la mezcla de disolvente/agente tensioactivo. Los disolventes adecuados para el uso en microemulsiones incluyen aquellos descritos anteriormente para usar en concentrados emulsionables o en emulsiones de aceite en agua. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (se puede determinar qué sistema está presente mediante mediciones de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar pesticidas solubles en agua o solubles en aceites en la misma formulación. Una ME se puede diluir en agua, ya sea manteniéndose como una microemulsión o formando una emulsión de aceite en agua convencional.

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

40 Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de la Fórmula (I) y un propelente adecuado (por ejemplo, *n*-butano). Un compuesto de la Fórmula (I) también puede disolverse o dispersarse en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para usar en bombas pulverizadoras accionadas manualmente no presurizadas.

45 Las suspensiones en cápsulas (CS) pueden prepararse de forma similar a la preparación de las formulaciones de emulsiones de aceite en agua, pero con una etapa de polimerización adicional de forma que se obtiene una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la cual cada gotita de aceite está encapsulada por un revestimiento polimérico y contiene un compuesto de la Fórmula (I) y, opcionalmente, un portador o diluyente para ello. La cubierta polimérica se puede producir tanto mediante una reacción de policondensación interfacial como mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionarse para la liberación controlada del compuesto de la Fórmula (I) y pueden usarse para el tratamiento de semillas. Un compuesto de la Fórmula (I) también puede formularse en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación controlada y lenta del compuesto.

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

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser agentes tensioactivos de tipo catiónico, aniónico, anfotérico o no iónico.

Los SFA adecuados de tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolininas y sales de aminas.

- 5 Los SFA aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, lauril sulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecylbencenosulfonato de sodio, dodecylbencenosulfonato de calcio, butilnaftaleno sulfonato y mezclas de di-*isopropil* y tri-*isopropil*-naftalenosulfonatos de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de alcohol éter (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo, lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes de ácidos grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol láurico y ácido tetrafosfórico; además, estos productos pueden etoxilarse), sulfosuccinamatos, sulfonatos de parafina u olefina, tauratos y lignosulfonatos.

Los SFA adecuados de tipo anfótero incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

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

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

- 25 La composición de la presente puede comprender además al menos un plaguicida adicional. Por ejemplo, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse también en combinación con otros herbicidas o reguladores del crecimiento vegetal. En una realización preferida, el plaguicida adicional es un herbicida y/o un protector contra herbicidas. Ejemplos de dichas mezclas son (en la cual 'l' representa un compuesto de la Fórmula I). l + acetoclor, l + acifluorfen, l + acifluorfen sódico, l + aclonifen, l + acroleína, l + alaclor, l + alloxidim, l + ametrina, l + amicarbazona, l + amidosulfurón, l + aminopirralida, l + amitrol, l + anilofós, l + asulam, l + atrazina, l + azafenidina, l + azimsulfurón, l + BCPC, l + beflubutamida, l + benazolina, l + bencarbazona, l + benfluralina, l + benfuresato, l + bensulfurón, l + bensulfurón-metilo, l + bensulida, l + bentazona, l + benzfendizona, l + benzobiciclón, l + benzofenap, l + biciclopirona, l + bifenox, l + bilanafós, l + bispiribac, l + bispiribac-sodio, l + borax, l + bromacilo, l + bromobutida, l + bromoxinilo, l + butaclor, l + butamifós, l + butralina, l + butroxidim, l + butilato, l + ácido cacolidico, l + clorato de calcio, l + cafenstrol, l + carbetamida, l + carfentrazona, l + carfentrazona-etilo, l + clorflurenol, l + clorflurenol-metilo, l + cloridazón, l + clorimurón, l + clorimuron-etilo, l + ácido cloroacético, l + clorotolurón, l + cloroprofam, l + clorsulfurón, l + clortal, l + clortal-dimetilo, l + cinidón-etilo, l + cinmetilina, l + cinosulfurón, l + cisanilida, l + cletodim, l + clodinafop, l + clodinafop-propargilo, l + clomazona, l + clomeprop, l + clopirralid, l + cloransulam, l + cloransulam-metilo, l + cianazina, l + cicloato, l + ciclosulfamurón, l + cicloxidim, l + cihalofop, l + cihalofop-butilo, l + 2,4-D, l + daimurón, l + dalapon, l + dazomet, l + 2,4-DB, l + l + desmedifam, l + dicamba, l + diclobenilo, l + diclorprop, l + diclorprop-P, l + diclofop, l + diclofop-metilo, l + diclosulam, l + difenzoquat, l + difenzoquat metilsulfato, l + diflufenicán, l + diflufenzopir, l + dimefurón, l + dimepiperato, l + dimetaclor, l + dimetametrina, l + dimetenamida, l + dimetenamida-P, l + dimetipina, l + ácido dimetilarsénico, l + dinitramina, l + dinoterb, l + difenamida, l + dipropetrina, l + dicuat, l + dibromuro de dicuat, l + ditiopir, l + diurón, l + endotal, l + EPTC, l + esprocarb, l + etalfuralina, l + etametsulfurón, l + etametsulfurón-metilo, l + etefón, l + etofumesato, l + etoxifén, l + etoxisulfurón, l + etobenzanid, l + fenoxaprop-P, l + fenoxaprop-P-etilo, l + fenquinotrión, l + fentrazamida, l + sulfato ferroso, l + flamprop-M, l + flazasulfurón, l + florasulam, l + fluazifop, l + fluazifop-butilo, l + fluazifop-P, l + fluazifop-P-butilo, l + fluazolato, l + flucarbazona, l + flucarbazona-sodio, l + flucetosulfurón, l + flucloalrina, l + flufenacet, l + flufenpir, l + flufenpir-etilo, l + flumetralina, l + flumetsulam, l + flumiclorac, l + flumiclorac-pentilo, l + flumioxazina, l + flumipropina, l + fluometurón, l + fluoroglicofen, l + fluoroglicofen-etilo, l + fluoxaprop, l + flupoxam, l + flupropacilo, l + flupropanato, l + flupirsulfurón, l + flupirsulfurón-metil-sodio, l + flurenol, l + fluridona, l + flurocloridona, l + fluroxipir, l + flurtamona, l + flutiacet, l + flutiacet-metilo, l + fomesafén, l + foramsulfurón, l + fosamina, l + glufosinato, l + glufosinato-amonio, l + glifosato, l + halauxifén, l + halosulfurón, l + halosulfurón-metilo, l + haloxifop, l + haloxifop-P, l + hexazinona, l + imazametabenz, l + imazametabenz-metilo, l + imazamox, l + imazapic, l + imazapir, l + imazaquina, l + imazetapir, l + imazosulfurón, l + indanofán, l + yndaziflam, l + yodometano, l + yodosulfurón, l + yodosulfurón-metil-sodio, l + ioxinilo, l + isoproturón, l + isourón, l + isoxabén, l + isoxaclortol, l + isoxaflutol, l + isoxapirifop, l + carbutilato, l + lactofen, l + lenacilo, l + linurón, l + mecoprop, l + mecoprop-P, l + mefenacet, l + mefluidida, l + mesosulfurón, l + mesosulfurón-metilo, l + mesotriona, l + metam, l + metamifop, l + metamitrón, l + metazaclor, l + metabenziazurón, l + metazol, l + ácido metilarsénico, l + metildimrón, l + isotiocianato de metilo, l + metolaclor, l + S-metolaclor, l + metosulam, l + metoxurón, l + metribuzina, l + metsulfurón, l + metsulfurón-metilo, l + molinato, l + monolinurón, l + naproanilida, l + napropamida, l + naptalam, l + neburón, l + nicosulfurón, l + n-metil glifosato, l + ácido nonanoico, l + norflurazon, l + ácido oleico (ácidos grasos), l

5 + orbencarb, I + ortosulfamurón, I + orizalin, I + oxadiargilo, I + oxadiazón, I + oxasulfurón, I + oxaziclomefona, I + oxifluorfén, I + paraquat, I + dicloruro de paraquat, I + pebulato, I + pendimetalina, I + penoxsulam, I + pentaclorofenol, I + pentanoclor, I + pentoxazona, I + petoxamid, I + fenmedifam, I + picloram, I + picolinafén, I + pinoxadén, I + piperofós, I + pretilaclor, I + primisulfurón, I + primisulfurón-metilo, I + prodiamina, I + profoxidim, I + prohexadiona-calcio, I + prometón, I + prometrina, I + propaclor, I + propanilo, I + propaquizafop, I + propazina, I + profam, I + propisoclor, I + propoxicarbazona, I + propoxicarbazona-sodio, I + propizamida, I + prosulfocarb, I + prosulfurón, I + piraclonil, I + piraflufén, I + piraflufén-etilo, I + pirasulfotol, I + pirazolinato, I + pirazosulfurón, I + pirazosulfurón-etilo, I + pirazoxifen, I + piribenzoxim, I + piributicarb, I + piridafol, I + piridato, I + piriftalid, I + piriminobac, I + piriminobac-metilo, I + pirimisulfán, I + piritiobac, I + piritiobac-sodio, I + piroxasulfona, I + piroxsulam, I + quinclorac, I + quinmerac, I + quinoclamina, I + quizalofop, I + quizalofop-P, I + rimsulfurón, I + saflufenacilo, I + setoxidim, I + sidurón, I + simazina, I + simetrina, I + clorato de sodio, I + sulcotriona, I + sulfentrazona, I + sulfometurón, I + sulfometuron-metilo, I + sulfosato, I + sulfosulfurón, I + ácido sulfúrico, I + tebutiurón, I + tefuriltriona, I + tembotriona, I + tepraloxidim, I + terbacilo, I + terbumeton, I + terbutilazina, I + terbutrina, I + tenilclor, I + tiazopir, I + tifensulfurón, I + tiencarbazona, I + tifensulfurón-metilo, I + tiobencarb, I + topramezona, I + tralcoxidim, I + tri-allato, I + triasulfurón, I + triaziflam, I + tribenurón, I + tribenurón-metilo, I + triclopir, I + trietazina, I + trifloxisulfurón, I + trifloxisulfurón-sodio, I + trifluralina, I + triflusulfurón, I + triflusulfurón-metilo, I + trihidroxitriazina, I + trinexapac-etilo, I + tritosulfurón, I + éster etílico de ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridilo]acético (CAS RN 353292-31-6). Los compuestos de la presente invención también pueden combinarse con compuestos herbicidas divulgados en los documentos WO06/024820 y/o WO07/096576.

Los componentes de las mezclas del compuesto de la Fórmula I también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, British Crop Protection Council, 2006.

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

La relación de mezcla entre el compuesto de la Fórmula I y el componente de mezcla es preferiblemente de 1:100 a 1000:1.

De forma ventajosa, las mezclas se pueden utilizar en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de la Fórmula I con el componente de mezcla).

Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención también pueden usarse en combinación con uno o más protectores. De forma similar, las mezclas de un compuesto de la Fórmula I de acuerdo con la invención con uno o más herbicidas pueden usarse también en combinación con uno o más protectores. Los protectores pueden ser AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida (CAS RN 221667-31-8), diclormid, fenclorazol-etilo, fenclorim, fluxofenim, furilazol y el isómero R correspondiente, isoxadifén-etilo, mefenpir-dietilo, oxabetrinil, N-isopropil-4-(2-metoxi-benzoil)sulfamoil)-benzamida (CAS RN 221668-34-4). Otras posibilidades incluyen compuestos protectores divulgados en, por ejemplo, el documento EP 0365484 por ejemplo N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

Particularmente se prefieren mezclas de un compuesto de la Fórmula I con ciprosulfamida, isoxadifén-etilo, cloquintocet-mexilo y/o N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metil-aminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

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

Preferiblemente la relación entre la mezcla del compuesto de la Fórmula I y el protector es de 100:1 a 1:10, especialmente de 20:1 a 1:1.

De forma ventajosa, las mezclas se pueden usar en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se relaciona con la mezcla respectiva del compuesto de la Fórmula I con el protector).

La presente invención proporciona además un método para controlar selectivamente malezas en un locus que comprende cultivos de plantas y malezas, en donde el método comprende la aplicación al locus de una cantidad controladora de malezas de una composición de acuerdo con la presente invención. "Controlar" significa eliminar, reducir o retardar el crecimiento o prevenir o reducir la germinación. Generalmente las plantas a ser controladas son plantas indeseadas (malezas). "Locus" significa el área en la cual las plantas están creciendo o crecerán.

Las tasas de aplicación de los compuestos de la Fórmula I pueden variar dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o post-emergencia; preparación de semillas, aplicación en surcos; sin aplicación de cultivadoras, etc.) la planta de cultivo, las malezas a ser controladas, las condiciones climáticas

presentes y otros factores que se rigen por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención se aplican generalmente a una tasa de 10 a 2000 g/ha, especialmente de 50 a 1000 g/ha.

5 La aplicación se realiza generalmente pulverizando la composición, típicamente mediante un pulverizador montado en un tractor para áreas más grandes, pero también se pueden usar otros métodos tales como empolvado, riego o empapado.

Las plantas útiles en las cuales la composición de acuerdo con la invención puede usarse incluyen cultivos tales como cereales, por ejemplo cebada y trigo, algodón, colza, girasol, maíz, arroz, soja, remolacha azucarera, caña de azúcar y césped.

10 Las plantas de cultivo también incluyen árboles, tales como árboles frutales, palmeras, cocoteros u otras nueces. También se incluyen vides tales como uvas, arbustos frutales, plantas frutales y vegetales.

15 Debe entenderse que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se volvió tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles en el mercado con las marcas RoundupReady® y LibertyLink®.

20 En una realización preferida, la planta de cultivo se vuelve tolerante a los inhibidores de HPPD a través de la ingeniería genética. Los métodos para volver a las plantas tolerantes a los inhibidores de HPPD se conocen, por ejemplo, del documento WO0246387. Por lo tanto, en una realización más preferida, la planta cultivada es transgénica respecto de un polinucleótido que comprende una secuencia de ADN que codifica a una enzima HPPD resistente al inhibidor de HPPD derivada de una bacteria, más particularmente de *Pseudomonas fluorescens* o *Shewanella colwelliana*, o de una planta, más particularmente, derivada de una planta monocotiledónea, o aun más particularmente, de cebada, maíz, trigo, arroz, o especies de *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* o *Avena*.

25 También debe sobreentenderse que "cultivos" son aquellos que se han vuelto resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz 176 Bt de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos vegetales o materiales de semilla por consiguiente son resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida mientras que al mismo tiempo es tolerante al glifosato.

30 Los cultivos también se entenderán como aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y contienen los denominados rasgos de salida (por ejemplo, estabilidad de almacenamiento mejorada, valor nutritivo más alto y sabor mejorado).

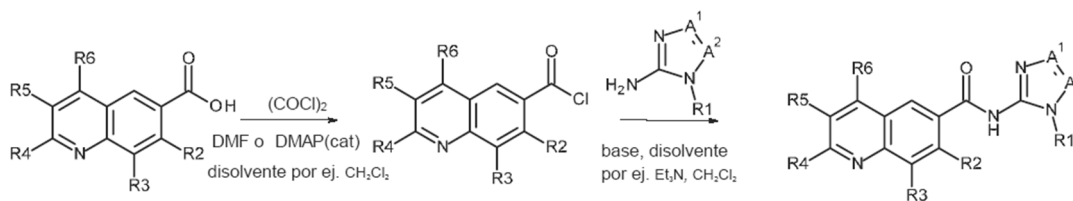
Otras plantas útiles incluyen césped, por ejemplo, en canchas de golf, pasto, parques y bordes de aceras, o cultivadas comercialmente para el césped, y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

35 Las composiciones pueden usarse para controlar plantas indeseadas, (colectivamente, "malezas"). Las malezas a ser controladas pueden ser especies monocotiledóneas, por ejemplo *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* y *Sorghum*, y especies dicotiledóneas, por ejemplo *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* y *Xanthium*. Las malezas también pueden incluir plantas que pueden considerarse plantas de cultivo pero que están creciendo fuera de un área de cultivo ("escapes") o que crecen de la semilla que queda de una plantación previa de un cultivo diferente ("voluntarios"). Dichos voluntarios o escapes pueden ser tolerantes a otros ciertos herbicidas.

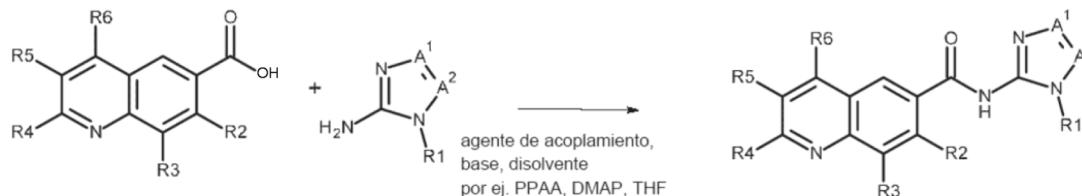
40 Los compuestos de la presente invención pueden prepararse de conformidad con los siguientes esquemas.

**Esquema 1:-** Reacción de un cloruro de ácido con un aminotriazol o un aminotetrazol



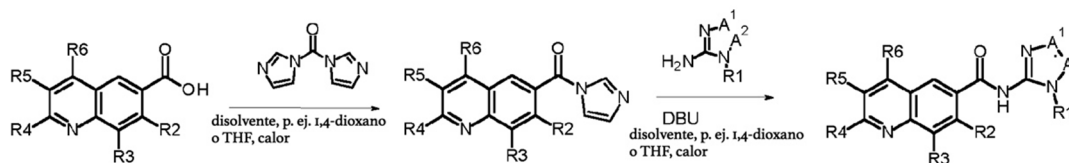


**Esquema 2:-** Reacción de un ácido carboxílico activado con un 1-alkil-5-aminotetrazol o un aminotriazol:



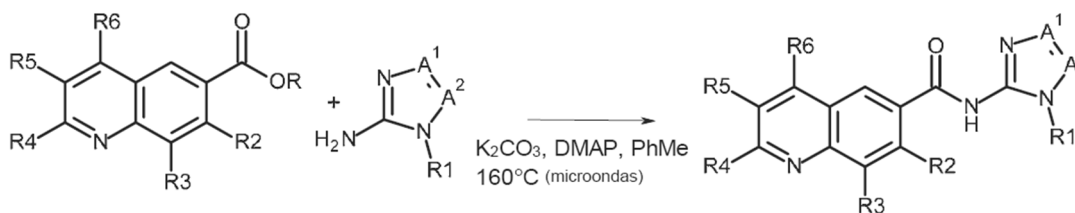
5 DMAP = 4-(dimetilamino) piridina, PPAA = anhídrido cíclico de ácido 1-propanofosfónico, y el disolvente es un disolvente orgánico no prótico tal como acetato de etilo, diclorometano, tetrahidrofurano (THF) o tolueno (PhMe).

**Esquema 3:-** Activación de un ácido con N,N'-carbonildiimidazol (CDI), y reacción con un aminotriazol o un aminotetrazol:



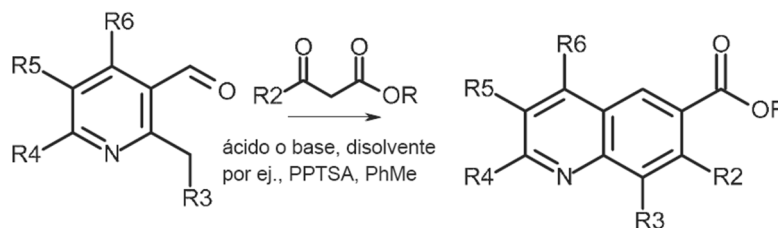
donde THF es tetrahidrofurano y DBU es 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

10 **Esquema 4:** Reacción de un éster carboxílico con un aminotriazol o un aminotetrazol:



Los ésteres y ácidos carboxílicos pueden prepararse mediante métodos conocidos, o métodos análogos a métodos conocidos. Ejemplos de dichos métodos se proporcionan a continuación.

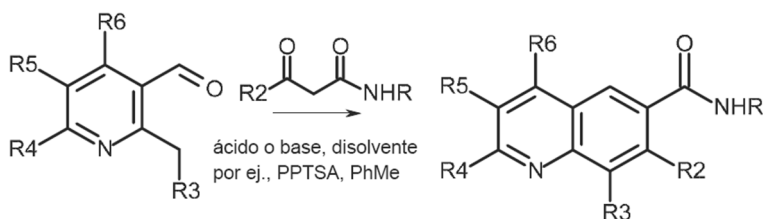
**Esquema 5:** Formación de ácido y éster de quinolina:



15

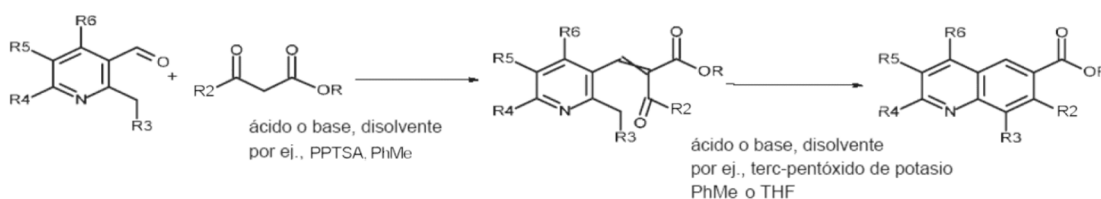
El éster resultante se hidroliza con el ácido correspondiente. PPTSA = P-toluenosulfonato de piridinio

**Esquema 6:** Formación de amida quinolina:



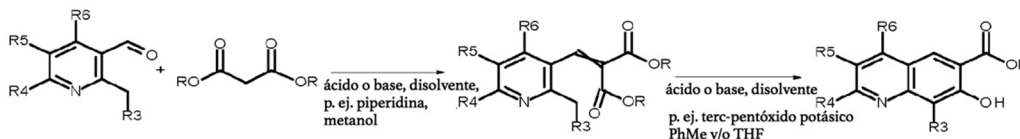
En donde R es heteroarilo, por ejemplo, alquiltetrazol o alquiltriazol.

**Esquema 7:** Formación de éster de quinolina de dos pasos



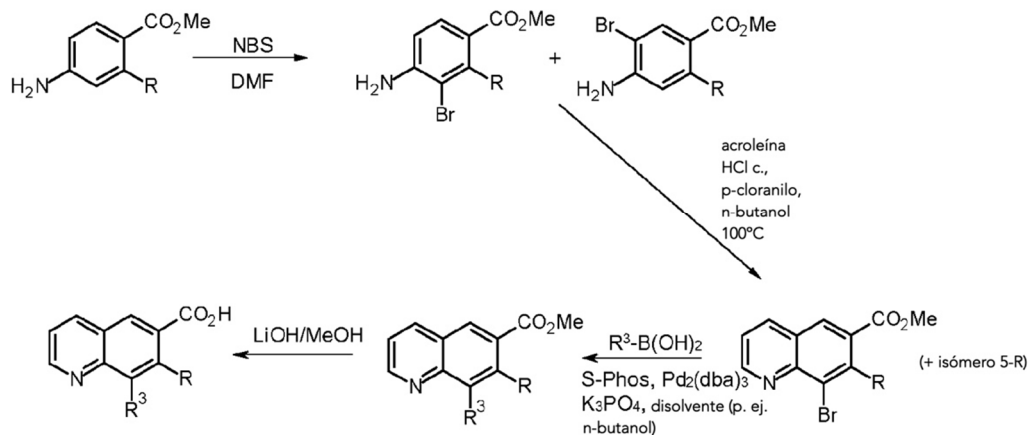
5 El éster resultante se hidroliza con el ácido correspondiente.

**Esquema 8:** - Formación de éster de quinolina en dos etapas



El éster resultante se hidroliza hasta el ácido correspondiente.

**Esquema 9:** -



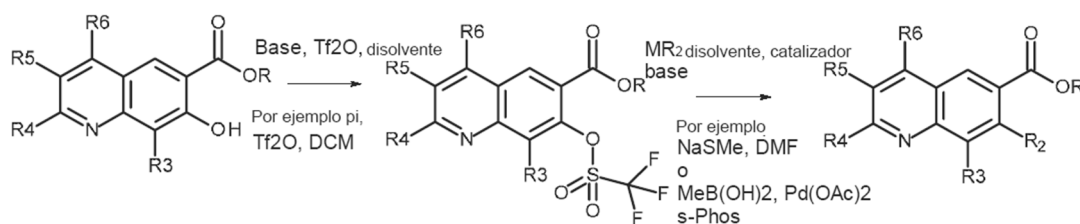
10

Donde R es alquilo o alcoxi, NBS es N-bromosuccinimida, DMF es dimetilformamida, S-Phos es 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo y Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> es tris(dibencilideno)acetona)dipaladio(0).

Los ácidos carboxílicos, ésteres y amidas pueden prepararse mediante interconversión de grupos funcionales en las posiciones (R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>) mediante métodos conocidos, o métodos análogos a métodos conocidos. Ejemplos de dichos métodos se proporcionan a continuación.

15

**Esquema 10:** Interconversión de grupos funcionales



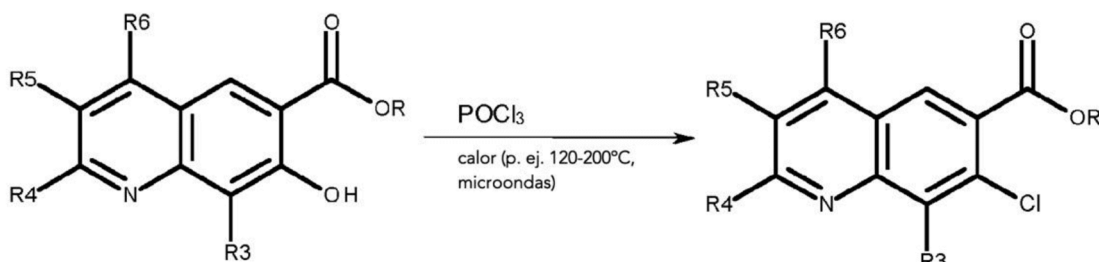
Tf<sub>2</sub>O = anhídrido trifluoroacético, DCM = diclorometano, DMF = dimetilformamida, pi = piridina, S-Phos = 2-Diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo, en donde M es un metal o metaloide por ejemplo zincato, ácido borónico, éster borónico, litio etc.

5 **Esquema 11:** Interconversión de grupos funcionales.



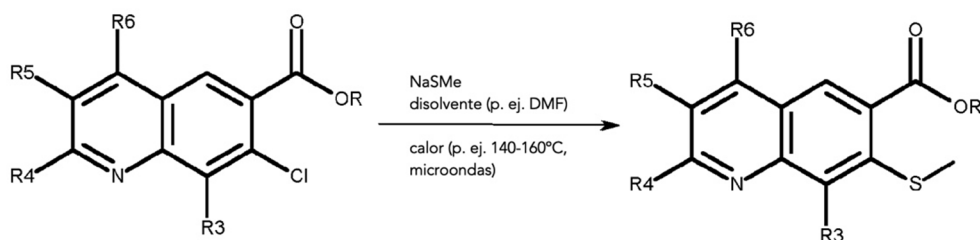
En donde R es, por ejemplo, alquilo-, haloalquilo-, alcoxilquilo- y en donde X es un halógeno o pseudohalógeno. TMS = trimetilsilano.

**Esquema 12:** - Interconversión de grupos funcionales

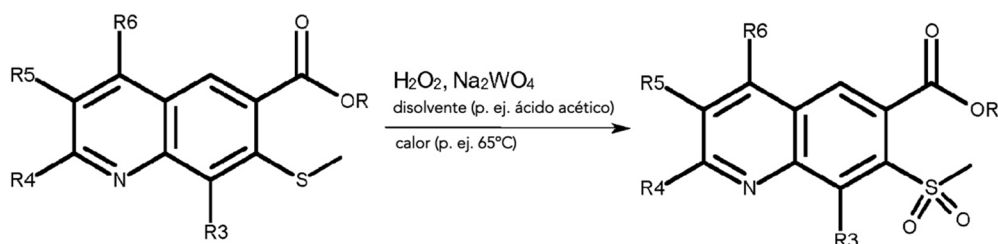


10

**Esquema 13:** - Interconversión de grupos funcionales

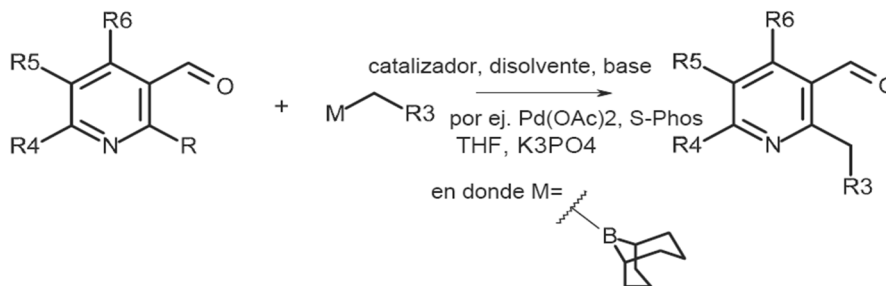


**Esquema 14:** - Interconversión de grupos funcionales



15 Los aldehídos utilizados en los Esquemas 5, 6, 7 y 8 pueden prepararse mediante métodos conocidos, o métodos análogos a métodos conocidos. Ejemplos de dichos métodos se proporcionan a continuación.

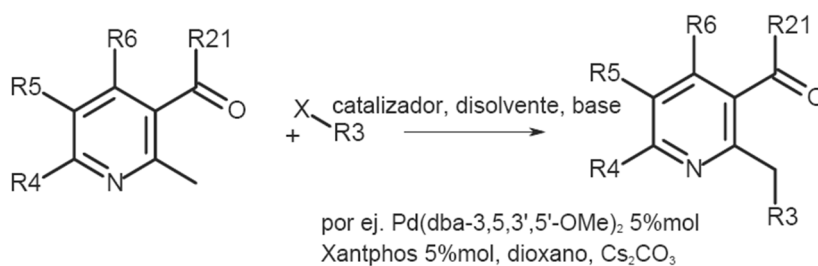
**Esquema 15:**



En donde M es un metal o metaloide por ejemplo zincato, ácido borónico, éster borónico, litio etc. R es un haluro (por ejemplo Cl, Br, I) o pseudohaluro (por ejemplo OMs, OTf, OTs), S-Phos = 2-Diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo.

5

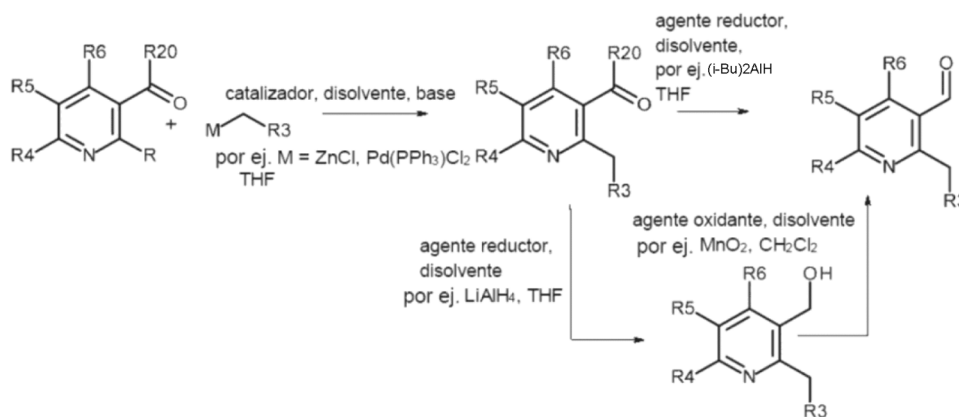
**Esquema 16:**



En donde R<sup>21</sup> es hidrógeno, OR, SR o NR<sub>2</sub> en donde R = por ejemplo, alquilo, arilo. X es un haluro o pseudohaluro. Pd(dba-3,5,3',5'-OMe)<sub>2</sub> es Xantphos es 4,5-Bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno. dba = Dibencilidenoacetona

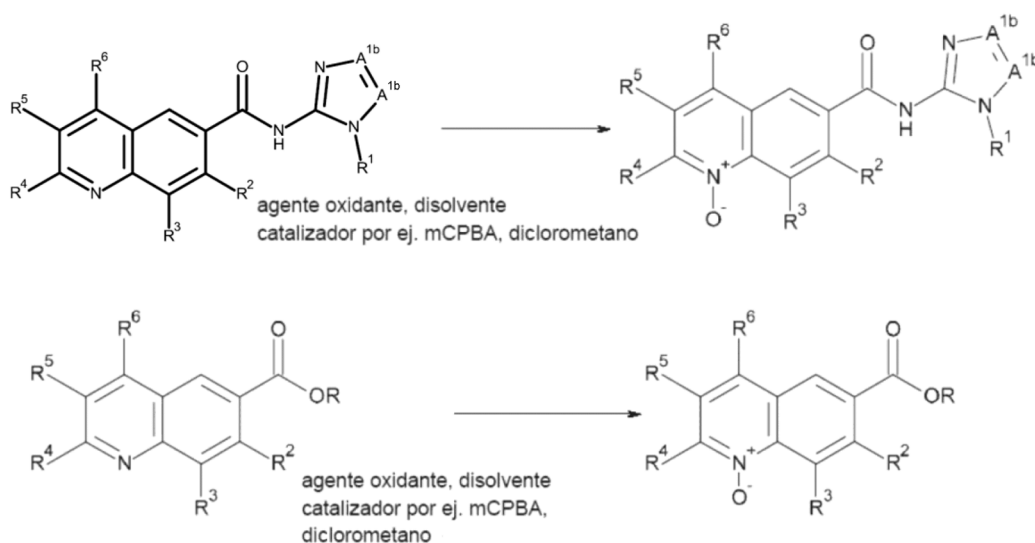
10

**Esquema 17:**



En donde R<sup>20</sup> es hidrógeno, OR', SR' o NR'<sub>2</sub> en donde R' = por ejemplo, alquilo, arilo. R es un haluro o pseudohaluro. M es un metal o metaloide por ejemplo zincato, ácido borónico, éster borónico, litio etc.

**Esquema 18: Formación de N-óxidos.**



mCPBA = ácido meta-cloroperoxisbenzoico (mCPBA)

Los siguientes ejemplos no taxativos proporcionan métodos de síntesis específicos para compuestos representativos de la presente invención, tal como se muestra en la Tabla 1 a continuación.

5 **Ejemplo P1: Preparación de N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxamida (Compuesto 1.001).**

**Paso 1: Preparación de etil 2-bencilpiridina-3-carboxilato**

Un matraz de fondo redondo de 3 cuellos secado en horno se cargó con dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (0.80 g, 1.15 mmol) en nitrógeno, luego etil 2-cloropiridina-3-carboxilato puro (4.30g, 23 mmol) y luego una solución de bencil(bromo)zinc en THF (50 mL, 25 mmol, 0.50 M). La mezcla se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente, cuando la LCMS mostró la formación del producto deseado. La mezcla se cargó en seco en celite y se purificó mediante cromatografía instantánea (sílice) eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano, para proporcionar etil 2-bencilpiridina-3-carboxilato (4.42 g, 80% de rendimiento) como un aceite amarillo claro.

15 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.69 (dd, 1H), 8.16 (dd, 1H) 7.18-7.30 (m, 6H), 4.59 (s, 2H), 4.33 (c, 2H), 1.32 (t, 3H).

**Paso 2: Preparación (2-bencil-3-piridil)metanol**

Una solución de etil 2-bencilpiridina-3-carboxilato (3.6 g, 15 mmol) en THF seco (70 mL) se enfrió en un baño de hielo/agua y se trató con una solución de hidruro de litio y aluminio en THF (11 mL, 22 mmol, 2.0 M). Diez minutos después de la adición, el baño de enfriamiento se eliminó y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, cuando la LC mostró la formación del producto deseado. La solución se enfrió nuevamente hasta alcanzar 0°C y se aplacó sucesivamente mediante adición lenta de agua (0.85 ml), NaOH 2M(0.85 ml), y más agua (2.5 ml). La mezcla se agitó durante 15 min, luego se agregó éter dietílico y la mezcla se agitó durante 15 min más. Luego se agregó sulfato de magnesio, y después de 15 min la mezcla se filtró, y las sales se lavaron con más éter dietílico. El filtrado se evaporó hasta secarse bajo presión reducida para proporcionar (2-bencil-3-piridil)metanol (2.81 g, 95% de rendimiento) como un sólido blancuzco.

15 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.52 (dd, 1H), 7.74 (dd, 1H) 7.18-7.30 (m, 6H), 4.67 (d, 2H), 4.24 (s, 2H)

**Paso 3: Preparación de 2-bencilpiridina-3-carbaldehído**

Una mezcla agitada de (2-bencil-3-piridil)metanol (2.81 g, 14.1 mmol) y óxido de manganeso(IV) (12.3 g, 141 mmol) en diclorometano (28 mL) se calentó a reflujo durante 3 horas, luego de lo cual se agregó más óxido de manganeso(IV) (2 g) y la mezcla se calentó durante una hora más. La reacción se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente, se filtró a través de celite y se lavó con diclorometano adicional. El filtrado se evaporó bajo presión reducida para proporcionar 2-bencilpiridina-3-carbaldehído (2.39 g, 86% de rendimiento) como un aceite naranja.

30 <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 10.34 (s, 1H), 8.77 (dd, 1H), 8.14 (dd, 1H) 7.37 (m, 1H), 7.28-7.19 (m, 5H), 4.61 (s, 2H)

**Paso 4: Preparación de etil 8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxilato**

35 A una solución de 2-bencilpiridina-3-carbaldehído (3.0g, 15.2 mmol) en tolueno (30 mL) se agregó sucesivamente etil trifluoroacetoacetato (4.45 mL, 30.4 mmol), ácido para-toluenosulfónico de piridinio (PPTSA: 382 mg, 1.51 mmol)

y la masa de reacción se calentó a reflujo utilizando un aparato Dean-Stark durante 48h. La mezcla de reacción enfriada se vertió en solución de bicarbonato de sodio acuoso saturado (20 mL) y se extrajo con acetato de etilo (20mL x 2). Las capas orgánicas combinadas luego se lavaron con salmuera (20 mL), se secaron sobre sulfato de sodio y se evaporaron hasta secarse bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía instantánea (sílice), eluyendo con 0-30% acetato de etilo en isohexano, para proporcionar etil 8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxilato (3.71 g, 71% de rendimiento) como un sólido naranja claro.

5 1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm, 9.00 (dd, 1H), 8.25 (dd, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.46 - 7.55 (m, 4H), 7.34 - 7.40 (m, 2H), 4.46 (c, 2H), 1.43 (t, 3H)

#### Paso 5: Preparación de ácido 8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxílico

10 Se agregó hidróxido de sodio (3.5 g, 88 mmol) en una porción a una suspensión agitada de etil 8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxilato (3.71 g, 10.8 mmol) en etanol (90 mL) y agua (30 mL). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 horas, luego se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente y se dejó reposar durante toda la noche. La reacción se acidificó (conc HCl) hasta alcanzar pH 3, y el precipitado resultante se lavó con agua, luego se secó con aire para proporcionar ácido 8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxílico (3.18 g, 93% de rendimiento) como un sólido naranja.

15 1H RMN (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm 13.73 (s a, 1H), 8.97 (dd, 1H), 8.61 (dd, 1H), 8.43 (s, 1H), 7.74 (dd, 1H), 7.42 - 7.49 (m, 3H), 7.27 - 7.33 (m, 2H)

#### Paso 6: Preparación de N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-7-(trifluorometil)-quinolina-6-carboxamida

20 Se agregó cloruro de oxalilo (0.80 g, 6.3 mmol) a una solución agitada de ácido 8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxílico (500 mg, 1.58 mmol) y DMAP (aprox. 5 mg) en diclorometano (25 mL) a 0°C. La reacción se entibió hasta alcanzar temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas, luego se dejó reposar durante el fin de semana. La mezcla se calentó hasta alcanzar reflujo durante 2 horas, y luego se concentró al vacío bajo presión reducida. El residuo se disolvió en diclorometano (50 mL) y se agregó 1-metiltetrazol-5-amina (156 mg, 1.58 mmol) en una porción. La reacción se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente y luego se agregó trietilamina (0.64 g, 6.30 mmol). Después de 2 horas la mezcla se transfirió a un vial de microondas y se calentó a 100°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se diluyó con diclorometano, se lavó secuencialmente con agua y luego salmuera. Los orgánicos se pasaron a través de un cartucho separador de fases y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía instantánea (12g sílice), eluyendo con 0-5% metanol en diclorometano, para proporcionar N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxamida (191 mg, 30%).

30 1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 11.74 (s a, 1H), 9.05 (dd, 1H), 8.32-8.28 (m, 2H) 7.60-7.73 (m, 6H), 4.14 (s, 3H)

#### Ejemplo P2. Preparación de 7-metoxi-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida (Compuesto 1.009).

##### Paso 1: Preparación de dimetil 2-[(2-bencil-3-piridil)metileno]propanodioato

35 Una solución de dimetil malonato (1.22 g, 9.20 mmol), 2-bencilpiridina-3-carbaldehído (1.65 g, 8.37 mmol) y piperidina (0.1 mL) en metanol (20 mL) se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche, y luego se calentó a reflujo durante 8 horas. La mezcla enfriada se concentró bajo presión reducida, y el residuo se cargó en seco en celite y se purificó mediante cromatografía instantánea (sílice), eluyendo con acetato de etilo en iso-hexano, para proporcionar dimetil 2-[(2-bencil-3-piridil)metileno]-propanodioato (2.25 g, 86.4% de rendimiento) como un aceite incoloro.

40 1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.53 (dd, 1H), 7.95 (s, 1H) 7.61 (dd, 1H), 7.29-7.15 (m, 6H), 4.24 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.67 (s, 3H).

##### Paso 2: Preparación de metil 7-hidroxi-8-fenil-quinolina-6-carboxilato

45 Un vial secado por microondas en horno se cargó con una solución de terc-pentóxido de potasio en tolueno (0.91 mL, 1.6 mmol, 1.7M), y luego una solución de dimetil 2-[(2-bencil-3-piridil)metileno]propanodioato (0.44 g, 0.14 mmol) en tetrahidrofurano seco (5 mL) en nitrógeno. La mezcla se calentó en un horno de microondas a 100°C durante 30 min, luego se acidificó cuidadosamente con HCl 2M, y se concentró hasta secarse bajo presión reducida. El residuo se cargó en seco en sílice C18 y se purificó mediante HPLC de fase inversa, eluyendo con 100% agua a 100% acetonitrilo, para proporcionar metil 7-hidroxi-8-fenil-quinolina-6-carboxilato (0.126 g, 32% de rendimiento) como un sólido blancuzco.

50 1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 10.91 (s, 1H) 8.91 (dd, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.15 (dd, 1H) 7.55-7.41 (m, 5H), 7.27, (m, 1H), 4.07 (s, 3H)

##### Paso 3: Preparación de metil 7-metoxi-8-fenil-quinolina-6-carboxilato

Una solución de diazometil(trimetil)silano en éter dietílico (0.67 mL, 1.35 mmol, 2.0 M) se agregó por goteo a una

suspensión agitada de metil 7-hidroxi-8-fenil-quinolina-6-carboxilato (188 mg, 0.67 mmol) en metanol (2 mL) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante toda la noche, cuando el análisis mostró que la reacción no se había completado. Se agregó tolueno (aprox. 5 mL) y luego más solución de diazometil(trimetil)silano en éter dietílico (0.67 mL, 1.35 mmol, 2.0 M). La solución se agitó durante toda la noche, se aplacó con ácido acético y se concentró bajo presión reducida para proporcionar metil 7-metoxi-8-fenil-quinolina-6-carboxilato (222 mg, 112% de rendimiento) como un sólido rojo.

1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.94 (dd, 1H), 8.32 (s, 1H), 8.20 (dd, 1H), 7.46-7.36 (m, 6H), 4.00 (s, 3H), 3.51 (s, 3H)

#### Paso 4: Preparación de ácido 7-metoxi-8-fenil-quinolina-6-carboxílico

Se agregó una solución de hidróxido de litio (34 mg, 1.43 mmol) en agua (5 mL) a una solución de etil 7-metoxi-8-fenil-quinolina-6-carboxilato (220 mg, 0.7159 mmol) en etanol (5 mL), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El etanol luego se retiró al vacío, se agregó acetato de etilo, y la mezcla se acidificó hasta alcanzar pH7 y se extrajo 6 veces con acetato de etilo. La capa acuosa luego se liofilizó y se trituró con acetato de etilo caliente. Las capas de acetato de etilo combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron hasta secarse bajo presión reducida para proporcionar ácido 7-metoxi-8-fenil-quinolina-6-carboxílico (167 mg, 84% de rendimiento).

1H RMN (400Mz CD3OD) δ ppm 8.69 (m, 1H), 8.35 (m, 2H), 7.49-7.33 (m, 6H), 3.41 (s, 3H)

#### Paso 5: Preparación de 7-metoxi-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida

A una suspensión de ácido 7-metoxi-8-fenil-quinolina-6-carboxílico (167 mg, 0.60 mmol) en diclorometano (5 mL), se agregó DMF (1 gota) y cloruro de oxalilo (0.21 mL, 2.4 mmol). La reacción se agitó durante 5 minutos, cuando el análisis mostró que el ácido de partida se había consumido totalmente. La mezcla de reacción se concentró hasta secarse bajo presión reducida, y el residuo se disolvió en diclorometano (4 mL). Luego se agregaron 5-amino-1-metil-1H-tetrazol (129 mg, 1.290 mmol) y trietilamina (0.26g, 2.58 mmol) en una porción. La mezcla resultante se calentó en un horno de microondas a 100°C durante 2 horas. La mezcla de reacción bruta luego se cargó en seco en sílice y se purificó mediante cromatografía instantánea, eluyendo con metanol en diclorometano (0-10%), para proporcionar 7-metoxi-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida (9 mg) como un sólido marrón claro.

1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 10.75 (s, 1H), 9.00 (dd, 1H), 8.80 (s, 1H), 8.32 (dd, 1H), 7.57-7.46 (m, 6H), 4.14 (s, 3H), 3.59 (s, 3H)

**Ejemplo P3. Preparación de 3-fluoro-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxamida (Compuesto 1.007).**

#### Paso 1: Preparación de 2-bencil-5-fluoro-piridina-3-carbaldehído

Un vial de microondas de 20 ml se cargó con 2-cloro-5-fluoro-piridina-3-carbaldehído (1.00 g, 6.27 mmol), 2-bencil-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (1.1 equivalentes, 6.89 mmol), dicloruro de [1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) (PdCl<sub>2</sub>(dppf); 0.1 equivalentes, 0.63 mmol) y carbonato de sodio en polvo (3 equivalentes, 18.80 mmol). Se añadió una mezcla de 1,4-dioxano (9 mL) y agua (5 mL), la mezcla se barrió con nitrógeno y entonces se calentó mediante microondas a 90°C durante tres períodos de 2 horas. Entonces, la mezcla enfriada se adsorbió directamente sobre sílice y se purificó a través de una columna de 40 g de gel de sílice, eluyendo con isohexano:acetato de etilo (100:0% a 70:30%) para proporcionar 2-bencil-5-fluoro-piridina-3-carbaldehído (460 mg) como un aceite incoloro.

1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 10.35 (s, 1H), 8.64 (d, 1H), 7.84 (M, 1H), 7.31-7.25 (m, 3H), 7.23-7.14 (m, 2H),

#### Paso 2: Preparación de 3-fluoro-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxilato de etilo

Usando el método descrito en el Ejemplo Preparativo 1, Paso 4, el 2-bencil-5-fluoro-piridina-3-carbaldehído se convirtió en 3-fluoro-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxilato de etilo.

1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.89 (d, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.86 (m, 1H), 7.50 - 7.43 (m, 3H), 7.36 - 7.29 (m, 2H), 4.44 (q, 2H), 1.41 (t, 3H)

#### Paso 3: Preparación de ácido 3-fluoro-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxílico

Usando el método descrito en el Ejemplo Preparativo 2, Paso 4, el 3-fluoro-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxilato se convirtió en ácido 3-fluoro-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxílico.

m/z 336.3 (M + H)

**Paso 4: Preparación de 3-fluoro-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxamida**

Usando el método descrito en el Ejemplo Preparativo 2, Paso 5, el ácido 3-fluoro-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxílico se convirtió en 3-fluoro-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-7-(trifluorometil)quinolina-6-carboxamida.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ ppm 9.70 (s a, 1H), 8.90 (d, 1H), 8.39 (a, 1H), 8.20 (m, 1H), 7.55 - 7.49 (m, 3H), 7.40 - 7.34 (m, 2H), 4.03 (s, 3H)

#### 5 **Ejemplo P4: Preparación de 7-metil-8-(4-metilsulfanilfenil)-N-(1-metiltetrazol-5-il)quinolina-6-carboxamida (Compuesto 1.030)**

##### **Paso 1: Preparación de metil 4-amino-3-bromo-2-metil-benzoato**

10 Una solución agitada de metil 4-amino-2-metil-benzoato (500 mg, 3.03 mmol) en dimetilformamida (10 mL) se enfrió en un baño de hielo hasta 5°C, y se añadió en porciones N-bromosuccinimida (540 mg, 3.03 mmol) a lo largo de 5 minutos mientras se mantenía la temperatura entre 5°C y 7°C. La reacción amarillo claro transparente se agitó en el baño de hielo durante 30 minutos más y entonces se vertió en agua. Se formaba un precipitado blanco denso, que se extrajo en éter dietílico. Los extractos de éter se separaron, se lavaron con agua, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se evaporó bajo presión reducida para dar una mezcla 60:40 inseparable de metil 4-amino-3-bromo-2-metil-benzoato y metil 4-amino-5-bromo-2-metil-benzoato, que se usó directamente en el siguiente paso.

15 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm entre otros 7.71 (d, 1H), 6.60 (d, 1H), 4.52 (s a, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.71 (s, 3H)

##### **Paso 2: Preparación de metil 8-bromo-7-metil-quinolina-6-carboxilato**

20 Una suspensión agitada de una mezcla 60:40 de metil 4-amino-3-bromo-2-metilbenzoato y metil 4-amino-5-bromo-2-metil-benzoato (200 mg, 0.82 mmol) en n-butanol (5 mL, 55 mmol) se trató con ácido clorhídrico conc. (0.2 mL) y p-cloranilo (200 mg, 0.81 mmol). Entonces, la suspensión resultante se calentó hasta 100°C y se añadió gota a gota prop-2-enal (acroleína) (0.1 mL, 1 mmol). El calentamiento se continuó durante 30 minutos más, entonces la mezcla se enfrió y se repartió entre agua y diclorometano. La capa de diclorometano se adsorbió sobre gel de sílice mediante evaporación bajo presión reducida y se separó mediante cromatografía de desarrollo rápido (sílice, eluyendo con un gradiente de acetato de etilo/isohexano) para proporcionar una mezcla 60:40 inseparable de metil 8-bromo-7-metil-quinolina-6-carboxilato y metil 8-bromo-5-metil-quinolina-6-carboxilato (155 mg) como un sólido de color canela.

25 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm entre otros 9.11 (td, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.20 (dd, 1H), 7.49 (dd, 1H), 3.99 (s, 3H), 2.90 (s, 3H)

##### **Paso 3: Preparación de metil 8-(4-metilsulfanilfenil)-7-metil-quinolina-6-carboxilato**

30 Una solución agitada de una mezcla 60:40 de metil 8-bromo-7-metil-quinolina-6-carboxilato y metil 8-bromo-5-metil-quinolina-6-carboxilato (310 mg, 1.14 mmol) en t-butanol (10.0 mL) se trató con fosfato de potasio (610 mg, 2.79 mmol), 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo (S-Phos: 90 mg, 0.069 mmol), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) (50 mg, 0.053 mmol) y ácido 4-metilsulfanilfenilborónico (270 mg, 1.61 mmol) en un vial de microondas de 20 mL, cubierta con atmósfera de nitrógeno. El vial se tapó y la mezcla de reacción se calentó mediante microondas hasta 35 100°C durante 45 minutos. La mezcla enfriada se filtró a través de Hyflo y se lavó con diclorometano para dar un filtrado amarillo, que se adsorbió sobre gel de sílice y se purificó mediante cromatografía instantánea (sílice, eluyendo con un gradiente de acetato de etilo/isohexano) para proporcionar metil 8-(4-metilsulfanilfenil)-7-metilquinolina-6-carboxilato (190 mg) como un sólido de color canela.

40 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.92 (dd, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.20 (dd, 1H), 7.44 - 7.35 (m, 3H), 7.24 - 7.16 (m, 2H), 3.99 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 2.45 (s, 3H)

##### **Paso 4: Preparación de ácido 7-metil-8-(4-metilsulfanilfenil)quinolina-6-carboxílico**

Usando el método descrito en el Ejemplo Preparativo 2, Paso 4, pero usando etanol en lugar de metanol, el metil 8-(4-metilsulfanilfenil)-7-metil-quinolina-6-carboxilato se convirtió en ácido 7-metil-8-(4-metilsulfanilfenil)quinolina-6-carboxílico.

45 <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD) δ ppm 8.74 (dd, 1H), 8.17 (dd, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.39 (d, 2H), 7.34 - 7.28 (m, 1H), 7.20 (d, 2H), 2.56 (s, 3H), 2.37 (s, 3H)

##### **Paso 5: Preparación de 7-metil-8-(4-metilsulfanilfenil)-N-(1-metiltetrazol-5-il)quinolina-6-carboxamida**

50 Una suspensión agitada de ácido 7-metil-8-(4-metilsulfanilfenil)quinolina-6-carboxílico (0.59 mmol) en acetonitrilo (5 mL) se trató con N,N'-carbonildiimidazol (CDI: 140 mg, 0.86 mmol) en una sola porción. La suspensión resultante se calentó hasta 90°C durante 4 horas, añadiendo tres porciones adicionales de CDI (3 x 140 mg) durante este tiempo. Entonces, la mezcla de reacción se enfrió, se filtró a través de Hyflo y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar el acilimidazol en bruto. Este se disolvió en 2-metilotetrahidrofurano (10 mL) y se trató con 5-amino-1-metiltetrazol (100 mg, 1.01 mmol) y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU) (0.25 mL, 1.7 mmol). La mezcla



agitada se calentó hasta 90°C durante 3 horas, añadiendo una porción adicional de 5-amino-1-metiltetrazol (100 mg, 1.01 mmol) después de 1 hora. Entonces, la mezcla se enfrió y el disolvente se evaporó bajo presión reducida. El residuo se repartió entre diclorometano y agua y la capa de diclorometano se lavó con agua y salmuera antes de secar al pasar a través de un cartucho de separación de fases. El filtrado se adsorbió sobre gel de sílice y se separó mediante cromatografía (sílice, eluyendo con un gradiente de metanol/diclorometano) para proporcionar el producto en bruto como un sólido amarillo. La trituración con éter dietílico proporcionaba 7-metil-8-(4-metilsulfanilfenil)-N-(1-metiltetrazol-5-il)quinolina-6-carboxamida (35 mg) como un sólido de color crema.

1H RMN (400 MHz, CD3OD)  $\delta$  ppm 8.92 - 8.82 (m, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.47 (dd, 1H), 7.42 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 4.14 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.41 (s, 3H)

10 **Ejemplo P5: Preparación de 7-metil-8-(4-metilsulfonilfenil)-N-(1-metiltetrazol-5-il)quinolina-6-carboxamida (Compuesto 1.031)**

Una solución agitada de 7-metil-8-(4-metilsulfanilfenil)-N-(1-metiltetrazol-5-il)quinolina-6-carboxamida (25 mg, 0.064 mmol) en diclorometano (2 mL) y metanol (2 mL) se trató gota a gota con ácido peracético (0.15 mL) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 1 hora, entonces se evaporó cuidadosamente hasta sequedad bajo presión reducida para proporcionar 7-metil-8-(4-metilsulfonilfenil)-N-(1-metiltetrazol-5-il)quinolina-6-carboxamida (27 mg) como un sólido de color crema.

1H RMN (400 MHz, CD3OD)  $\delta$  ppm 8.96 (d, 1H), 8.73 (d, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.17 (d, 2H), 7.76 (dd, 1H), 7.59 (d2H), 4.15 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 2.43 (s, 3H)

**Ejemplo P6: Preparación de 7-cloro-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenilquinolina-6-carboxamida (Compuesto 1.011)**

20 **Paso 1: Preparación de metil 7-cloro-8-fenil-quinolina-6-carboxilato y ácido 7-cloro-8-fenil-quinolina-6-carboxílico**

Una suspensión agitada de metil 7-hidroxi-8-fenil-quinolina-6-carboxilato (2.0 g, 7.16 mmol) en oxiclورو de fósforo (10 mL) se calentó mediante microondas hasta 120°C durante 8 horas, entonces hasta 200°C durante 7 minutos. La mezcla enfriada se añadió gota a gota a una solución acuosa de bicarbonato de sodio y se extrajo con acetato de etilo. El extracto de acetato de etilo se extrajo con bicarbonato de sodio acuoso, se secó y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar metil 7-cloro-8-fenil-quinolina-6-carboxilato en bruto, que se purificó mediante cromatografía instantánea (sílice, eluyendo con un gradiente de acetato de etilo/isohehexano) para proporcionar el compuesto puro (212 mg).

1H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm 8.96 (d, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.21 (m, 1H), 7.58 - 7.40 (m, 4H), 7.32 (m, 2H), 4.01 (s, 3H)

Los extractos de bicarbonato se combinaron con la desactivación de la reacción de bicarbonato original y se acidificaron cuidadosamente usando ácido clorhídrico c. y esto se extrajo con acetato de etilo (3x). Estos extractos de acetato de etilo combinados se secaron u el disolvente se retiró bajo presión reducida para proporcionar ácido 7-cloro-8-fenil-quinolina-6-carboxílico (626 mg).

1H RMN (400 MHz, CD3OD)  $\delta$  ppm 8.92 (m, 1H), 8.45 (m, 1H), 8.38 (s, 1H), 7.60 - 7.38 (m, 4H), 7.29 (m, 2H)

**Paso 2: Preparación de 7-cloro-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida**

Una solución agitada de ácido 7-cloro-8-fenil-quinolina-6-carboxílico (168 mg, 0.44 mmol) y 5-amino-1-metiltetrazol (1.2 equivalentes, 0.53 mmol) en diclorometano (3 mL) se trató con 4-(dimetilamino)piridina (DMAP: 3 equivalentes, 1.33 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora. Se añadió anhídrido cíclico de ácido 1-propanofosfónico (PPAA: (50% en masa en acetato de etilo); 6 equivalentes, 2.66 mmol) y la mezcla de reacción se transfirió a un vial de microondas y se calentó a 120°C durante 10 minutos. La mezcla se enfrió y el disolvente se retiró bajo presión reducida. El residuo se disolvió en acetato de etilo, que se lavó con agua (3x), salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio y el disolvente se retiró bajo presión reducida. El residuo se adsorbió sobre gel de sílice y se purificó mediante cromatografía instantánea (sílice, eluyendo con un gradiente de metanol/diclorometano) para proporcionar 7-cloro-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida (42 mg).

1H RMN (400 MHz, CD3CN)  $\delta$  ppm 9.61 (s a, 1H), 8.91 (d, 1H), 8.45 (dd, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.63 - 7.45 (m, 4H), 7.39 (m, 2H), 4.05 (s, 3H)

**Ejemplo P7: Preparación de 7-metilsulfanil-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida (compuesto 1.032)**

50 **Paso 1: Preparación de ácido 7-metilsulfanil-8-fenil-quinolina-6-carboxílico**

Una solución agitada de metil 7-cloro-8-fenil-quinolina-6-carboxilato (130 mg, 0.437 mmol) se disolvió en dimetilformamida (3 mL) y se añadió tiometóxido de sodio (2 equivalentes, 0.874 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, entonces se calentó mediante microondas hasta 100°C durante 35 minutos.

Se añadieron 2 equivalentes más de tiometóxido de sodio y la mezcla se calentó mediante microondas a 140°C durante 1 hora. Se añadieron 2 equivalentes más de tiometóxido de sodio y la mezcla se calentó mediante microondas a 140°C durante 2 horas más, seguido por calentamiento hasta 160°C durante 30 minutos. La mezcla de reacción enfriada se diluyó con agua y se lavó con éter (2x). Entonces, la capa acuosa se acidificó y se extrajo con éter dietílico (6x). Los extractos de éter combinados se secaron sobre sulfato de magnesio, entonces se concentraron bajo presión reducida para proporcionar ácido 7-metilsulfanil-8-fenil-quinolina-6-carboxílico muy en bruto, que se usó en el siguiente paso sin purificación adicional.

m/z 296.1 (M+H)

**Paso 2: Preparación de 7-metilsulfanil-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenilquinolina-6-carboxamida**

Usando el método descrito en el Ejemplo Preparativo 6, Paso 2, el ácido 7-metilsulfanil-8-fenil-quinolina-6-carboxílico se convirtió en 7-metilsulfanil-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida.

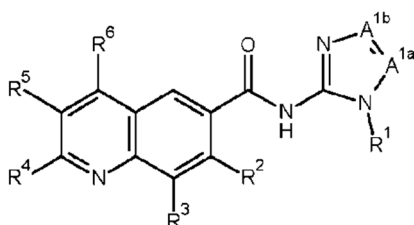
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ ppm 9.70 (s a, 1H), 8.88 (m, 1H), 8.39 (m, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.60 - 7.42 (m, 4H), 7.40 - 7.35 (m, 2H), 4.10 (s, 3H), 2.13 (s, 3H)

**Ejemplo P8: Preparación de 7-metilsulfonil-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida (Compuesto 1.010)**

Una solución agitada de 7-metilsulfanil-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida (147 mg, 0.39 mmol) en ácido acético (10 mL) se trató con una cantidad catalítica de dihidrato de volframato de sodio (100% en masa) seguido por la adición gota a gota de peróxido de hidrógeno (1 mL). La mezcla se calentó hasta 65°C y se añadieron 3 mL más de peróxido de hidrógeno en cantidades de 1 mL. La mezcla se enfrió y se desactivó con metabisulfito de sodio. Esto se extrajo con acetato de etilo y los extractos se secaron sobre sulfato de magnesio, entonces se adsorbieron sobre gel de sílice bajo presión reducida. La separación mediante cromatografía instantánea (sílice (20-40 micras), eluyendo con un gradiente de metanol/diclorometano) proporcionaba 7-metilsulfonil-N-(1-metiltetrazol-5-il)-8-fenil-quinolina-6-carboxamida (29 mg).

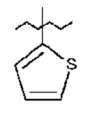
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 10.30 (s a, 1H), 9.08 (m, 1H), 8.88 - 8.78 (m, 2H), 7.67 - 7.48 (m, 4H), 7.45 - 7.38 (m, 2H), 4.25 (s, 3H), 3.06 (s, 3H).

**TABLA 1** – Ejemplos de compuestos herbicidas de la presente invención.

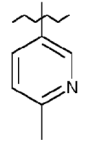


Compuesto	A <sup>1a</sup>	A <sup>1b</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	RMN
1.001	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	fenilo	H	H	H	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 11.74 (s a, 1H), 9.05 (dd, 1H), 8.32-8.28 (m, 2H), 7.60-7.73 (m, 6H), 4.14 (s, 3H)
1.002	N	N	Et	CF <sub>3</sub>	fenilo	H	H	H	<sup>1</sup> H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 11.50 (s a, 1H), 9.04 (m, 1H), 8.31 - 8.24 (m, 2H), 7.55 (m, 1H), 7.53 - 7.42 (m, 3H), 7.40 (m, 2H), 4.49 (q, 2H), 1.61 (t, 3H)
1.003	N	N	nPr	CF <sub>3</sub>	fenilo	H	H	H	m/z = 427.2 (M + H)
1.004	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	fenilo	Me	H	H	
1.005	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	fenilo	CF <sub>3</sub>	H	H	
1.006	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	fenilo	Me	F	H	

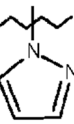
ES 2 715 452 T3

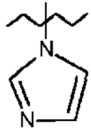
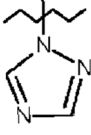
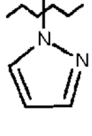
Compuesto	A <sup>1a</sup>	A <sup>1b</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	RMN
1.007	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	fenilo	H	F	H	1H RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> CN) δ ppm 9.70 (s a, 1H), 8.90 (d, 1H), 8.39 (a, 1H), 8.20 (m, 1H), 7.55 - 7.49 (m, 3H), 7.40 - 7.34 (m, 2H), 4.03 (s, 3H)
1.008	N	N	Me	Me	fenilo	H	H	H	
1.009	N	N	Me	MeO-	fenilo	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 10.75 (a. S, 1H), 9.00 (dd, 1H), 8.80 (s, 1H), 8.32 (dd, 1H), 7.57-7.46 (m, 6H), 4.14 (s, 3H), 3.59 (s, 3H).
1.010	N	N	Me	<sup>-</sup> S(O) <sub>2</sub> Me	fenilo	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 10.30 (s a, 1H), 9.08 (m, 1H), 8.88 - 8.78 (m, 2H), 7.67 - 7.48 (m, 4H), 7.45 - 7.38 (m, 2H), 4.25 (s, 3H), 3.06 (s, 3H)
1.011	N	N	Me	Cl	fenilo	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> CN) δ ppm 9.61 (s a, 1H), 8.91 (d, 1H), 8.45 (dd, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.63 - 7.45 (m, 4H), 7.39 (m, 2H), 4.05 (s, 3H).
1.012	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	fenilo	H	H	Cl	
1.013	CH	N	Me	CF <sub>3</sub>	fenilo	H	H	H	
1.014	N	CH	Me	CF <sub>3</sub>	fenilo	H	H	H	
1.015	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	4-Cl-fenil-	H	H	H	
1.016	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	4-MeO-fenil-	H	H	H	
1.017	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	4-Me-fenil-	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> CN) δ ppm 9.78 (s a, 1H), 8.94 (m, 1H), 8.45 (m, 1H), 8.37 (a, 1H), 7.66 (m, 1H), 7.31 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 4.04 (s, 3H), 2.44 (s, 3H)
1.018	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> -fenilo	H	H	H	
1.019	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	4-NO <sub>2</sub> -fenil-	H	H	H	
1.020	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenil-	H	H	H	
1.021	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	4-CN-fenil-	H	H	H	
1.022	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> O-fenilo	H	H	H	
1.023	N	N	Me	CF <sub>3</sub>		H	H	H	

ES 2 715 452 T3

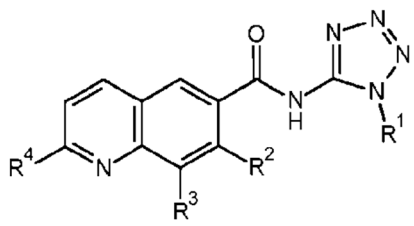
Compuesto	A <sup>1a</sup>	A <sup>1b</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	RMN
1.024	N	N	Me	CF <sub>3</sub>		H	H	H	
1.025	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	3-Me-fenil-	H	H	H	
1.026	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	3,4-diMe-fenil-	H	H	H	
1.027	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	3-Cl-fenil-	H	H	H	
1.028	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	3-MeO-fenil-	H	H	H	
1.029	N	N	Me	CF <sub>3</sub>	2F-fenil-	H	H	H	
1.030	N	N	Me	Me	4-MeS-fenil-	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CD3OD) δ ppm 8.92 - 8.82 (m, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.47 (dd, 1H), 7.42 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 4.14 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.41 (s, 3H)
1.031	N	N	Me	Me	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenil-	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CD3OD) δ ppm 8.96 (d, 1H), 8.73 (d, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.17(d,2H),7.76 (dd, 1H), 7.59 (d2H), 4.15 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 2.43 (s, 3H)
1.032	N	N	Me	MeS-	fenilo	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CD3CN) δ ppm 9.70 (s a, 1H), 8.88 (m, 1H), 8.39 (m, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.60 - 7.42 (m, 4H), 7.40- 7.35 (m, 2H), 4.10 (s, 3H), 2.13 (s, 3H)
1.033	N	N	fenilo	CF <sub>3</sub>	fenilo	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 11.01 (s a, 1H), 8.94 (m, 1H), 8.27 - 8.05 (m, 2H), 7.62 - 7.35 (m, 9H), 7.30 - 7.20 (m, 2H)
1.034	N	N	Me	Me	4-MeO-fenil-	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 8.91 (dd, 1H), 8.26 (dd, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.44 (dd, 1H), 7.25 - 7.18 (m, 2H), 7.12 - 7.04 (m, 2H), 4.14 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)
1.035	N	N	Me	Me	4-F-fenil-	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 8.91 (dd, 1H), 8.27 (dd, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.46 (dd, 1H), 7.29 - 7.18 (m, 4H), 4.15 (s, 3H), 2.40 (s, 3H)
1.036	N	N	Me	Me	4-Cl-fenil-	H	H	H	1H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 11.24 (s. a., 1H), 8.95 (dd, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.35 (dd1H), 7.52 - 7.47 (m, 2H), 7.45 (dd, 1H), 7.26 - 7.22 (m, 2H), 4.16 (s, 3H), 2.43 (s, 3H)
1.037	N	N	Me	Me	4-MeO-fenil-	Me	H	H	1H RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm 11.99 (a.s, 1H), 8.74 (d, 1H), 8.53 (s, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.12 (d, 2H), 6.99 (d, 2H), 4.10 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 2.86 (s, 3H), 2.27 (s, 3H)

ES 2 715 452 T3

Compuesto	A <sup>1a</sup>	A <sup>1b</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	RMN
1.038	N	N	Me	Me	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenil-	Me	H	H	1H RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD) δ ppm 8.21 (s, 1H), 8.20 (d1H), 8.08 (d2H), 7.55 (d, 2H), 7.38 (d, 1H), 4.14 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.39 (s, 3H)
1.039	N	N	Me	Me		H	H	H	1H RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD) δ ppm 8.92 (dd, 1H), 8.26 (dd, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.53 (dd1H), 7.46 (dd, 1H), 7.27 (dd, 1H), 7.12 (dd, 1H), 4.14 (s, 3H), 2.47 (s, 3H)
1.040	N	N	Me	Me		H	H	H	1H RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD) δ ppm 8.84 (dd, 1H), 8.65 (dd, 1H), 8.49 (dd, 1H), 8.42 (dd, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.80 (td, 1H), 7.61 (ddd, 1H), 7.56 (dd, 1H), 4.14 (s, 3H), 2.44 (s, 3H)
1.041	N	N	Me	Me		H	H	H	1H RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD) δ ppm 9.28 (s, 1H), 8.88 (dd, 1H), 8.78 (s, 2H), 8.38 (dd, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.56 (dd, 1H), 4.15 (s, 3H), 2.52 (s, 3H)
1.042	N	N	Me	Me		H	H	H	1H RMN (400 MHz, d <sub>6</sub> -DMSO) δ ppm 11.76 (s, 1H), 8.94 (a d, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.58 (m, 2H), 4.05 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 2.50 (s, 3H)
1.043	N	N	Me	Me		H	H	H	1H RMN (400 MHz, d <sub>6</sub> -DMSO) δ ppm 11.83 (s, 1H), 8.94 (dd, 1H), 8.52 (dd, 1H), 8.45 (s, 1H), 7.63 (dd, 1H), 4.06 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.92 (s, 3H)
1.044	N	N	Me	Me		H	H	H	1H RMN (400 MHz, d <sub>6</sub> -DMSO) δ ppm 11.78 (s, 1H), 8.94 (dd, 1H), 8.47 (dd, 1H), 8.34 (s, 1H), 7.84 (t, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.59 (dd, 1H), 6.66 (dd, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.49 (s, 3H)
1.045	N	N	Me	-S(O)Me	fenilo	H	H	H	
1.046	N	N	Me	Cl	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenil-	H	H	H	
1.047	N	N	Et	CF <sub>3</sub>	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenil-	H	H	H	
1.048	N	N	Et	Cl	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenil-	H	H	H	
1.049	N	N	Me	CF <sub>3</sub>		H	H	H	1H RMN (400MHz, CD <sub>3</sub> CN) δ ppm 9.05 (dd, 1H), 8.59 - 8.47 (m, 2H), 7.95 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.79 (dd, 1H), 6.61 (dd, 1H), 4.04 (s, 3H)

Compuesto	A <sup>1a</sup>	A <sup>1b</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	RMN
1.050	N	N	Me	CF <sub>3</sub>		H	H	H	
1.051	N	N	Me	CF <sub>3</sub>		H	H	H	
1.052	N	N	Et	CF <sub>3</sub>		H	H	H	

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

				
Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
2.001	Et	CF <sub>3</sub>	4-Cl-fenilo	H
2.002	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-Cl-fenilo	H
2.003	Et	CF <sub>3</sub>	4-F-fenilo	H
2.004	Me	CF <sub>3</sub>	4-F-fenilo	H
2.005	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-F-fenilo	H
2.006	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	H
2.007	Et	CF <sub>3</sub>	4-MeS-fenilo	H
2.008	Me	CF <sub>3</sub>	4-MeS-fenilo	H
2.009	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-MeS-fenilo	H
2.010	Et	CF <sub>3</sub>	4-Me-fenilo	H
2.011	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-Me-fenilo	H

## ES 2 715 452 T3

2.012	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	pirazol-1-ilo	H
2.013	Et	CF <sub>3</sub>	furan-3-ilo	H
2.014	Me	CF <sub>3</sub>	furan-3-ilo	H
2.015	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	furan-3-ilo	H
2.016	Et	CF <sub>3</sub>	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.017	Me	CF <sub>3</sub>	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.018	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.019	Et	CF <sub>3</sub>	tien-2-ilo	H
2.020	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	tien-2-ilo	H
2.021	Et	CF <sub>3</sub>	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.022	Me	CF <sub>3</sub>	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.023	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.024	Et	CF <sub>3</sub>	pirimidin-5-ilo	H
2.025	Me	CF <sub>3</sub>	pirimidin-5-ilo	H
2.026	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	pirimidin-5-ilo	H
2.027	Et	CF <sub>3</sub>	piridin-3-ilo	H
2.028	Me	CF <sub>3</sub>	piridin-3-ilo	H
2.029	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	piridin-3-ilo	H
2.030	Et	Cl	fenilo	H
2.031	<i>n</i> -Pr	Cl	fenilo	H
2.032	Et	Cl	4-Cl-fenilo	H
2.033	Me	Cl	4-Cl-fenilo	H
2.034	<i>n</i> -Pr	Cl	4-Cl-fenilo	H
2.035	Et	Cl	4-F-fenilo	H
2.036	Me	Cl	4-F-fenilo	H
2.037	<i>n</i> -Pr	Cl	4-F-fenilo	H
2.038	<i>n</i> -Pr	Cl	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	H

## ES 2 715 452 T3

2.039	Et	Cl	4-MeS-fenilo	H
2.040	Me	Cl	4-MeS-fenilo	H
2.041	<i>n</i> -Pr	Cl	4-MeS-fenilo	H
2.042	Et	Cl	4-Me-fenilo	H
2.043	Me	Cl	4-Me-fenilo	H
2.044	<i>n</i> -Pr	Cl	4-Me-fenilo	H
2.045	Et	Cl	pirazol-1-ilo	H
2.046	Me	Cl	pirazol-1-ilo	H
2.047	<i>n</i> -Pr	Cl	pirazol-1-ilo	H
2.048	Et	Cl	furan-3-ilo	H
2.049	Me	Cl	furan-3-ilo	H
2.050	<i>n</i> -Pr	Cl	furan-3-ilo	H
2.051	Et	Cl	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.052	Me	Cl	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.053	<i>n</i> -Pr	Cl	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.054	Et	Cl	tien-2-ilo	H
2.055	Me	Cl	tien-2-ilo	H
2.056	<i>n</i> -Pr	Cl	tien-2-ilo	H
2.057	Et	Cl	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.058	Me	Cl	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.059	<i>n</i> -Pr	Cl	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.060	Et	Cl	pirimidin-5-ilo	H
2.061	Me	Cl	pirimidin-5-ilo	H
2.062	<i>n</i> -Pr	Cl	pirimidin-5-ilo	H
2.063	Et	Cl	piridin-3-ilo	H
2.064	Me	Cl	piridin-3-ilo	H
2.065	<i>n</i> -Pr	Cl	piridin-3-ilo	H



## ES 2 715 452 T3

2.066	Et	-SMe	fenilo	H
2.067	<i>n</i> -Pr	-SMe	fenilo	H
2.068	Et	-SMe	4-Cl-fenilo	H
2.069	Me	-SMe	4-Cl-fenilo	H
2.070	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-Cl-fenilo	H
2.071	Et	-SMe	4-F-fenilo	H
2.072	Me	-SMe	4-F-fenilo	H
2.073	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-F-fenilo	H
2.074	Et	-SMe	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	H
2.075	Me	-SMe	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	H
2.076	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	H
2.077	Et	-SMe	4-MeS-fenilo	H
2.078	Me	-SMe	4-MeS-fenilo	H
2.079	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-MeS-fenilo	H
2.080	Et	-SMe	4-Me-fenilo	H
2.081	Me	-SMe	4-Me-fenilo	H
2.082	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-Me-fenilo	H
2.083	Et	-SMe	pirazol-1-ilo	H
2.084	Me	-SMe	pirazol-1-ilo	H
2.085	<i>n</i> -Pr	-SMe	pirazol-1-ilo	H
2.086	Et	-SMe	furan-3-ilo	H
2.087	Me	-SMe	furan-3-ilo	H
2.088	<i>n</i> -Pr	-SMe	furan-3-ilo	H
2.089	Et	-SMe	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.090	Me	-SMe	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.091	<i>n</i> -Pr	-SMe	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.092	Et	-SMe	tien-2-ilo	H

## ES 2 715 452 T3

2.093	Me	-SMe	tien-2-ilo	H
2.094	<i>n</i> -Pr	-SMe	tien-2-ilo	H
2.095	Et	-SMe	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.096	Me	-SMe	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.097	<i>n</i> -Pr	-SMe	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.098	Et	-SMe	pirimidin-5-ilo	H
2.099	Me	-SMe	pirimidin-5-ilo	H
2.100	<i>n</i> -Pr	-SMe	pirimidin-5-ilo	H
2.101	Et	-SMe	piridin-3-ilo	H
2.102	Me	-SMe	piridin-3-ilo	H
2.103	<i>n</i> -Pr	-SMe	piridin-3-ilo	H
2.104	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	fenilo	H
2.105	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	fenilo	H
2.106	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Cl-fenilo	H
2.107	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Cl-fenilo	H
2.108	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Cl-fenilo	H
2.109	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-F-fenilo	H
2.110	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-F-fenilo	H
2.111	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-F-fenilo	H
2.112	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	H
2.113	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	H
2.114	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	H
2.115	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS-fenilo	H
2.116	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS-fenilo	H
2.117	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS-fenilo	H
2.118	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Me-fenilo	H
2.119	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Me-fenilo	H

## ES 2 715 452 T3

2.120	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Me-fenilo	H
2.121	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirazol-1-ilo	H
2.122	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirazol-1-ilo	H
2.123	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirazol-1-ilo	H
2.124	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	furan-3-ilo	H
2.125	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	furan-3-ilo	H
2.126	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	furan-3-ilo	H
2.127	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.128	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.129	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	H
2.130	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	tien-2-ilo	H
2.131	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	tien-2-ilo	H
2.132	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	tien-2-ilo	H
2.133	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.134	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.135	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	1-metil-pirazol-4-ilo	H
2.136	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirimidin-5-ilo	H
2.137	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirimidin-5-ilo	H
2.138	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirimidin-5-ilo	H
2.139	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	piridin-3-ilo	H
2.140	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	piridin-3-ilo	H
2.141	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	piridin-3-ilo	H
2.142	Et	CF <sub>3</sub>	fenilo	Me
2.143	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	fenilo	Me
2.144	Et	CF <sub>3</sub>	4-Cl-fenilo	Me
2.145	Me	CF <sub>3</sub>	4-Cl-fenilo	Me
2.146	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-Cl-fenilo	Me

## ES 2 715 452 T3

2.147	Et	CF <sub>3</sub>	4-F-fenilo	Me
2.148	Me	CF <sub>3</sub>	4-F-fenilo	Me
2.149	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-F-fenilo	Me
2.150	Et	CF <sub>3</sub>	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.151	Me	CF <sub>3</sub>	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.152	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.153	Et	CF <sub>3</sub>	4-MeS-fenilo	Me
2.154	Me	CF <sub>3</sub>	4-MeS-fenilo	Me
2.155	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-MeS-fenilo	Me
2.156	Et	CF <sub>3</sub>	4-Me-fenilo	Me
2.157	Me	CF <sub>3</sub>	4-Me-fenilo	Me
2.158	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	4-Me-fenilo	Me
2.159	Et	CF <sub>3</sub>	pirazol-1-ilo	Me
2.160	Me	CF <sub>3</sub>	pirazol-1-ilo	Me
2.161	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	pirazol-1-ilo	Me
2.162	Et	CF <sub>3</sub>	furan-3-ilo	Me
2.163	Me	CF <sub>3</sub>	furan-3-ilo	Me
2.164	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	furan-3-ilo	Me
2.165	Et	CF <sub>3</sub>	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.166	Me	CF <sub>3</sub>	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.167	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.168	Et	CF <sub>3</sub>	tien-2-ilo	Me
2.169	Me	CF <sub>3</sub>	tien-2-ilo	Me
2.170	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	tien-2-ilo	Me
2.171	Et	CF <sub>3</sub>	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.172	Me	CF <sub>3</sub>	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.173	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	1-metil-pirazol-4-ilo	Me

## ES 2 715 452 T3

2.174	Et	CF <sub>3</sub>	pirimidin-5-ilo	Me
2.175	Me	CF <sub>3</sub>	pirimidin-5-ilo	Me
2.176	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	pirimidin-5-ilo	Me
2.177	Et	CF <sub>3</sub>	piridin-3-ilo	Me
2.178	Me	CF <sub>3</sub>	piridin-3-ilo	Me
2.179	<i>n</i> -Pr	CF <sub>3</sub>	piridin-3-ilo	Me
2.180	Et	Cl	fenilo	Me
2.181	Me	Cl	fenilo	Me
2.182	<i>n</i> -Pr	Cl	fenilo	Me
2.183	Et	Cl	4-Cl-fenilo	Me
2.184	Me	Cl	4-Cl-fenilo	Me
2.185	<i>n</i> -Pr	Cl	4-Cl-fenilo	Me
2.186	Et	Cl	4-F-fenilo	Me
2.187	Me	Cl	4-F-fenilo	Me
2.188	<i>n</i> -Pr	Cl	4-F-fenilo	Me
2.189	Et	Cl	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.190	Me	Cl	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.191	<i>n</i> -Pr	Cl	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.192	Et	Cl	4-MeS-fenilo	Me
2.193	Me	Cl	4-MeS-fenilo	Me
2.194	<i>n</i> -Pr	Cl	4-MeS-fenilo	Me
2.195	Et	Cl	4-Me-fenilo	Me
2.196	Me	Cl	4-Me-fenilo	Me
2.197	<i>n</i> -Pr	Cl	4-Me-fenilo	Me
2.198	Et	Cl	pirazol-1-ilo	Me
2.199	Me	Cl	pirazol-1-ilo	Me
2.200	<i>n</i> -Pr	Cl	pirazol-1-ilo	Me

## ES 2 715 452 T3

2.201	Et	Cl	furan-3-ilo	Me
2.202	Me	Cl	furan-3-ilo	Me
2.203	<i>n</i> -Pr	Cl	furan-3-ilo	Me
2.204	Et	Cl	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.205	Me	Cl	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.206	<i>n</i> -Pr	Cl	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.207	Et	Cl	tien-2-ilo	Me
2.208	Me	Cl	tien-2-ilo	Me
2.209	<i>n</i> -Pr	Cl	tien-2-ilo	Me
2.210	Et	Cl	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.211	Me	Cl	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.212	<i>n</i> -Pr	Cl	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.213	Et	Cl	pirimidin-5-ilo	Me
2.214	Me	Cl	pirimidin-5-ilo	Me
2.215	<i>n</i> -Pr	Cl	pirimidin-5-ilo	Me
2.216	Et	Cl	piridin-3-ilo	Me
2.217	Me	Cl	piridin-3-ilo	Me
2.218	<i>n</i> -Pr	Cl	piridin-3-ilo	Me
2.219	Et	-SMe	fenilo	Me
2.220	Me	-SMe	fenilo	Me
2.221	<i>n</i> -Pr	-SMe	fenilo	Me
2.222	Et	-SMe	4-Cl-fenilo	Me
2.223	Me	-SMe	4-Cl-fenilo	Me
2.224	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-Cl-fenilo	Me
2.225	Et	-SMe	4-F-fenilo	Me
2.226	Me	-SMe	4-F-fenilo	Me
2.227	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-F-fenilo	Me

## ES 2 715 452 T3

2.228	Et	-SMe	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.229	Me	-SMe	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.230	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.231	Et	-SMe	4-MeS-fenilo	Me
2.232	Me	-SMe	4-MeS-fenilo	Me
2.233	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-MeS-fenilo	Me
2.234	Et	-SMe	4-Me-fenilo	Me
2.235	Me	-SMe	4-Me-fenilo	Me
2.236	<i>n</i> -Pr	-SMe	4-Me-fenilo	Me
2.237	Et	-SMe	pirazol-1-ilo	Me
2.238	Me	-SMe	pirazol-1-ilo	Me
2.239	<i>n</i> -Pr	-SMe	pirazol-1-ilo	Me
2.240	Et	-SMe	furan-3-ilo	Me
2.241	Me	-SMe	furan-3-ilo	Me
2.242	<i>n</i> -Pr	-SMe	furan-3-ilo	Me
2.243	Et	-SMe	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.244	Me	-SMe	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.245	<i>n</i> -Pr	-SMe	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.246	Et	-SMe	tien-2-ilo	Me
2.247	Me	-SMe	tien-2-ilo	Me
2.248	<i>n</i> -Pr	-SMe	tien-2-ilo	Me
2.249	Et	-SMe	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.250	Me	-SMe	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.251	<i>n</i> -Pr	-SMe	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.252	Et	-SMe	pirimidin-5-ilo	Me
2.253	Me	-SMe	pirimidin-5-ilo	Me
2.254	<i>n</i> -Pr	-SMe	pirimidin-5-ilo	Me

## ES 2 715 452 T3

2.255	Et	-SMe	piridin-3-ilo	Me
2.256	Me	-SMe	piridin-3-ilo	Me
2.257	<i>n</i> -Pr	-SMe	piridin-3-ilo	Me
2.258	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	fenilo	Me
2.259	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	fenilo	Me
2.260	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	fenilo	Me
2.261	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Cl-fenilo	Me
2.262	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Cl-fenilo	Me
2.263	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Cl-fenilo	Me
2.264	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-F-fenilo	Me
2.265	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-F-fenilo	Me
2.266	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-F-fenilo	Me
2.267	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.268	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.269	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS(O) <sub>2</sub> -fenilo	Me
2.270	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS-fenilo	Me
2.271	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS-fenilo	Me
2.272	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-MeS-fenilo	Me
2.273	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Me-fenilo	Me
2.274	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Me-fenilo	Me
2.275	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	4-Me-fenilo	Me
2.276	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirazol-1-ilo	Me
2.277	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirazol-1-ilo	Me
2.278	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirazol-1-ilo	Me
2.279	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	furan-3-ilo	Me
2.280	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	furan-3-ilo	Me
2.281	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	furan-3-ilo	Me



ES 2 715 452 T3

2.282	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.283	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.284	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	3,5-dimetil-isoxazol-4-ilo	Me
2.285	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	tien-2-ilo	Me
2.286	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	tien-2-ilo	Me
2.287	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	tien-2-ilo	Me
2.288	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.289	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.290	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	1-metil-pirazol-4-ilo	Me
2.291	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirimidin-5-ilo	Me
2.292	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirimidin-5-ilo	Me
2.293	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	pirimidin-5-ilo	Me
2.294	Et	-S(O) <sub>2</sub> Me	piridin-3-ilo	Me
2.295	Me	-S(O) <sub>2</sub> Me	piridin-3-ilo	Me
2.296	<i>n</i> -Pr	-S(O) <sub>2</sub> Me	piridin-3-ilo	Me

Ejemplos biológicos

Experimento B1

5 Las semillas de una variedad de especies de prueba se siembran en suelo estándar en macetas (*Lolium perenne* (LOLPE), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Ipomoea hederacea* (IPOHE)). Luego del cultivo durante un día (pre-emergencia) o luego de 8 días del cultivo (post-emergencia) en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizan con una solución pulverizadora acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona / agua (50:50) que contiene 0,5% Tween 20 (monolaurato de polioxietileno sorbitán, CAS RN 9005-64-5). Los compuestos se aplican a 1000 g/h. Las plantas de ensayo se cultivan posteriormente en un invernadero bajo condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad) y se lavan dos veces por día. Luego de 13 días para la pre- y la post-emergencia, la prueba se evalúa para verificar el porcentaje de daño causado a la planta. Las actividades biológicas se muestran en la siguiente tabla en una escala de cinco puntos (5 = 80-100%; 4 = 60-79%; 3=40-59%; 2=20-39%; 1=0-19%).

Compuesto	Después de la aplicación						Antes de la aplicación					
	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
1.001	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.002	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.003	1	5	5	2	3	4	1	5	5	1	5	2

Compuesto	Después de la aplicación						Antes de la aplicación					
	LOLPE	SOLNLI	AMARRE	SETFA	ECHCG	IPOHE	LOLPE	SOLNLI	AMARRE	SETFA	ECHCG	IPOHE
1.007	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.009	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.010*	4	5	5	5	5	5	2	5	5	2	5	4
1.011	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.017	4	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
1.030	4	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4
1.031	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.032	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.033	1	5	5	2	2	5	1	4	5	1	1	3
1.034	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.035	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.036	4	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
1.037	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	4
1.038	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4
1.045*	3	5	5	5	5	5	1	4	4	1	4	2

\*Aplicado en 250g/ha

### Experimento B2

5 Se realiza una prueba comparativa para comparar la eficacia de compuestos de quinolina de la presente invención con compuestos de quinolina enseñados en el documento WO2014/037342 y naftiridinas enseñadas en el documento WO2013/092834. Se siembran semillas de una variedad de especies de prueba en suelo estándar en macetas. Después del cultivo durante un día (pre-emergencia) o después de 10 días del cultivo (post-emergencia) bajo condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución acuosa de pulverización derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en 0.6 ml de acetona y 45 ml de solución de formulación que contenía 10.6% de Emulsogen EL (Número de registro 61791-12-6), 42.2% N-metilpirrolidona, 42.2% de éter monometílico de dipropilenglicol (CAS RN 34590-94-8) y 0.2% de X-77 (CAS RN 11097-66-8). Las plantas de ensayo se cultivan posteriormente en un invernadero bajo condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad) y se riegan dos veces al día. Después de 14 días para la post-emergencia y 21 días para la pre-emergencia y a fitotoxicidad se evalúa usando una escala de cinco puntos (5 = 80-100%; 4 = 60-79%; 3=40-59%; 2=20-39%; 1=0-19%). Plantas de prueba:-

10 *Eriochloa villosa* (ERBVI), *Panicum miliaceum* (PANMI).

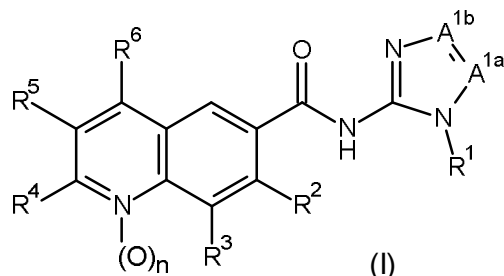
15

Compuesto	Después de la aplicación (60 g/ha)		Antes de la aplicación (250 g/ha)	
	ERBVI	PANMI	ERBVI	PANMI
Compuesto 1.001	5	5	3	5
Compuesto 2.002 WO2013/092834	1	2	1	1
Compuesto 43-3 WO2014/037342	1	1	1	2

Este resultado muestra que los compuestos de quinolina de la presente invención exhiben un efecto herbicida sorprendentemente mejorado, cuando se aplican bien el pre- o bien en post-emergencia, en comparación con compuestos estructuralmente similares.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



o una sal agronómicamente aceptable del mismo,

5 en donde:-

$A^{1a}$  y  $A^{1b}$  se seleccionan independientemente de CH y N, en donde  $A^{1a}$  y  $A^{1b}$  no son ambos CH;

$R^1$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo $C_{1-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ alquilo $C_{1-C_3}$ -, haloalcoxi $C_{1-C_6}$ alquilo $C_{1-C_3}$ -, haloalquilo $C_{1-C_6}$ -, alqueno $C_{2-C_6}$ -, haloalqueno $C_{2-C_6}$ -, alquino $C_{2-C_6}$ -, haloalquino $C_{2-C_6}$ -, heteroarilo-, cicloalquilo( $C_{3-C_7}$ )-, heterocíclico- y fenilo-, en donde el heteroarilo-, cicloalquilo( $C_{3-C_7}$ )-, heterocíclico- y fenilo- están opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, nitro, ciano, alquilo $C_{1-C_6}$ -, haloalquilo $C_{1-C_6}$ -, cicloalquilo $C_{3-C_6}$ -, alquilo $C_{1-C_6}$ -S(O) $p$ -, alcoxi $C_{1-C_3}$ - y alcoxi $C_{1-C_6}$ alquilo $C_{1-C_4}$ -;

$R^2$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo $C_{1-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ -, haloalquilo $C_{1-C_6}$ -, haloalcoxi $C_{1-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ alquilo $C_{1-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_3}$ -alcoxi $C_{2-C_3}$ -alquilo $C_{1-C_3}$ -, alcoxi $C_{1-C_3}$ -haloalquilo $C_{1-3}$ -, alcoxi $C_{1-C_3}$ -alcoxi $C_{1-C_3}$ -haloalquilo $C_{1-C_3}$ -, halógeno, ciano, nitro, alquilo $C_{1-C_6}$ -S(O) $p$ -, haloalquilo $C_{1-C_6}$ -S(O) $p$ -, cicloalcoxi-oxasustituido $C_{4-C_6}$ -alquilo $C_{1-C_3}$ -, cicloalcoxi-oxasustituido $C_{4-C_6}$ -haloalquilo $C_{1-C_3}$ -, (alcanosulfonil $C_{1-C_3}$ -alquilo $C_{1-C_3}$ amino)-alquilo $C_{1-C_3}$ - y (alcanosulfonil $C_{1-C_3}$ -cicloalquilo $C_{3-C_4}$ amino)-alquilo $C_{1-C_3}$ -;

$R^3$  es arilo o un heteroarilo de 5 o 6 miembros, conteniendo el heteroarilo de uno a tres heteroátomos cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre, y en donde el componente arilo o heteroarilo puede sustituirse opcionalmente por uno o más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, alquilo $C_{1-C_6}$ -, alqueno $C_{2-C_6}$ -, alquino $C_{2-C_6}$ -, haloalquilo $C_{1-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ alquilo $C_{1-C_3}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ alcoxi $C_{1-C_3}$ -, haloalcoxi $C_{1-C_6}$ -, alquilo $C_{1-C_6}$ -S(O) $p$ -,  $-NR^{7a}R^{7b}$ -, ciano y nitro;

$R^4$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, sulfhidrido, alquilo $C_{1-C_6}$ -, cicloalquilo $C_{3-C_6}$ -, haloalquilo $C_{1-C_6}$ -, haloalqueno $C_{2-C_6}$ -, alqueno $C_{2-C_6}$ -, alquino $C_{3-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ -, cicloalcoxi $C_{4-C_7}$ -, haloalcoxi $C_{1-C_6}$ -, alquilo $C_{1-C_6}$ -S(O) $p$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ alquilo $C_{1-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ -alcoxi $C_{2-C_6}$ - y alcoxi $C_{1-C_6}$ -alcoxi $C_{2-C_6}$ -alquilo $C_{1-C_6}$ -;

$R^5$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo $C_{1-C_6}$ - y haloalquilo $C_{1-C_6}$ -;

$R^6$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y halógeno;

$R^{7a}$  y  $R^{7b}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo $C_{1-C_6}$  o juntos forman una cadena de alqueno  $C_{4-C_5}$ ;

$n = 0$  o  $1$ ; y

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

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  $A^{1a}$  y  $A^{1b}$  son N.

3. Un compuesto de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde  $R^1$  se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y  $n$ -propilo.

4. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo $C_{1-C_6}$ -, alcoxi $C_{1-C_6}$ -, haloalquilo $C_{1-C_6}$ -, halógeno y alquilo $C_{1-C_6}$ -S(O) $p$ -.

5. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde  $R^3$  es un arilo o heteroarilo que se selecciona del grupo que consiste en fenilo, furanilo, tiofenilo, tiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirazinilo, pirimidinilo y triazolilo.

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en donde R<sup>3</sup> es fenilo.
7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde R<sup>4</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- y haloalquiloC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-.
- 5 8. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde R<sup>5</sup> es hidrógeno o halógeno.
9. Una composición herbicida que comprende un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas y un adyuvante de formulación agrícolamente aceptable.
10. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 9, que adicionalmente comprende al menos un plaguicida adicional.
- 10 11. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el plaguicida adicional es un herbicida o protector herbicida.
12. Un método para controlar malezas en un locus que comprende la aplicación al locus de una cantidad controladora de malezas de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.
13. El uso de un compuesto de fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 1 como un herbicida.