



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 137**

51 Int. Cl.:
C07C 235/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03788947 .4**

86 Fecha de presentación : **09.10.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1549609**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.07.2005**

54 Título: **Derivados de propargil-éter, un procedimiento para su preparación y su uso para controlar microorganismos fitopatógenos.**

30 Prioridad: **10.10.2002 GB 0223665**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **Syngenta Participations AG.**
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH

72 Inventor/es: **Lamberth, Clemens y**
Zeller, Martin

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 277 137 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).

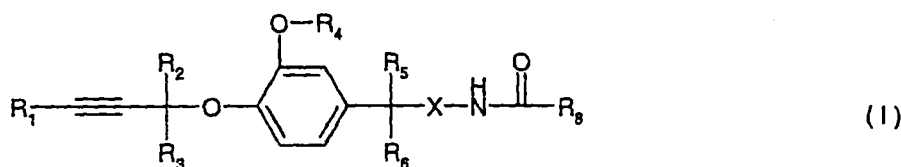
DESCRIPCIÓN

Derivados de propargil-éter, un procedimiento para su preparación y su uso para controlar microorganismos fitopatógenos.

La presente invención se refiere a nuevos derivados de propargil-éter de la fórmula posterior. Se refiere a la preparación de esas sustancias y a composiciones agroquímicas que comprenden al menos uno de esos compuestos como ingrediente activo. La invención se refiere también la preparación de dichas composiciones y al uso de los compuestos o las composiciones para reprimir o prevenir la infestación de plantas por microorganismos fitopatógenos, especialmente hongos.

Ciertos carbamatos de aminoácidos, derivados de ácido mandélico y derivados de alcoxiiminoácidos han sido propuestos para reprimir hongos destructores de plantas (por ejemplo, en los documentos EP-A-398072, WO 94/292667 y WO 96/17840). Sin embargo, la acción de esas preparaciones no es satisfactoria en todos los aspectos de las necesidades agrícolas. Sorprendentemente, con el compuesto de estructura de fórmula I, se han encontrado nuevos tipos de microbicidas que tienen un elevado nivel de actividad.

La invención se refiere a derivados de propargil-éter de fórmula general I



incluidos sus isómeros ópticos y las mezclas de estos isómeros, en los cuales:

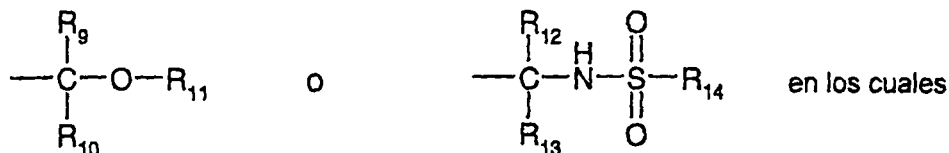
R₁ es hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido;

R₂, R₃, R₅, R₆ y R₇ son cada uno, independientemente unos de otros, hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido;

R₄ es alquilo opcionalmente sustituido;

X es O o N-R₇; y

R₈ es un grupo



R₉ es un arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido;

R₁₀ y R₁₁ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido o alquino opcionalmente sustituido;

R₁₂ es alquilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido;

R₁₃ es hidrógeno o alquilo, alqueno o alquino opcionalmente sustituido; y

R₁₄ es alquilo opcionalmente sustituido o amino opcionalmente sustituido.

En la definición anterior, arilo incluye anillos de hidrocarburos aromáticos como fenilo, naftilo, antraceno, fenantreno, de los que es preferido el fenilo.

Heteroarilo representa sistemas de anillos aromáticos que comprenden sistemas mono-, bi- o tri-cíclicos en los que al menos un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre está presente como un miembro del anillo. Normalmente, el heteroarilo comprende 1 a 4 heteroátomos iguales o diferentes seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, en que el número de átomos de oxígeno y azufre normalmente no sobrepasa de uno. Ejemplos son furilo, tienilo, pirroli-
 lo, imidazolilo, pirazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, tetrazolilo,

ES 2 277 137 T3

piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, tetrazinilo, indolilo, benzotiofenilo, benzofuranilo, bencimidazolilo, indazolilo, benzotriazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, ftalazinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinolinilo y naftiridinilo.

5 Los grupos arilo heteroarilo anteriores pueden portar uno o más sustituyentes iguales o diferentes. Ejemplos de sustituyentes de los grupos arilo o heteroarilo son: alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, fenilo y fenil-alquilo, siendo a su vez posible para todos los grupos precedentes portar uno o más átomos de halógenos iguales o diferentes; alcoxi; alqueniloxi; alquiniloxi; alcoxialquilo; haloalcoxi; alquiltio; haloalquiltio; alquilsulfonilo; formilo; alcanilo; hidroxilo; halógeno; ciano; nitro; amino; alquilmino; dialquilamino; carboxilo; alcoxicarbonilo; alqueniloxicarbonilo; alquiniloxicarbonilo.

15 Los grupos alquilo, alquenilo, alquinilo o cicloalquilo opcionalmente sustituidos pueden portar uno o más sustituyentes seleccionados entre halógeno, alquilo, alcoxi, alquiltio, nitro, ciano, hidroxilo, mercapto, alquilcarbonilo o alcoxicarbonilo. Preferentemente, el número de sustituyentes es de no más de tres con la excepción de halógeno, en que los grupos alquilo pueden estar perhalogenados. En las definiciones anteriores, "halógeno" o el prefijo "halo" incluye flúor, cloro, bromo y yodo.

20 Los radicales alquilo, alquenilo y alquinilo pueden ser de cadena lineal o ramificada. Esto es aplicable también a las partes de alquilo, alquenilo o alquinilo de otros grupos que contienen alquilo, alquenilo o alquinilo.

25 Dependiendo del número de átomos de carbono mencionados, el alquilo por sí mismo o como parte de otro sustituyente debe entenderse que es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros, por ejemplo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo o sec-butilo, isopentilo o terc-pentilo. El cicloalquilo es, dependiendo del número de átomos de carbono mencionados, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

30 Dependiendo del número de átomos de carbono mencionado, el alquenilo como un grupo o como un elemento estructural de otro grupo debe entenderse que es, por ejemplo, etenilo, alilo, 1-propenilo, buten-2-ilo, buten-3-ilo, penten-1-ilo, penten-3-ilo, hexen-1-ilo, 4-metil-3-pentenilo o 4-metil-3-hexenilo.

35 El alquinilo como un grupo o como un elemento estructural de otro grupo es, por ejemplo, etinilo, propin-1-ilo ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), prop-2-inilo ($-\text{C}(-\text{CH}_3)\equiv\text{CH}$), butin-1-ilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), butin-2-ilo ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 1-metil-2-butinilo ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), hexin-1-ilo ($-\text{[CH}_2\text{]}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1-etil-2-butinilo ($-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) u octin-1-ilo.

40 Un grupo haloalquilo puede contener uno o más átomos de halógenos (iguales o diferentes) y, por ejemplo, puede representar CH_2Cl , CHCl_2 , CCl_3 , CH_2F , CHF_2 , CF_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, C_2Cl_5 , C_2F_5 , CH_2Br , CHClBr , CF_3CH_2 , etc.

45 La presencia de al menos un átomo de carbono asimétrico en los compuestos de fórmula I significa que los compuestos se pueden producir en formas ópticamente isómeras y enantiómeras. Como consecuencia de la presencia de un posible enlace doble $\text{C}=\text{C}$ alifático, se puede producir también un isomerismo geométrico. La Fórmula I está previsto que incluya todas las posibles formas isómeras y sus mezclas.

50 Los subgrupos preferidos de compuestos de fórmula I son aquellos en los que

55 R_1 es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, fenilo o naftilo, en que fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos con sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, fenilo y fenilalquilo, en que todos estos grupos pueden a su vez estar sustituidos con uno o varios halógenos; alcoxi, alqueniloxi; alquiniloxi; alcoxi-alquilo; haloalcoxi; alquiltio; haloalquiltio; alquilsulfonilo; formilo; alcanilo; hidroxilo; halógeno; ciano; nitro; amino; alquilamino; dialquilamino; carboxilo; alcoxicarbonilo; alqueniloxicarbonilo o alquiniloxicarbonilo; o

60 R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , fenilo o naftilo; en que los fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , haloalquiltio C_1-C_8 , alquilsulfonilo C_1-C_8 , halógeno, ciano y nitro; o

65 R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , fenilo o naftilo; en que fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , haloalquiltio C_1-C_8 , alquilsulfonilo C_1-C_8 , halógeno, ciano y nitro; o

R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 ; o

70 R_2 y R_3 son hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; o

R_2 y R_3 son hidrógeno; o

ES 2 277 137 T3

R₄ es alquilo C₁-C₆; o

R₅ y R₆ son hidrógeno o alquilo C₁-C₆; o

5 R₅ y R₆ son hidrógeno,

X es oxígeno o nitrógeno; nitrógeno que está opcionalmente sustituido con hidrógeno o alquilo C₁-C₈; o R₉ es C (R₉R₁₀)-OR₁₁,

10 R₉ es arilo o heteroarilo, cada uno opcionalmente sustituido con sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquil-alquilo, fenilo y fenilalquilo, en que todos estos grupos pueden estar sustituidos con uno o varios halógenos; alcoxi, alqueniloxi, alquiniloxi; alcoxi-alquilo; haloalcoxi; alquiltio; haloalquiltio; alquilsulfonilo; formilo; alcanoilo; hidroxilo; halógeno; ciano; nitro; amino; alquilamino; dialquilamino; carboxi; alcocixarbonilo; alqueniloxicarbonilo y alquiniloxicarbonilo; o

15 R₉ es fenilo, naftilo, 1,3-bifenilo o 1,4-bifenilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, halógeno, ciano, nitro y alcoxi C₁-C₈-carbonilo; o

20 R₉ es fenilo, naftilo, 1,3-bifenilo o 1,4-bifenilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, haloalquiltio C₁-C₆, halógeno, ciano, nitro y alcoxi C₁-C₆-carbonilo; o

25 R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈ o alquinilo C₂-C₈; o

R₁₀ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆; o

R₁₀ es hidrógeno; o

30 R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈ o alquinilo C₂-C₈; o

R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₃-C₈ o alquinilo C₃-C₈; o

35 R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o alquinilo C₃-C₆; o

R₁₂ es alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₁-C₈, fenilo o naftilo; en que el fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, arilo, halógeno, ciano y nitro; o

R₁₂ es alquilo C₁-C₆ o cicloalquilo C₃-C₆; o

R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquenilo C₁-C₈ o alquinilo C₁-C₈; o

45 R₁₃ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆; o

R₁₃ es hidrógeno; o

50 R₁₄ es alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquilamino C₁-C₈ o dialquilamino C₁-C₈; o

R₁₄ es alquilo C₁-C₆ o dialquilamino C₁-C₆.

55 Un subgrupo preferido de los compuestos de fórmula I consiste en los compuestos en los que R₁₀ es hidrógeno o alquilo,

X es oxígeno, y

R₉ es -C(R₉R₁₀)-OR₁₁ y

60 R₁₁ es hidrógeno o alquinilo; o en que

X es oxígeno,

65 R₉ es -C(R₁₂R₁₃)NH-SO₂-R₁₄, y

R₁₂ es alquilo o alquilo ramificado.

ES 2 277 137 T3

Otros subgrupos preferidos de los compuestos de fórmula I son aquellos en los que

R_1 es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, fenilo naftilo; en que el fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos con sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, fenilo y fenilalquilo, y en que todos estos grupos pueden estar sustituidos a su vez con uno o varios halógenos; alcoxi; alquenoiloxi; alquinoiloxi; alcoxi-alquilo; haloalcoxi; alquiltio; haloalquiltio; alquilsulfonilo; formilo; alcanilo; hidroxilo; halógeno; ciano; nitro; amino; alquilamino; dialquilamino; carboxi; alcocixarbonilo; alquenoiloxicarbonilo o alquinoiloxicarbonilo; y R_4 es alquilo; y R_9 es un grupo $-C(R_9R_{10})-OR_{11}$, R_9 es arilo o heteroarilo, cada uno opcionalmente sustituido con sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, fenilo y fenilalquilo, en que todos estos grupo pueden estar sustituidos a su vez con uno o varios halógenos; alcoxi; alquenoiloxi; alquinoiloxi; alcoxi-alquilo; haloalcoxi; alquiltio; haloalquiltio; alquilsulfonilo; formilo; alcanilo; hidroxilo; halógeno; ciano; nitro; amino; alquilamino; dialquilamino; carboxi; alcocixarbonilo; alquenoiloxicarbonilo o alquinoiloxicarbonilo; y R_4 es alquilo; y R_9 es un grupo $-C(R_9R_{10})-OR_{11}$, R_9 es arilo o heteroarilo, cada uno opcionalmente sustituido con sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, fenilo y fenilalquilo, en que todos estos grupos pueden estar sustituidos con uno o varios halógenos; alcoxi, alquenoiloxi, alquinoiloxi, alcoxi-alquilo; haloalcoxi; alquiltio; haloalquiltio; alquilsulfonilo; formilo; alcanilo; hidroxilo; halógeno; ciano; nitro; amino; alquilamino; dialquilamino; carboxi; alcocixarbonilo; alquenoiloxicarbonilo y alquinoiloxicarbonilo; y R_{11} es hidrógeno; alquilo o alquino; o R_9 es un grupo $-C(R_{12}R_{13})NH-SO_2-R_{14}$; R_{14} es alquilo o alquilmino; o en que

R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 ; y R_2 , R_3 , R_5 y R_6 son hidrógeno; y R_4 es alquilo C_1-C_6 ; y R_9 es fenilo, naftilo, 1,3-bifenilo y 1,4-bifenilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C_1-C_8 , alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , haloalquiltio C_1-C_8 , alquilsulfonilo C_1-C_8 , halógeno, ciano, nitro y alcoxi C_1-C_8 -carbonilo; y R_{10} es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ; y R_{11} es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o alquino C_2-C_8 ; y R_{12} es alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_6 , alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 ; fenilo o bencilo, en que el fenilo y bencilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C_1-C_8 , alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , haloalquiltio C_1-C_8 , alquilsulfonilo C_1-C_8 , halógeno, ciano, nitro y alcoxi C_1-C_8 -carbonilo; y R_{13} es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ; y R_{14} es alquilo C_1-C_6 ; monoalquilamino C_1-C_6 o dialquilamino C_1-C_6 ; o en que

R_1 es hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; y R_2 , R_3 , R_5 y R_6 son hidrógeno; y R_4 es metilo o etilo; y R_9 es fenilo o naftilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , haloalquiltio C_1-C_6 , halógeno, ciano, nitro y alcoxi C_1-C_6 -carbonilo; y R_{10} y R_{13} son cada uno hidrógeno; y R_{11} es hidrógeno o alquino C_2-C_6 ; y R_{12} es alquilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 ; y R_{14} es alquilo C_1-C_6 o dialquilamino C_1-C_6 .

Los compuestos individuales preferidos son:

2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-fenil-acetamida,
N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-fenil-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-fenil-acetamida,
N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-fenil-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
2-(4-cloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
2-(4-cloro-fenil)-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
2-(4-cloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
2-(4-cloro-fenil)-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
2-(4-bromo-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
2-(4-bromo-fenil)-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
2-(4-bromo-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
2-(4-bromo-fenil)-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
2-(3,4-dicloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
2-(3,4-dicloro-fenil)-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
2-(3,4-dicloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,

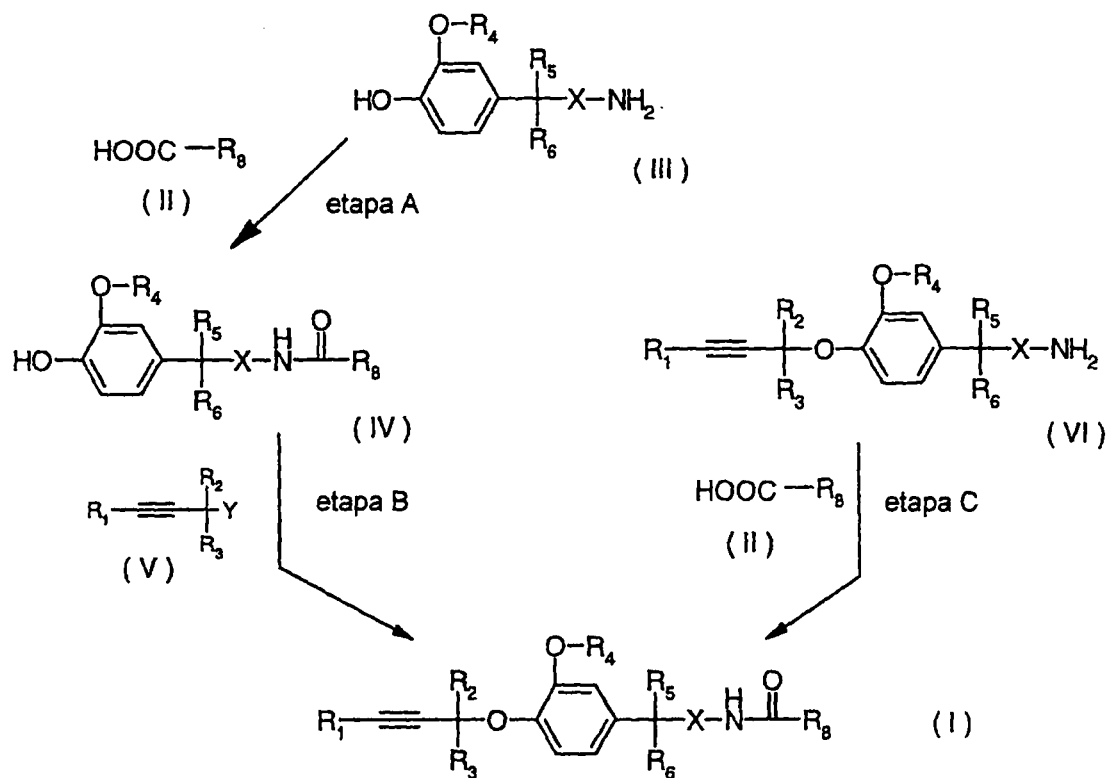
ES 2 277 137 T3

2-(3,4-dicloro-fenil)-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
(S)-2-metilsulfonilamino-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-3-metil-butiramida,
5 (S)-2-metilsulfonilamino-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-3-metil-butiramida,
(S)-N-{4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-benciloxi}-2-metilsulfonilamino-3-metil-butiramida,
(S)-2-etilsulfonilamino-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-3-metil-butiramida,
10 (S)-N-{4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-benciloxi}-2-N,N'-dimetilamino-sulfonilamino-3-metil-butiramida,
2-(4-etil-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
15 2-(4-etil-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
(S)-2-etilsulfonilamino-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-3-metil-butiramida,
20 (S)-N-{4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-benciloxi}-2-metanosulfonilamino-3-metil-butiramida,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-fenil-acético,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido fenil-prop-2-iniloxi-acético,
25 N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-fenil-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido fenil-prop-2-iniloxi-acético,
30 N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-cloro-fenil)-hidroxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-cloro-fenil)-hidroxi-acético,
35 N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-bromo-fenil)-hidroxi-acético,
40 N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-bromo-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-bromo-fenil)-hidroxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-bromo-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
45 N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (3,4-dicloro-fenil)-hidroxi-acético,
N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (3,4-dicloro-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
50 N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (3,4-dicloro-fenil)-hidroxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (3,4-dicloro-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
N-[(S)-1-[N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazinocarbonil]-2-metil-propil]-metilsulfonamida,
55 N-[(S)-1-[N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazinocarbonil]-2-metil-propil]-metilsulfonamida,
N-[(S)-1-(N'-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-bencil)-hidrazinocarbonil)-2-metil-propil]-metilsulfonamida,
60 N-[(S)-1-[N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazinocarbonil]-2-metil-propil]-etilsulfonamida,
N-[(S)-1-[N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazinocarbonil]-2-metil-propil]-etilsulfonamida, y
65 N-[(S)-1-(N'-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-bencil)-hidrazinocarbonil)-2-metil-propil]-etilsulfonamida.

Los derivados de propargil-éter de fórmula I pueden ser obtenidos según uno de los procedimientos de los Esquemas 1 a 3:

Esquema 1

5
10
15
20
25
30
35



Etapa A

Un ácido de fórmula II o un derivado carboxi-activado de un ácido de fórmula II, en la que R_8 es como se definió para la fórmula I, se hace reaccionar con un amino-derivado de fórmula III en la que R_4 , R_5 , R_6 y X son como se definieron para la fórmula I, opcionalmente en presencia de una base y opcionalmente en presencia de un disolvente inerte.

Los derivados carboxi-activados del ácido de fórmula III para los fines de esta invención abarcan todos los derivados de compuestos de fórmula III que tienen un grupo carboxilo activado como un haluro de ácido, como un cloruro de ácido, como anhídridos simétricos o mixtos, como anhídridos mixtos con O-alkilcarbonatos, como éteres activados, tal como p-nitrofenil-ésteres o N-hidroxisuccinimido-ésteres, así como formas activadas formadas *in situ* del ácido de fórmula III con agentes condensantes, como dicitohexilcarbodiimida, carbonildiimidazol, hexafluorofosfato de benzotriazol-1-iloxi-tris(dimetilamino)fosfonio, hexafluorofosfato de O-benzotriazol-1-il-N,N,N',N'-bis(pentametileno)uronio, hexafluorofosfato de O-benzotriazol-1-il-N,N,N',N'-bis(tetrametileno)uronio, hexafluorofosfato de O-benzotriazol-il-N,N,N',N'-tetrametiluronio o hexafluorofosfato de benzotriazol-1-il-tripirrolidino-fosfonio. Los anhídridos mixtos de los ácidos de fórmula III pueden ser preparados mediante reacción de un ácido de fórmula III con ésteres de ácido clorofórmico como ésteres alquílicos de ácido clorofórmico, tal como cloroformiato de etilo o cloroformiato de isobutilo, opcionalmente en presencia de una base orgánica o inorgánica como una amina terciaria, como trietilamina, N,N-diisopropil-etilamina, piridina, N-metil-piperidina o N-metil-morfolina.

La presente reacción se realiza preferentemente en un disolvente inerte como hidrocarburos aromáticos, no aromáticos o halogenados, como clorohidrocarburos, por ejemplo, diclorometano o tolueno; cetonas, por ejemplo, acetona; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo; amidas, por ejemplo, N,N-dimetilformamida; nitrilos, por ejemplo, acetonitrilo; o éteres, por ejemplo, dietil-éter, terc-butil-metil-éter o dioxano o tetrahidrofurano o agua. Es posible también usar mezclas de estos disolventes. La reacción se realiza opcionalmente en presencia de una base orgánica o inorgánica como una amina terciaria, por ejemplo, trietilamina, N,N-diisopropil-etil-amina, piridina, N-metil-piperidina o N-metil-morfolina, como un hidróxido metálico o un carbonato metálico, preferentemente un hidróxido alcalino o un carbonato alcalino, como hidróxido de litio, hidróxido de sodio y hidróxido de potasio a temperaturas que varían en el intervalo de -80°C a $+150^\circ\text{C}$, preferentemente a temperaturas que varían en el intervalo de -40°C a $+40^\circ\text{C}$.

Etapa B

Los compuestos de fórmula I pueden ser finalmente preparados mediante reacción de un fenol de fórmula IV en la que R_4 , R_5 , R_6 , R_9 y X son como se definieron para la fórmula I, con un compuesto de fórmula V en la que R_1 , R_2 y R_3 son como se definieron para la fórmula I y en la que Y es un grupo lábil como un haluro, tal como un cloruro o bromuro o éster sulfónico como un tosilato, mesilato o triflato.

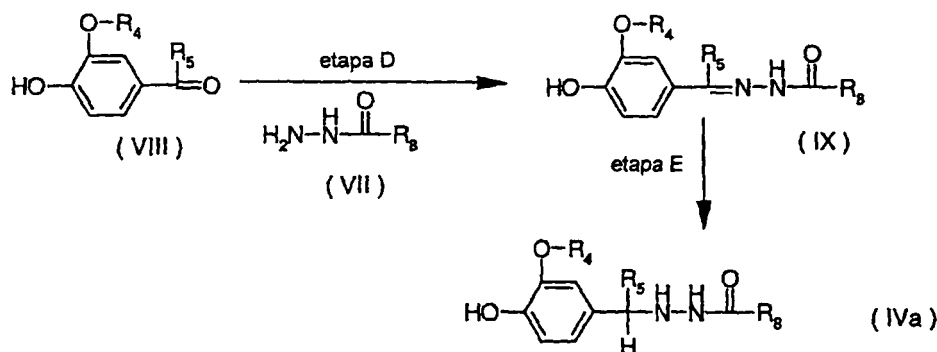
La reacción se realiza ventajosamente en un disolvente inerte como hidrocarburos aromáticos, no aromáticos o halogenados, tal como clorohidrocarburos, por ejemplo, diclorometano o tolueno; cetonas, como acetona o 2-butanona; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo; éteres, por ejemplo dietil-éter, terc-butil-metil-éter, dioxano o tetrahidrofurano, amidas, por ejemplo, dimetilformamida; nitrilos, por ejemplo, acetonitrilo; alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, n-butanol o terc-butanol, sulfóxidos, por ejemplo, dimetilsulfóxido o agua. Es posible también usar mezclas de estos disolventes. La reacción se realiza opcionalmente en presencia de una base orgánica o inorgánica como una amina terciaria, como trietilamina, N,N-diisopropil-etilamina, piridina, N-metil-piperidina o N-metil-morfolina, como u hidróxido metálico, un carbonato metálico o un alcóxido metálico, preferentemente un hidróxido alcalino, un carbonato alcalino o un alcóxido alcalino, como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, terc-butóxido de sodio o terc-butóxido de potasio a temperaturas que varían en el intervalo de -80°C a $+200^{\circ}\text{C}$, preferentemente a temperaturas que varían en el intervalo de 0°C a $+120^{\circ}\text{C}$.

Etapa C

Alternativamente, la secuencias de etapas A y B, un ácido de fórmula II o un derivado carboxi-activado de un ácido de fórmula II en la que R_9 es como se definió para la fórmula I, se puede hacer reaccionar con un amino-derivado de fórmula VI en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y X son como se definieron para la fórmula I bajo las mismas condiciones que las definidas para la etapa A, opcionalmente en presencia de una base y opcionalmente en presencia de un disolvente inerte diluyente.

Esquema 2

Ejemplo para la preparación de intermedios de fórmula IV (en la que X es nitrógeno y R_6 es hidrógeno).



Etapa D

Una hidrazida de ácido de fórmula VII en la que R_9 es como se definió para la fórmula I se hace reaccionar con un compuesto de carbonilo de fórmula VIII en la que R_4 y R_5 son como se definieron para la fórmula I. La reacción corresponde a una reacción estándar de hidrazonas y se realiza ventajosamente en un disolvente inerte capaz de formar evaporaciones azeotrópicas. La reacción puede ser adicionalmente catalizada por la presencia de un ácido mineral como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico o un ácido orgánico como ácido fórmico o ácido acético. Se elimina agua durante la reacción de condensación, que preferentemente se separa de forma continua de la mezcla de reacción mediante destilación azeotrópica, por ejemplo, usando un separador Dean-Stark. Los disolventes adecuados para estos fines incluyen hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno y xileno o hidrocarburos clorados como cloruro de metileno o cloroformo.

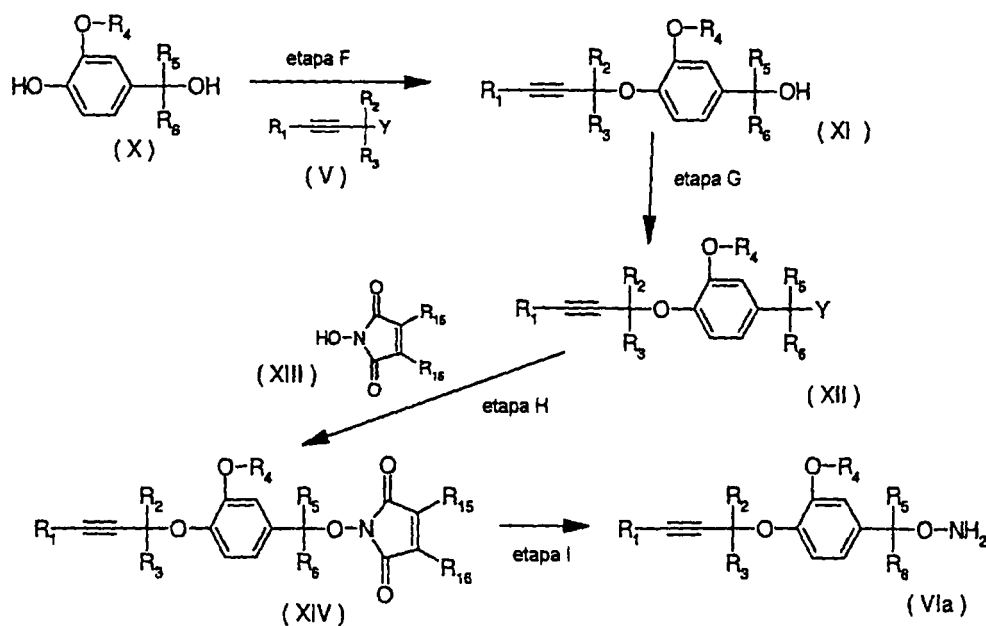
Etapa E

Una acil-hidrazona de fórmula IX en la que R_4 , R_5 y R_9 son como se definieron para la fórmula I, se reduce hasta un compuesto de fórmula IVa en la que R_4 , R_5 y R_9 son como se definieron para la fórmula I mediante reacción con agentes reductores como hidrógeno o hidrazina en presencia de un catalizador adecuado como rodio, platino o paladio sobre carbono, o mediante transformación reductora con un hidruro metálico como borohidruro de sodio, cianoborohidruro de sodio o hidruro de litio-aluminio bajo condiciones conocidas por sí mismas (K. Shanker *et al.*, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **317**, 890 (1984)). La reacción de hidrogenación se realiza preferentemente en un disolvente de tipo ésteres, por ejemplo, acetato de etilo; amidas, por ejemplo, N,N-dimetilformamida; o ácidos carboxílicos, por

ejemplo, ácido acético; las transformaciones con un hidruro metálico se realizan preferentemente en un disolvente de tipo éteres, por ejemplo, dietil-éter, terc-butil-metil-éter, dioxano o tetrahidrofurano; alcoholes, por ejemplo, metanol o etanol. Es posible también usar mezclas de estos disolventes. Además de ello, la reacción de hidrogenación se puede realizar a presiones entre la presión atmosférica y 120 bares, preferentemente a presiones que varían en el intervalo de 1 a 80 bares.

Esquema 3

Ejemplo para la preparación de intermedios de fórmula VI (X = O)



Etapa F

Un fenol de fórmula X en la que R₄, R₅ y R₆ son como se definieron para la fórmula I se hace reaccionar con un compuesto de fórmula V en la que R₁, R₂ y R₃ son como se definieron para la fórmula I y en la que Y es un grupo lábil como un haluro, como un cloruro o bromuro, o un éster sulfónico como un tosilato, mesilato o triflato bajo las mismas condiciones que las definidas para la etapa B en el Esquema 1.

Etapa G

Un alcohol de fórmula XI en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son como se definieron para la fórmula I es transformado en un compuesto de fórmula XII en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son como se definieron para la fórmula I y en la que Y es un grupo lábil como un haluro, tal como cloruro o bromuro, o un éster sulfónico como un tosilato, mesilato o triflato. La reacción se puede conseguir convirtiendo el compuesto de fórmula XI, por ejemplo, con ácido clorhídrico, bromuro de hidrógeno, tetrabromuro de fósforo o cloruro de tionilo como reactivo en un haluro; o con cloruro de mesilo o cloruro de tosilo como reactivo, en un éster sulfónico.

Etapa H

Un compuesto de fórmula XII en el que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son como se definieron para la fórmula I se hace reaccionar con un compuesto de fórmula XIII en el que R₁₅ y R₁₆ son hidrógeno, halógeno, metilo o una parte de un anillo de benceno derivado bajo condiciones conocidas por sí mismas para la formación de N-alcoxiimidias (G. L. Verdine *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 398 (2001)).

Etapa I

Un compuesto de fórmula XIV en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son como se definieron para la fórmula I y R₁₅ y R₁₆ son hidrógeno, halógeno, metilo o parte de un anillo de benceno derivado se hace reaccionar con un derivado de amina, como metilamina o butilamina o un derivado de hidrazina, como hidrazina, hidrato de hidrazina o metilhidrazina bajo condiciones conocidas por sí mismas para la escisión de N-alcoxiimidias (M. P. Kirkup, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6809 (1989)).

ES 2 277 137 T3

Los compuestos de fórmula I son aceites o sólidos a temperatura ambiente y generalmente estables cuando son almacenados a temperaturas ambientes en un almacén. Estos compuestos se distinguen de compuestos conocidos de la clase química por sus valiosas propiedades microbicidas. Pueden ser usados en el sector agrícola o campos relacionados con carácter preventivo y curativo en la represión de microorganismos fitopatógenos o destructores de plantas. Los compuestos de fórmula I según la invención se distinguen a bajas proporciones de concentración no solamente por una extraordinaria actividad microbicida, especialmente fungicida, sino también por ser especialmente bien tolerados por las plantas.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los compuestos de fórmula I para fines prácticos tienen un espectro biocida muy ventajoso en la represión de microorganismos fitopatógenos, especialmente hongos. Poseen propiedades muy ventajosas curativas y preventivas y son usados en la protección de numerosas plantas de cultivos. Con los compuestos de fórmula I, es posible inhibir o destruir microorganismos fitopatógenos que se producen en diversos cultivos de plantas útiles o en partes de estas plantas (frutas, flores, hojas, tallos, tubérculos, raíces), mientras que las partes de las plantas que crecen más tarde también permanecen protegidas, por ejemplo, contra hongos fitopatógenos.

Los nuevos compuestos de fórmula I muestran ser eficaces contra géneros específicos de la clase de hongos *Fungi imperfecti* (por ejemplo, *Cercospora*), *Basidiomycetes* (por ejemplo, *Puccinia*) y *Ascomycetes* (por ejemplo, *Erysiphe* y *Venturia*) y especialmente contra *Oomycetes* (por ejemplo, *Plasmopara*, *Peronospora*, *Pythium* y *Phytophthora*). Por lo tanto, representan en la protección de plantas una adición valiosa para las composiciones para reprimir hongos fitopatógenos. Los compuestos de fórmula I pueden ser usados también como revestimientos para proteger semillas (frutos, tubérculos, granos) y trozos de plantas de infecciones fúngicas y contra hongos fitopatógenos que se producen en el terreno.

La invención se refiere también a composiciones que comprenden compuestos de fórmula I como ingrediente activo, especialmente composiciones protectoras de plantas, y a su uso en el sector agrícola o campos relacionados.

Además, la presente invención incluye la preparación de esas composiciones, en las que el ingrediente activo es mezclado de forma homogénea con una o más de las sustancias o grupos de sustancias descritas en la presente memoria descriptiva. También está incluido un método para tratar plantas, que se distingue por la aplicación de los nuevos compuestos de fórmula I o de las nuevas composiciones.

Los cultivos dianas para ser protegidos dentro del alcance de esta invención comprenden, por ejemplo, las siguientes especies e plantas: cereales (trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, sorgo y especies relacionadas); remolacha (remolacha azucarera y remolacha para forraje) patatas, frutas duras y frutas blandas (manzanas, peras ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas y zarzamora); plantas leguminosas (judías verdes, lentejas, guisantes, semillas de soja); plantas de aceite (colza, mostaza, ababa, aceitunas, girasol, coco, plantas de aceite de ricino, granos de cacao, cacahuetes); cucurbitáceas (calabazas, pepinos, melones); plantas de fibras (algodón, lino, cáñamo, yute); frutos cítricos (naranjas, limones, uvas, mandarinas); verduras (espinaca, lechuga, espárrago, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, pimienta); lauraceae (aguacate, canela, alcanfor) y plantas como tabaco, nueces, café, caña de azúcar, té, pimienta, viñas, lúpulo, bananas y plantas de caucho natural, y también ornamentales.

Los compuestos de fórmula I son usados normalmente en la forma de composiciones y pueden ser aplicados a la zona o planta que va a ser tratada simultáneamente o de forma sucesiva con otros ingredientes activos. Esos otros ingredientes activos pueden ser fertilizantes, micronutrientes donantes u otras preparaciones que tengan influencia sobre el crecimiento de las plantas. Es posible también usar herbicidas selectivos o insecticidas, fungicidas, bactericidas, nematocidas, molusquicidas o mezclas de varias de estas preparaciones, si se desea conjuntamente con otros vehículos, tensioactivos u otros adyuvantes favorecedores de la aplicación habitualmente empleados en la tecnología de las formulaciones.

Los compuestos de fórmula I pueden ser fácilmente mezclados con otros fungicidas en composiciones prefabricadas o denominadas mezclas en depósito, que exhiben en algunos casos como resultado unas actividades sinérgicas resultantes inesperadas.

Como componentes añadidos a la mezcla que son particularmente adecuados están los azoles, como azaconazol, BAY 14120, bitercanol, bromuconazol, cyproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imazalilo, imibenconazol, ipconazol, metconazol, myclobutanilo, pefurazoato, penconazol, pirifenox, procloraz, propiconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol; pirimidinil-carbinol, como ancymidol, fenarimol, nuarimol; 2-amino-pirimidinas, como bupirimato, dimetirimol, etirimol; morfolinas, como dodemorf, fenpropidina, fenpropimorf, espiroxamina, trimemorf; anilino-pirimidinas, como cyprodinilo, mepanipirim, pirimetanilo; pirroles, como fempiclonilo, fludioxonilo; fenilamidas, como benalaxilo, R-benalaxilo, furalaxilo, metalaxilo, R-metalaxilo, ofurace, oxadixilo; bencimidazoles, como benomilo, carbendazim, debacarb, fuberidazol, tiabendazol; dicarboximidias, como clozolinato, diclozolina, iprodiona, myclozolina, procymidona, vinclozolina; carboxamidas, como carboxina, fenfuram, flutolanilo, mepronilo, oxicarboxina, tifluzamida; guanidinas, como guazatina, dodina, iminoctadina; estrobilurinas, como azoxistrobina, kresoxim-metilo, metominostrobina, SSF-129, trifloxistrobina, picoxistrobina, BAS 500F (nombre propuesto: piraclostrobin), BAS 520; HEC 5725 (nombre común propuesto: fluoxastrobin), orysastrobina (nombre común propuesto), ditiocarbamatos, como ferbam, mancozeb, maneb, metiram, propineb, tiram, zineb, ziram; N-halometiltiotetrahidro-

ES 2 277 137 T3

ftalimidias, como captafol, captan, diclofluanid, fluoromidas, folpet, tolyfluamid; compuestos de Cu, como mezcla de Burdeos, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido cuproso, mancoabe, oxina-cobre; nitrofenol-derivatives, como dinocap, nitrotal-isopropilo; organo-P-derivados, como edifenfos, iprobenfos, isoprothiolane, fosdifen, pirazofos, tolclofos-metilo; otros varios, como acibenzolar-S-metilo, anilazina, bentiavalicarb, blasticidina-S, quinometionato, cloroneb, clorotalonilo, cyflufenamid, cymoxanilo, dichlone, diclomezina, diclorano, dietofencarb, dimetomorf, SYP-LI90 (nombre propuesto: flumorf o flumorlin), ditianon, etaboxam, etridiazol, famoxadona, fenamidon, fenoxanilo, fentina, ferimzona, fluazinam, flusulfamida, fenhexamid, fosetil-aluminio, hymexazol, iprovalicarb, DPX-KQ 926 (nombre común propuesto: proquinazid), JAU 6476 (nombre común propuesto: protioconazole), IKF-916 (cyazofamid), kasugamycina, metasulfocarb, metrafenona, boscalid (nicobifen), pencycuron, ftalida, polioxinas, probenazol, propamocarb, piroquilona, quinoxifeno, quintozeno, azufre, triazóóxido, triciclazol, triforina, validamicina, zoxamida (RH7281).

Los vehículos y tensioactivos adecuados pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las sustancias ordinariamente empleadas en la tecnología de las formulaciones, como por ejemplo sustancias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, agentes humectantes, aglomerantes, espesantes, aglutinantes o fertilizantes. Estos vehículos y aditivos son descritos, por ejemplo, en el documento WO 95/30651.

Un método preferido para aplicar un compuesto de fórmula I, o una composición agroquímica que comprenda al menos uno de esos compuestos, es la aplicación a las hojas (aplicación foliar), en que la frecuencia y la velocidad de aplicación dependen del riesgo de infestación por el agente patógeno en cuestión. Los compuestos de fórmula I pueden ser aplicados también a granos de semillas (revestimiento) impregnando los granos con una formulación líquida del ingrediente activo o revistiéndolos con una formulación sólida.

Los compuestos de fórmula I son usados en forma no modificada o, preferentemente, junto con adyuvantes convencionalmente empleados en la tecnología de las formulaciones, y para esos fines son formulados ventajosamente de una manera conocida, por ejemplo, en forma de concentrados emulsionables, pastas para revestir, soluciones directamente pulverizables o diluibles, emulsiones diluidas, polvos humectables, polvos solubles, polvos finos, gránulos o mediante encapsulación, por ejemplo, en sustancias polímeras. Como con la naturaleza de las composiciones, los métodos de aplicación, como pulverización, atomización, espolvoreo, dispersión, revestimiento o vertido, son escogidos de acuerdo con el objetivo pretendido y las circunstancias predominantes.

Las velocidades ventajosas de aplicación son normalmente de 1 g a 3 kg de ingrediente activo (i.a.) por hectárea (ha), preferentemente de 10 g a 1 kg i.a./ha, especialmente de 25 g a 750 g i.a./ha. Cuando son usados como revestimientos de semillas, se usan ventajosamente velocidades de 0,001 g a 1,0 g de ingrediente activo por kg de semilla.

Las formulaciones, es decir, las composiciones, preparaciones o mezclas que comprenden el (o los) compuesto(s) (ingrediente(s) activo(s)) de fórmula I y, cuando sea apropiado, un adyuvante sólido o líquido, se preparan de una manera conocida, por ejemplo, mezclando y/o triturando homogéneamente el ingrediente activo con diluyentes, por ejemplo, disolventes, vehículos sólidos y, cuando sea apropiado, compuestos con actividad superficial (tensioactivos).

Otros tensioactivos habitualmente usados en la tecnología de las formulaciones serán conocidos por el experto en la técnica y pueden ser encontrados en la bibliografía técnica relevante.

Las composiciones agroquímicas comprenden habitualmente 0,01 a 99% en peso, preferentemente 0,1 a 95% en peso de un compuesto de fórmula I, 99,99 a 1% en peso, preferentemente 99,9 a 5% en peso de un adyuvante sólido o líquido y 0 a 25% en peso, preferentemente 0,1 a 25% en peso de un tensioactivo.

Aunque los productos comerciales serán formulados preferentemente en forma de concentrados, el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas.

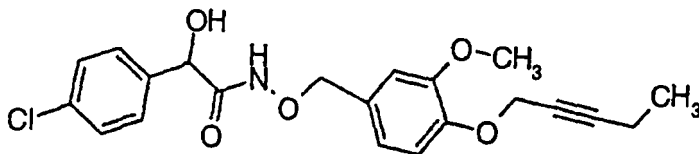
Las composiciones pueden comprender también ingredientes adicionales, como estabilizantes, antiespumantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes y espesantes, así como fertilizantes u otros ingredientes para obtener efectos especiales.

Los Ejemplos que siguen ilustran la invención anteriormente descrita. Las temperaturas están dadas en grados Celsius.

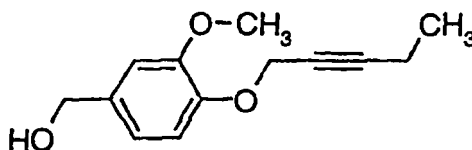
Ejemplos de preparación

Ejemplo A1:1

5 2-(4-Cloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida



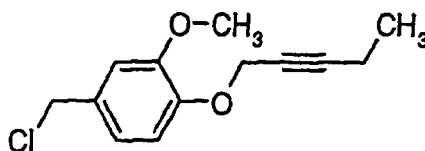
15 a) (3-Metoxi-4-pent-2-iniloxi-fenil)-metanol



25 Se añade metóxido de sodio (36 ml de una solución 5,4 M en metanol, 0,20 moles) a una solución de 4-hidroxi-metil-2-metoxi-fenol (25 g, 0,16 moles) en 250 ml de metanol. Se añade cloruro de pentinilo (18,5 g, 0,18 moles) y la mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas. Después de evaporar el disolvente, el residuo se recoge en acetato de etilo y se lava con agua y salmuera. La capa orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. El residuo se somete a cromatografía rápida sobre gel de sílice (acetato de etilo/hexano 1:2) para proporcionar (3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-fenil)metanol en forma de un aceite amarillo.

30 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1,12 (t, 3H, Me), 2,20 (q, 2H, CH_2), 3,84 (s, 3 H, OMe), 4,58 (s, 2H, CH_2OH), 4,69 (d, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 6,82-7,01 (m, 3H, ar).

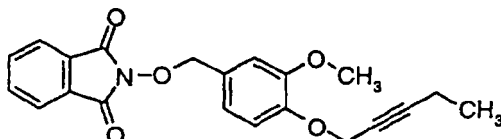
35 b) 4-Clorometil-2-metoxi-1-pent-2-iniloxi-benceno



45 Una solución de (3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-fenil)-metanol (27 g, 0,12 moles) en 450 ml de dioxano se añade gota a gota a 240 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla de reacción se agita durante 1,5 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se vierte sobre agua y se extrae con acetato de etilo. La capa orgánica combinada se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora a vacío para obtener 4-clorometil-2-metoxi-1-pent-2-iniloxi-benceno en forma de un aceite amarillo.

50 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1,11 (t, 3H, Me), 2,21 (q, 2H, CH_2), 3,88 (s, 3H, OMe), 4,57 (s, 2H, CH_2Cl), 4,72 (d, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 6,90-6,99 (m, 3H, ar).

55 c) 2-(3-Metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-isoindol-1,3-diona

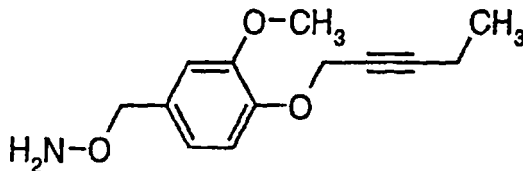


60 Se disuelven 4-Clorometil-2-metoxi-1-pent-2-iniloxi-benceno (28 g, 0,12 moles) y N-hidroxifitalimida (19,5 g, 0,12 moles) en 180 ml de N,N-dimetilformamida. La mezcla de reacción se calienta a +70°C y se añade hidróxido de potasio (14 ml de una solución 5 M en metanol, 0,12 moles) a esta temperatura. La reacción se agita durante 1 hora a +70°C, posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se vierte sobre agua. Esta mezcla se agita durante una hora adicional y se filtra. Los cristales resultantes se lavan con agua y se recrystalizan en metanol/acetona (8:1) para proporcionar 2-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-isoindol-1,3-diona en forma de cristales incoloros.

ES 2 277 137 T3

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): 1,09 (t, 3H, Me), 2,19 (q, 2H, CH_2), 3,90 (s, 3 H, OMe), 4,72 (d, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 5,18 (s, 2H, CH_2ON), 6,97-7,82 (m, 7H, ar).

d) *O*-(3-Metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidroxilamina



Se pone en suspensión 2-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-isoindol-1,3-diona (27 g, 74 mmol) en una mezcla de 500 ml de metanol y 50 ml de N,N-dimetilformamida. Después de calentar esta mezcla a $+60^\circ\text{C}$, se añade hidrato de hidrazina (8,5 g, 0,17 moles). La reacción se agita durante 3 horas a $+60^\circ\text{C}$ y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. Se añade una mezcla de 28 ml de ácido clorhídrico concentrado y 80 ml de agua para acidificar la suspensión resultante. Seguidamente se filtra para separar un precipitado y el sólido se lava con agua/metanol. El filtrado se concentra a vacío hasta un tercio de su volumen original. Se añade hidróxido de sodio (18 g, mol en 90 ml de agua) al resto y esta mezcla se extrae con dietil-éter. La capa orgánica combinada se lava con agua y salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora para proporcionar *O*-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidroxilamina en forma de un aceite amarillo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): 1,10 (t, 3H, Me), 2,21 (q, 2H, CH_2), 3,88 (s, 3 H, OMe), 4,65 (d, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 4,73 (s, 2H, CH_2ON), 6,83-7,01 (m, 3H, ar).

e) Se disuelven *O*-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidroxilamina (5,0 g, 21 mmol) y N-etildisopropilamina (s base de Hünig, 5,5 g, 42 mmol) en 60 ml de N,N-dimetilformamida. Se añaden sucesivamente ácido 4-cloro-DL-mandélico (4,1 g, 22 mmol) y hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi)-tris-(dimetilamino)-fosfonio (BOP, reactivo de Castro, 10 g, 23 mmol) y la mezcla se agita durante 16 h. Después de verter la mezcla sobre hielo/agua, se extrae con acetato de etilo. La capa orgánica combinada se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora bajo presión reducida. El aceite restante se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice (acetato de etilo/hexano (4:6)) para obtener 2-(4-cloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida en forma de una resina amarilla.

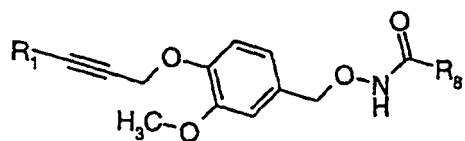
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): 1,12 (t, 3H, Me), 2,19 (q, 2H, CH_2), 3,83 (s, 3 H, OMe), 4,69-4,78 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2ON), 5,03 (s, 1 H, CHOH), 6,72-7,33 (m, 7H, ar).

(Esquema pasa a página siguiente)

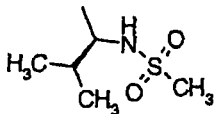
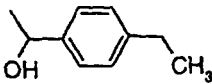
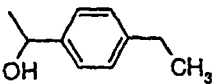
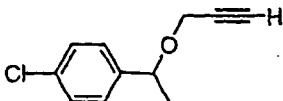
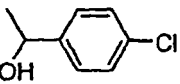
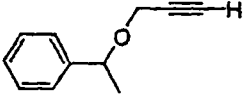
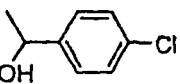
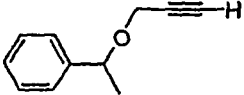
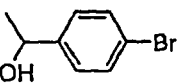
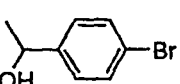
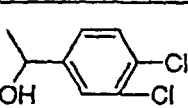
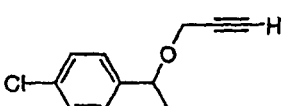
ES 2 277 137 T3

Según el ejemplo A1.1 anteriormente descrito, se obtienen los compuestos citados en la tabla A1.

TABLA A1



No.	R ₁	R ₈	Datos fisico-químicos
A1.01	4-Cl-Ph-		PF 99-102
A1.02	H		PF 142-145
A1.03	4-Cl-Ph-		PF 149-151
A1.04	H-		Aceite
A1.05	CH ₃ -CH ₂ -		PF 96-98
A1.06	CH ₃ -CH ₂ -		PF 132-133

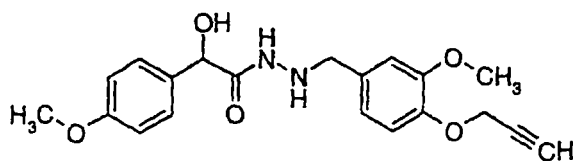
5	A1.07	4-Cl-Ph-		PF 147-150
10	A1.08	H-		Aceite
15	A1.09	CH ₃ -CH ₂ -		Aceite
20	A1.10	CH ₃ -CH ₂ -		Aceite
25	A1.11	H-		Aceite
30	A1.12	CH ₃ -CH ₂ -		Aceite
35	A1.13	CH ₃ -CH ₂ -		Aceite
40	A1.14	H-		PF 118-120
45	A1.15	H-		Aceite
50	A1.16	CH ₃ -CH ₂ -		Aceite
55	A1.17	CH ₃ -CH ₂ -		Aceite
60	A1.18	H-		PF 125-127

60

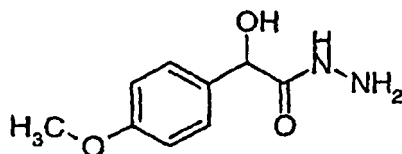
65

Ejemplo A2.1

N'-(3-metoxi-4-prop-2-inilo-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético



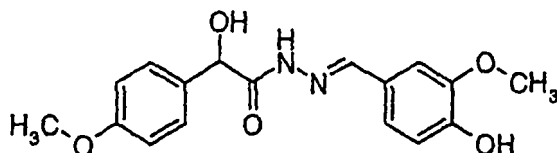
a) *Hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético*



A una solución de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)acético (45 g, 0,25 moles) en 300 ml de metanol se añaden 30 gotas de ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente y la mezcla resultante se calienta a reflujo durante 4 horas. Posteriormente la mezcla se enfría y se evapora a vacío. El resto se recoge en agua y se extrae con acetato de etilo. La capa orgánica combinada se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. El residuo, que es éster metílico de ácido hidroxi-(4-metoxifenil)-acético, se disuelve en 350 ml de dietil-éter. Se añade monohidrato de hidrazina (47 ml, 0,95 moles) gota a gota a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante 1 hora. La mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La capa orgánica combinada se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora, la hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético es suficientemente pura para ser usada directamente en la siguiente etapa.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 3,79 (s, 3 H, OMe), 4,92 (d, 1H, CHOH), 5,91 (d, 1H, OH), 6,92 (d, 2H, ar), 7,36 (d, 2H, ar).

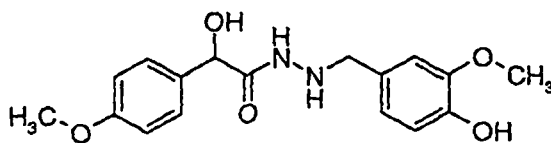
b) *[1-(4-hidroxi-3-metoxi-fenil)-met-(E)-ilideno]-hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético*



Se añade vanillina (23 g, 0,15 moles) a una solución de hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético (30 g, 0,15 moles) en 300 ml de etanol a temperatura ambiente. Después de calentar, esta mezcla se lleva a reflujo durante 4 horas, la reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La capa orgánica combinada se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. El residuo, que es [1-(4-hidroxi-3-metoxi-fenil)-met-(E)-ilideno]-hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético, es suficientemente puro para ser directamente usado en la siguiente etapa.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 3,72 (s, 3 H, OMe), 3,80 (s, 3 H, OMe), 4,99 (s, 1 H, CHOH), 6,21 (d, 1 H, CH=N), 6,79-7,42 (m, 7H, ar).

c) *N'*-(4-Hidroxi-3-metoxi-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético



Una solución de [1-(4-hidroxi-3-metoxi-fenil)-met-(E)-ilideno]-hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético (21 g, 63 mmol) en 500 ml de etanol se hidrogena bajo presión atmosférica con hidrógeno y una mezcla de 5% de paladio sobre carbono (10,5 g) como catalizador. La reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla se filtra bajo argón y el disolvente se evapora para producir *N'*-(4-hidroxi-3-metoxi-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético en forma de un lodo incoloro.

ES 2 277 137 T3

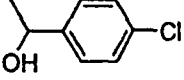
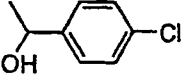
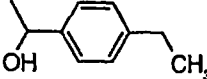
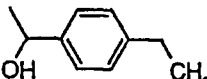
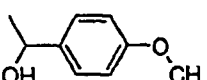
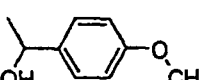
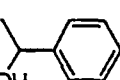
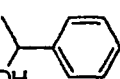
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): 3,56 (s, 3 H, OMe), 3,63 (s, 3 H, OMe), 3,71 (d, 2H, CH_2N), 4,73 (s, 1 H, CHO), 6,55-6,19 (m, 7H, ar).

d) Una solución de bromuro de propargilo al 80% en tolueno (2,1 g, 14,5 mmol) se añade lentamente a temperatura ambiente a una mezcla de N' -(4-hidroxi-3-metoxi-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético (4,0 g, 12 mmol), solución al 30% de hidróxido de sodio (3,5 ml, 14,5 mmol) y cantidades catalíticas de bromuro de tetrabutilamonio en 35 ml de diclorometano. La reacción se agita durante 16 horas a $+40^\circ\text{C}$. Posteriormente la mezcla se evapora y el residuo se diluye con agua y diclorometano. Las fases se separan y la fase acuosa se extrae tres veces con diclorometano. La fase orgánica combinada se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de sodio y se evapora. El aceite restante se purifica por cromatografía sobre gel de sílice (acetato de etilo/hexano 7:3) para obtener N' -(3-metoxi-4-prop-2-inilo-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-(4-metoxi-fenil)-acético.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): 2,35 (dt, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3,79 (s, 3H, OMe), 3,82 (s, 3 H, OMe), 3,91 (d, 2H, CH_2N), 4,78 (d, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}-\text{C}$), 4,93 (s, 1 H, CHO), 6,70-7,26 (m, 7H, ar).

Según el ejemplo A2.1 anteriormente descrito, se obtienen los compuestos citados en la tabla A2.

TABLA A2

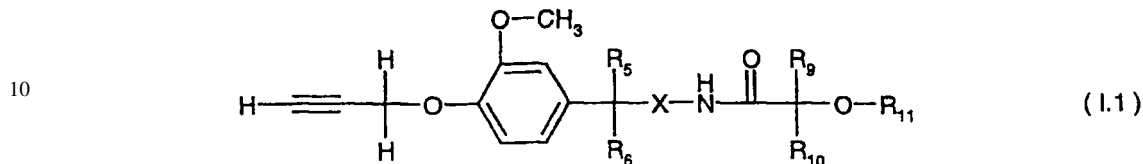
No.	R_1	R_6	Datos físico-químicos
A2.01	H		Aceite
A2.02	CH_3-CH_2-		Aceite
A2.03	H		Aceite
A2.04	CH_3-CH_2-		Aceite
A2.05	H		Aceite
A2.06	CH_3-CH_2-		Aceite
A2.07	H		Aceite
A2.08	CH_3-CH_2-		Aceite

ES 2 277 137 T3

Análogamente a los ejemplos anteriores, se obtienen los compuestos de las tablas 1 a 30. Ph representa fenilo.

TABLA 1

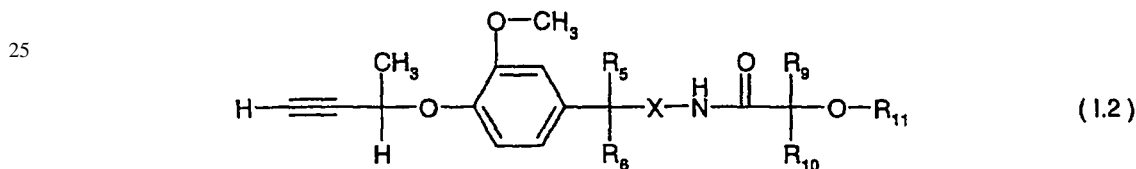
5 Compuestos representados por la fórmula I.1



15 en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

20 TABLA 2

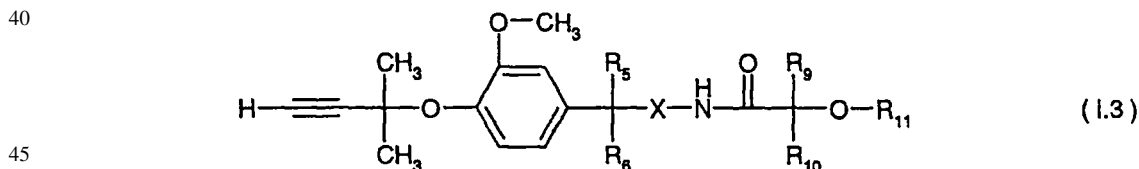
20 Compuestos representados por la fórmula I.2



30 en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

35 TABLA 3

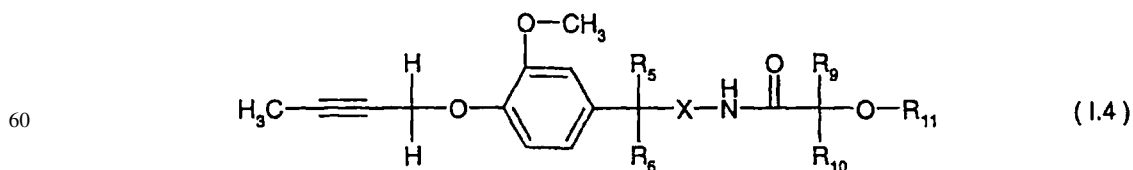
35 Compuestos representados por la fórmula I.3



45 en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

50 TABLA 4

50 Compuestos representados por la fórmula I.4



60 en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

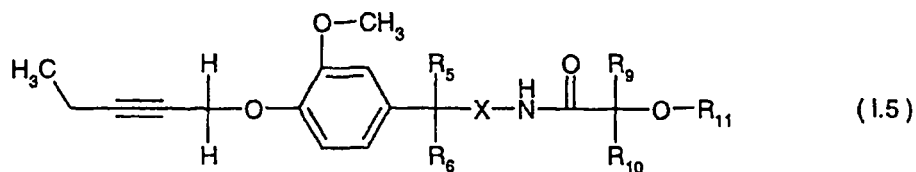
65

ES 2 277 137 T3

TABLA 5

Compuestos representados por la fórmula I.5

5



10

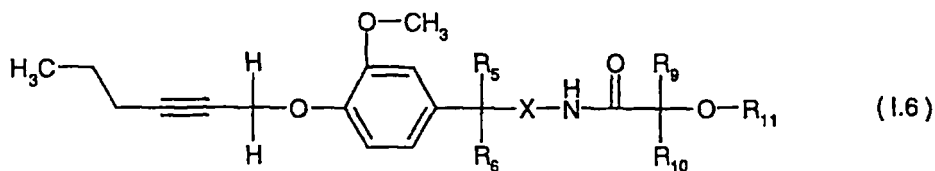
en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

15

TABLA 6

Compuestos representados por la fórmula I.6

20



25

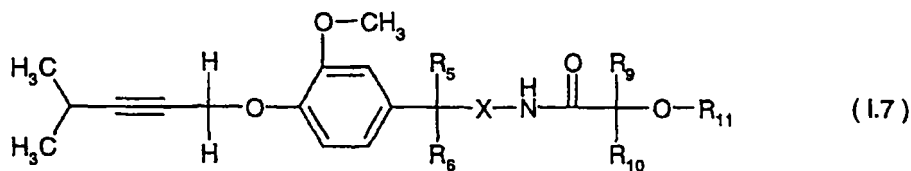
en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

30

TABLA 7

Compuestos representados por la fórmula I.7

35



40

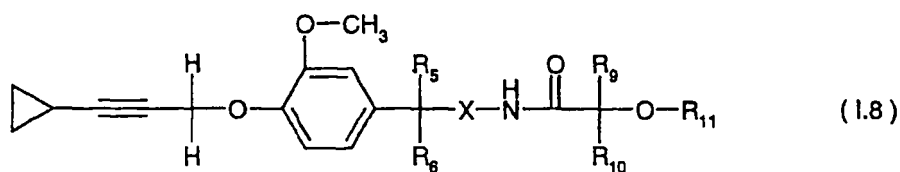
en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

45

TABLA 8

Compuestos representados por la fórmula I.8

50



55

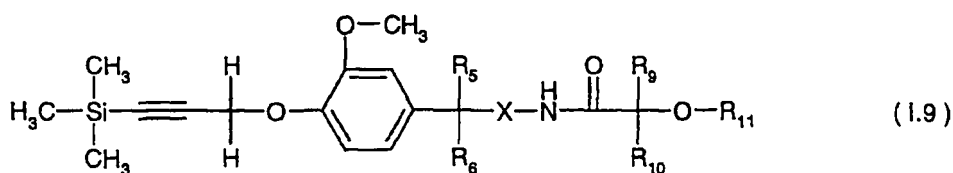
en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

60

65

TABLA 9

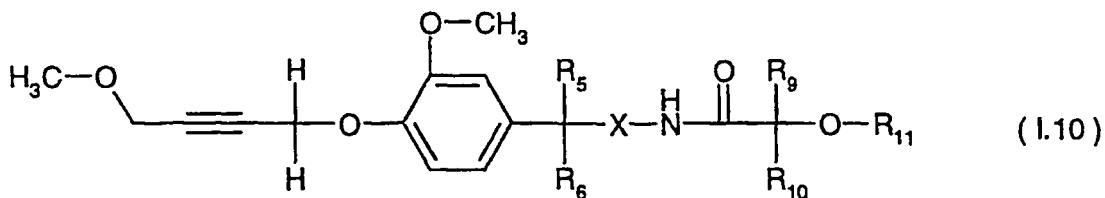
Compuestos representados por la fórmula I.9



en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

TABLA 10

Compuestos representados por la fórmula I.10



en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁ y X corresponde a cada una de las filas en la tabla A.

TABLA A

(Ph representa fenilo)

35
40
45
50
55
60
65

No.	R ₅	R ₆	X	R ₉	R ₁₀	R ₁₁
001	H	H	O	Ph	H	H
002	H	H	O	Ph	H	CH ₃
003	H	H	O	Ph	H	CH ₂ CH ₃
004	H	H	O	Ph	H	CH ₂ C≡CH
005	CH ₃	H	O	Ph	H	CH ₂ C≡CH
006	H	H	O	Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
007	H	H	NH	Ph	H	H
008	H	H	NH	Ph	H	CH ₃
009	H	H	NH	Ph	H	CH ₂ CH ₃
010	H	H	NH	Ph	H	CH ₂ C≡CH
011	CH ₃	H	NH	Ph	H	CH ₂ C≡CH
012	H	H	NH	Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
013	H	H	NCH ₃	Ph	H	H
014	H	H	NCH ₃	Ph	H	CH ₃
015	H	H	NCH ₃	Ph	H	CH ₂ CH ₃
016	H	H	NCH ₃	Ph	H	CH ₂ C≡CH
017	CH ₃	H	NCH ₃	Ph	H	CH ₂ C≡CH

ES 2 277 137 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

018	H	H	NCH ₃	Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
019	H	H	O	4-F-Ph	H	H
020	H	H	O	4-F-Ph	H	CH ₃
021	H	H	O	4-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
022	H	H	O	4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
023	CH ₃	H	O	4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
024	H	H	O	4-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
025	H	H	NH	4-F-Ph	H	H
026	H	H	NH	4-F-Ph	H	CH ₃
027	H	H	NH	4-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
028	H	H	NH	4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
029	CH ₃	H	NH	4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
030	H	H	NH	4-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
031	H	H	NCH ₃	4-F-Ph	H	H
032	H	H	NCH ₃	4-F-Ph	H	CH ₃
033	H	H	NCH ₃	4-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
034	H	H	NCH ₃	4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
035	CH ₃	H	NCH ₃	4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
036	H	H	NCH ₃	4-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
037	H	H	O	4-Cl-Ph	H	H
038	H	H	O	4-Cl-Ph	H	CH ₃
039	H	H	O	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
040	H	H	O	4-Cl-Ph	H	CH ₂ C≡CH
041	CH ₃	H	O	4-Cl-Ph	H	CH ₂ C≡CH
042	H	H	O	4-Cl-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
043	H	H	NH	4-Cl-Ph	H	H
044	H	H	NH	4-Cl-Ph	H	CH ₃
045	H	H	NH	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
046	H	H	NH	4-Cl-Ph	H	CH ₂ C≡CH
047	CH ₃	H	NH	4-Cl-Ph	H	CH ₂ C≡CH
048	H	H	NH	4-Cl-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
049	H	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	H
050	H	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	CH ₃
051	H	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
052	H	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	CH ₂ C≡CH
053	CH ₃	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	CH ₂ C≡CH
054	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
055	H	H	O	4-Br-Ph	H	H
056	H	H	O	4-Br-Ph	H	CH ₃
057	H	H	O	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
058	H	H	O	4-Br-Ph	H	CH ₂ C≡CH
059	CH ₃	H	O	4-Br-Ph	H	CH ₂ C≡CH
060	H	H	O	4-Br-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH

ES 2 277 137 T3

061	H	H	NH	4-Br-Ph	H	H
062	H	H	NH	4-Br-Ph	H	CH ₃
063	H	H	NH	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
064	H	H	NH	4-Br-Ph	H	CH ₂ C≡CH
065	CH ₃	H	NH	4-Br-Ph	H	CH ₂ C≡CH
066	H	H	NH	4-Br-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
067	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	H
068	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	CH ₃
069	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
070	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	CH ₂ C≡CH
071	CH ₃	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	CH ₂ C≡CH
072	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
073	H	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	H
074	H	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
075	H	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
076	H	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
077	CH ₃	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
078	H	H	O	4-CH ₃ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
079	H	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	H
080	H	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
081	H	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
082	H	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
083	CH ₃	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
084	H	H	NH	4-CH ₃ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
085	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	H
086	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
087	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
088	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
089	CH ₃	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
090	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
091	H	H	O	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	H
092	H	H	O	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₃
093	H	H	O	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
094	H	H	O	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
095	CH ₃	H	O	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
096	H	H	O	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
097	H	H	NH	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	H
098	H	H	NH	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₃
099	H	H	NH	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
100	H	H	NH	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
101	CH ₃	H	NH	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
102	H	H	NH	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH

ES 2 277 137 T3

	103	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	H
5	104	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₃
	105	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
	106	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
10	107	CH ₃	H	NCH ₃	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
	108	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ CH ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
	109	H	H	O	4-CF ₃ -Ph	H	H
15	110	H	H	O	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₃
	111	H	H	O	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
	112	H	H	O	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
	113	CH ₃	H	O	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
20	114	H	H	O	4-CF ₃ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
	115	H	H	NH	4-CF ₃ -Ph	H	H
	116	H	H	NH	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₃
25	117	H	H	NH	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
	118	H	H	NH	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
	119	CH ₃	H	NH	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
30	120	H	H	NH	4-CF ₃ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
	121	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ -Ph	H	H
	122	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₃
35	123	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
	124	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
	125	CH ₃	H	NCH ₃	4-CF ₃ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
40	126	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
	127	H	H	O	4-CH ₃ O-Ph	H	H
	128	H	H	O	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₃
45	129	H	H	O	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ CH ₃
	130	H	H	O	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
	131	CH ₃	H	O	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
	132	H	H	O	4-CH ₃ O-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
50	133	H	H	NH	4-CH ₃ O-Ph	H	H
	134	H	H	NH	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₃
	135	H	H	NH	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ CH ₃
55	136	H	H	NH	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
	137	CH ₃	H	NH	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
	138	H	H	NH	4-CH ₃ O-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
60	139	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ O-Ph	H	H
	140	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₃
	141	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ CH ₃
	142	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
65	143	CH ₃	H	NCH ₃	4-CH ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
	144	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ O-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH

ES 2 277 137 T3

145	H	H	O	4-CF ₃ O-Ph	H	H
146	H	H	O	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₃
147	H	H	O	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ CH ₃
148	H	H	O	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
149	CH ₃	H	O	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
150	H	H	O	4-CF ₃ O-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
151	H	H	NH	4-CF ₃ O-Ph	H	H
152	H	H	NH	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₃
153	H	H	NH	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ CH ₃
154	H	H	NH	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
155	CH ₃	H	NH	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
156	H	H	NH	4-CF ₃ O-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
157	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ O-Ph	H	H
158	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₃
159	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ CH ₃
160	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
161	CH ₃	H	NCH ₃	4-CF ₃ O-Ph	H	CH ₂ C≡CH
162	H	H	NCH ₃	4-CF ₃ O-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
163	H	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	H
164	H	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
165	H	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
166	H	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
167	CH ₃	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
168	H	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
169	H	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	H
170	H	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
171	H	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
172	H	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
173	CH ₃	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
174	H	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
175	H	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	H
176	H	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
177	H	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
178	H	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
179	CH ₃	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
180	H	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
181	H	H	O	3,4-F ₂ -Ph	H	H
182	H	H	O	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₃
183	H	H	O	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
184	H	H	O	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
185	CH ₃	H	O	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
186	H	H	O	3,4-F ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH

ES 2 277 137 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

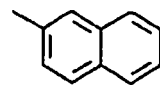
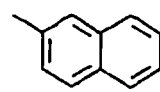
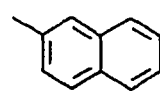
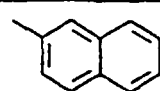
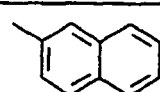
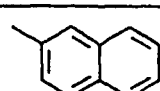
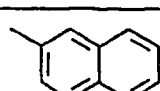
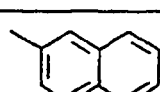
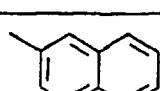
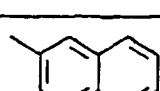
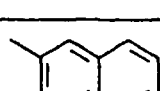
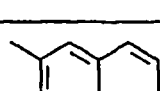
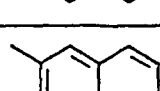
55

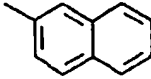
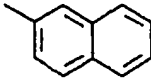
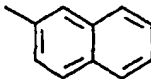
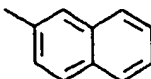
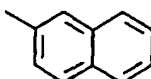
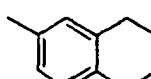
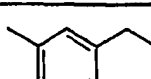
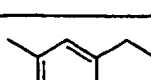
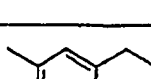
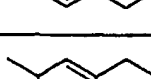
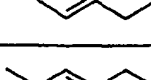
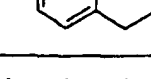
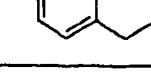
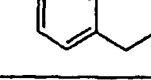
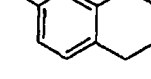
60

65

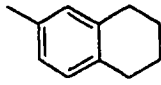
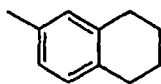
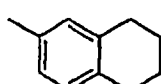
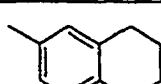
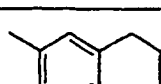
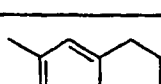
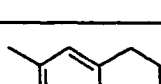
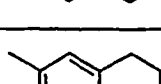






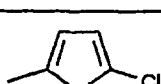
187	H	H	NH	3,4-F ₂ -Ph	H	H
188	H	H	NH	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₃
189	H	H	NH	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
190	H	H	NH	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
191	CH ₃	H	NH	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
192	H	H	NH	3,4-F ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
193	H	H	NCH ₃	3,4-F ₂ -Ph	H	H
194	H	H	NCH ₃	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₃
195	H	H	NCH ₃	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
196	H	H	NCH ₃	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
197	CH ₃	H	NCH ₃	3,4-F ₂ -Ph	H	CH ₂ C≡CH
198	H	H	NCH ₃	3,4-F ₂ -Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
199	H	H	O	3-Cl-4-F-Ph	H	H
200	H	H	O	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₃
201	H	H	O	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
202	H	H	O	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
203	CH ₃	H	O	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
204	H	H	O	3-Cl-4-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
205	H	H	NH	3-Cl-4-F-Ph	H	H
206	H	H	NH	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₃
207	H	H	NH	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
208	H	H	NH	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
209	CH ₃	H	NH	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
210	H	H	NH	3-Cl-4-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
211	H	H	NCH ₃	3-Cl-4-F-Ph	H	H
212	H	H	NCH ₃	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₃
213	H	H	NCH ₃	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
214	H	H	NCH ₃	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
215	CH ₃	H	NCH ₃	3-Cl-4-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
216	H	H	NCH ₃	3-Cl-4-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
217	H	H	O	4-Cl-3-F-Ph	H	H
218	H	H	O	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₃
219	H	H	O	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
220	H	H	O	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
221	CH ₃	H	O	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
222	H	H	O	4-Cl-3-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
223	H	H	NH	4-Cl-3-F-Ph	H	H
224	H	H	NH	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₃
225	H	H	NH	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
226	H	H	NH	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
227	CH ₃	H	NH	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
228	H	H	NH	4-Cl-3-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH

ES 2 277 137 T3

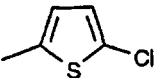
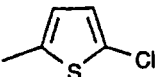
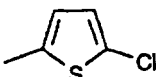
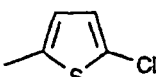
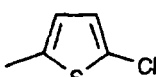

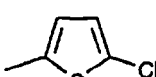
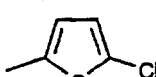
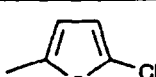
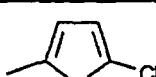
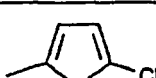
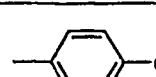


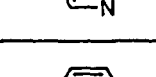
229	H	H	NCH ₃	4-Cl-3-F-Ph	H	H
230	H	H	NCH ₃	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₃
231	H	H	NCH ₃	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ CH ₃
232	H	H	NCH ₃	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
233	CH ₃	H	NCH ₃	4-Cl-3-F-Ph	H	CH ₂ C≡CH
234	H	H	NCH ₃	4-Cl-3-F-Ph	CH ₃	CH ₂ C≡CH
235	H	H	O		H	H
236	H	H	O		H	CH ₃
237	H	H	O		H	CH ₂ CH ₃
238	H	H	O		H	CH ₂ C≡CH
239	CH ₃	H	O		H	CH ₂ C≡CH
240	H	H	O		CH ₃	CH ₂ C≡CH
241	H	H	NH		H	H
242	H	H	NH		H	CH ₃
243	H	H	NH		H	CH ₂ CH ₃
244	H	H	NH		H	CH ₂ C≡CH
245	CH ₃	H	NH		H	CH ₂ C≡CH
246	H	H	NH		CH ₃	CH ₂ C≡CH
247	H	H	NCH ₃		H	H

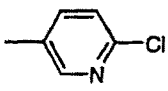
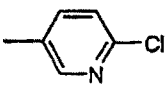
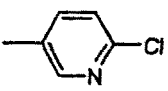
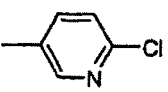
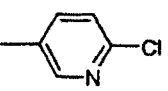
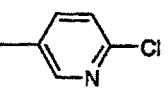
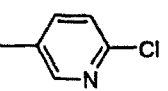
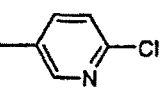
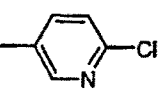
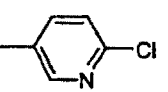
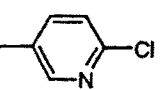
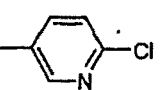
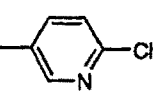
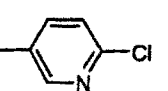
248	H	H	NCH ₃		H	CH ₃
249	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ CH ₃
250	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ C≡CH
251	CH ₃	H	NCH ₃		H	CH ₂ C≡CH
252	H	H	NCH ₃		CH ₃	CH ₂ C≡CH
253	H	H	O		H	H
254	H	H	O		H	CH ₃
255	H	H	O		H	CH ₂ CH ₃
256	H	H	O		H	CH ₂ C≡CH
257	CH ₃	H	O		H	CH ₂ C≡CH
258	H	H	O		CH ₃	CH ₂ C≡CH
259	H	H	NH		H	H
260	H	H	NH		H	CH ₃
261	H	H	NH		H	CH ₂ CH ₃
262	H	H	NH		H	CH ₂ C≡CH

ES 2 277 137 T3

253	CH ₃	H	NH		H	CH ₂ C≡CH
264	H	H	NH		CH ₃	CH ₂ C≡CH
265	H	H	NCH ₃		H	H
266	H	H	NCH ₃		H	CH ₃
267	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ CH ₃
268	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ C≡CH
269	CH ₃	H	NCH ₃		H	CH ₂ C≡CH
270	H	H	NCH ₃		CH ₃	CH ₂ C≡CH
271	H	H	O		H	H
272	H	H	O		H	CH ₃
273	H	H	O		H	CH ₂ CH ₃
274	H	H	O		H	CH ₂ C≡CH
275	CH ₃	H	O		H	CH ₂ C≡CH
276	H	H	O		CH ₃	CH ₂ C≡CH
277	H	H	NH		H	H

ES 2 277 137 T3

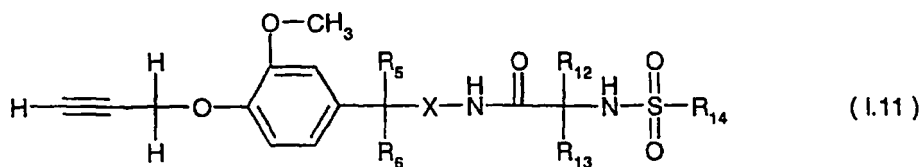
278	H	H	NH		H	CH ₃
279	H	H	NH		H	CH ₂ CH ₃
280	H	H	NH		H	CH ₂ C≡CH
281	CH ₃	H	NH		H	CH ₂ C≡CH
282	H	H	NH		CH ₃	CH ₂ C≡CH
283	H	H	NCH ₃		H	H
284	H	H	NCH ₃		H	CH ₃
285	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ CH ₃
286	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ C≡CH
287	CH ₃	H	NCH ₃		H	CH ₂ C≡CH
288	H	H	NCH ₃		CH ₃	CH ₂ C≡CH
289	H	H	O		H	H
290	H	H	O		H	CH ₃
291	H	H	O		H	CH ₂ CH ₃
292	H	H	O		H	CH ₂ C≡CH

293	CH ₃	H	O		H	CH ₂ C≡CH
294	H	H	O		CH ₃	CH ₂ C≡CH
295	H	H	NH		H	H
296	H	H	NH		H	CH ₃
297	H	H	NH		H	CH ₂ CH ₃
298	H	H	NH		H	CH ₂ C≡CH
299	CH ₃	H	NH		H	CH ₂ C≡CH
300	H	H	NH		CH ₃	CH ₂ C≡CH
301	H	H	NCH ₃		H	H
302	H	H	NCH ₃		H	CH ₃
303	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ CH ₃
304	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ C≡CH
305	CH ₃	H	NCH ₃		H	CH ₂ C≡CH
306	H	H	NCH ₃		CH ₃	CH ₂ C≡CH

ES 2 277 137 T3

TABLA 11

Compuestos representados por la fórmula I.11

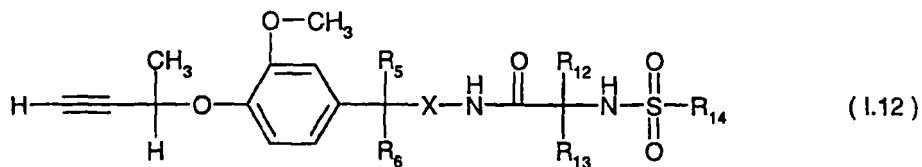


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

15

TABLA 12

Compuestos representados por la fórmula I.12

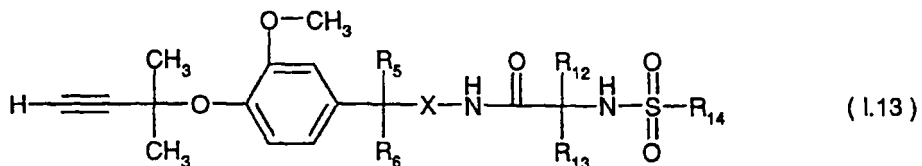


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

30

TABLA 13

Compuestos representados por la fórmula I.13

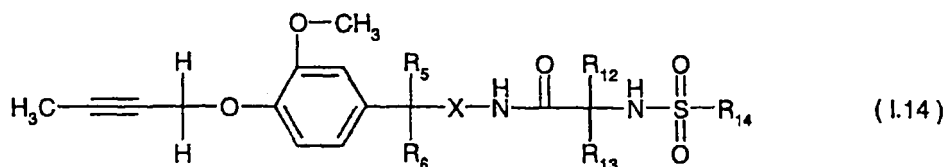


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

45

TABLA 14

Compuestos representados por la fórmula I.14



en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

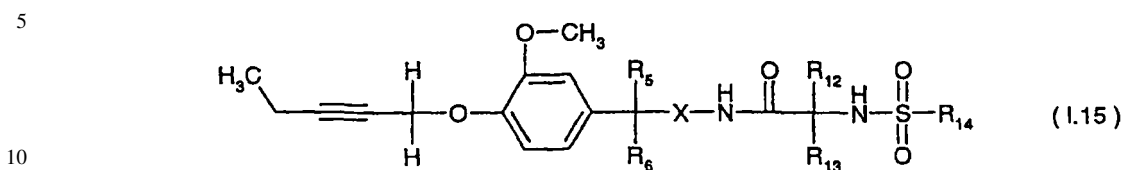
60

65

ES 2 277 137 T3

TABLA 15

Compuestos representados por la fórmula I.15

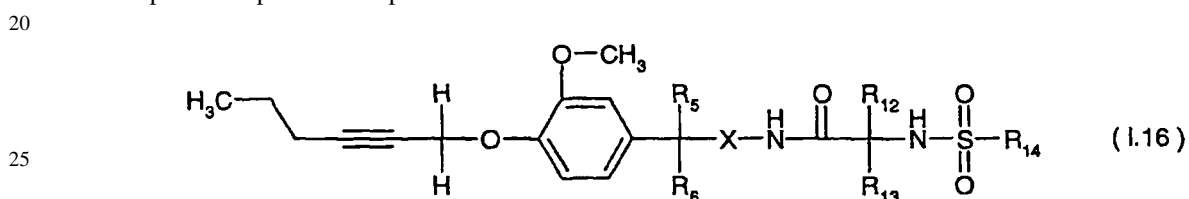


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

15

TABLA 16

Compuestos representados por la fórmula I.16

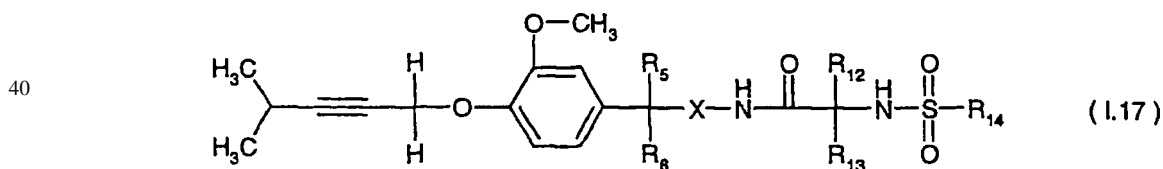


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

30

TABLA 17

Compuestos representados por la fórmula I.17

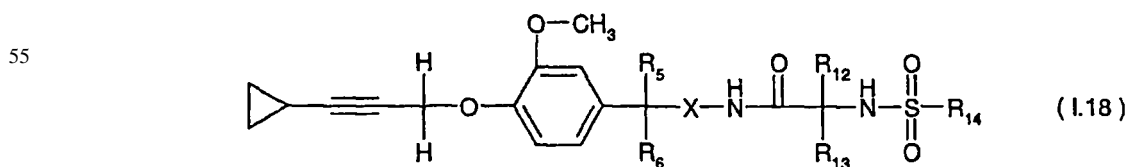


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

45

TABLA 18

Compuestos representados por la fórmula I.18



60

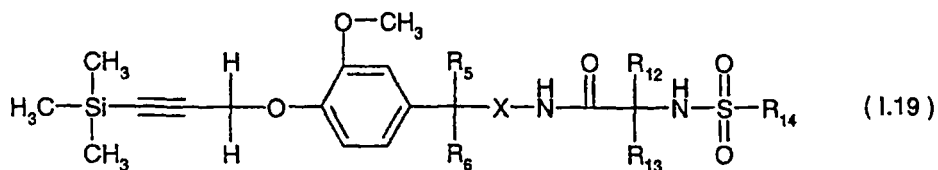
en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

65

ES 2 277 137 T3

TABLA 19

Compuestos representados por la fórmula I.19

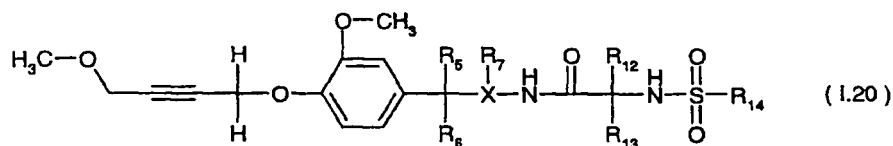


en la que la combinación de los grupos R_5 , R_6 , R_{12} , R_{13} , R_{14} y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

15

TABLA 20

Compuestos representados por la fórmula I.20

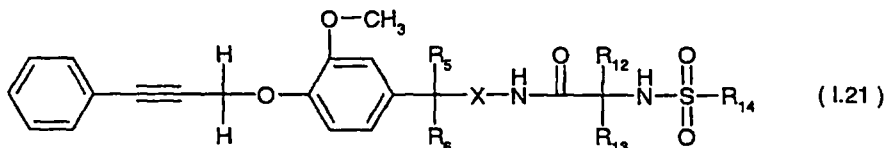


en la que la combinación de los grupos R_5 , R_6 , R_{12} , R_{13} , R_{14} y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

30

TABLA 21

Compuestos representados por la fórmula I.21

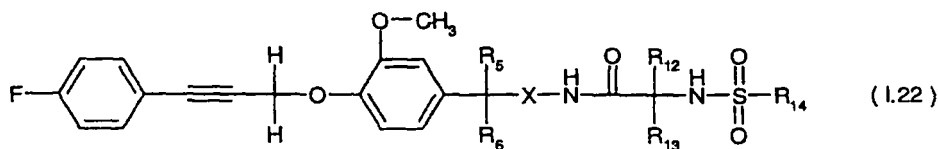


en la que la combinación de los grupos R_5 , R_6 , R_{12} , R_{13} , R_{14} y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

45

TABLA 22

Compuestos representados por la fórmula I.22



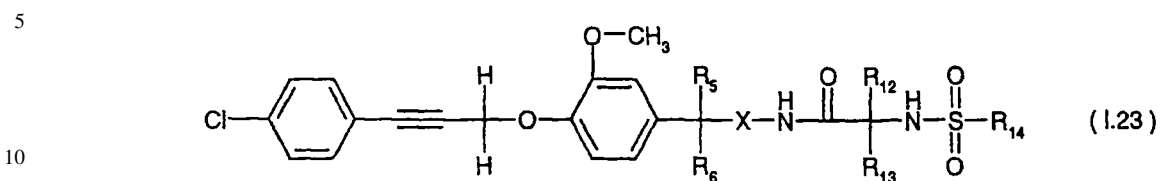
en la que la combinación de los grupos R_5 , R_6 , R_{12} , R_{13} , R_{14} y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

65

ES 2 277 137 T3

TABLA 23

Compuestos representados por la fórmula I.23

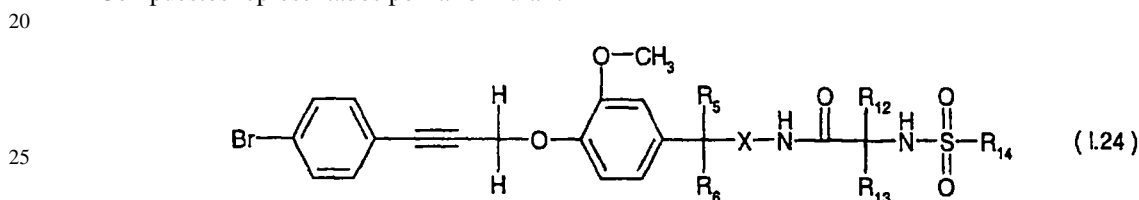


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

15

TABLA 24

Compuestos representados por la fórmula I.24

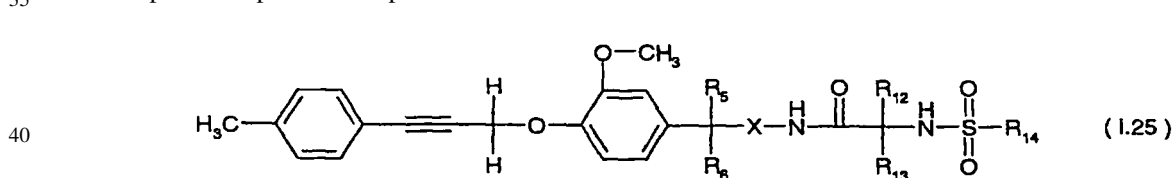


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

30

TABLA 25

Compuestos representados por la fórmula I.25

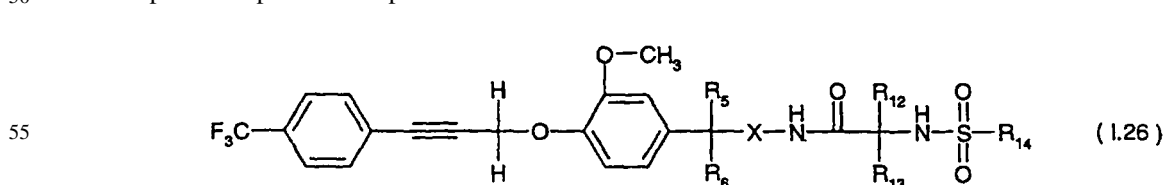


en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

45

TABLA 26

Compuestos representados por la fórmula I.26



en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

60

65

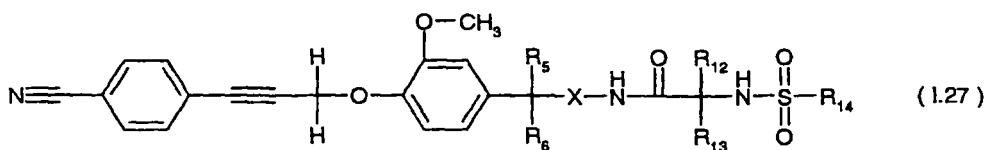
ES 2 277 137 T3

TABLA 27

Compuestos representados por la fórmula I.27

5

10



en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

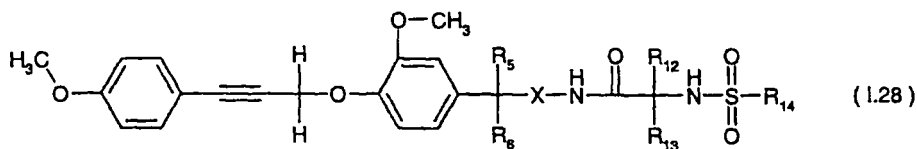
15

TABLA 28

Compuestos representados por la fórmula I.28

20

25



en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

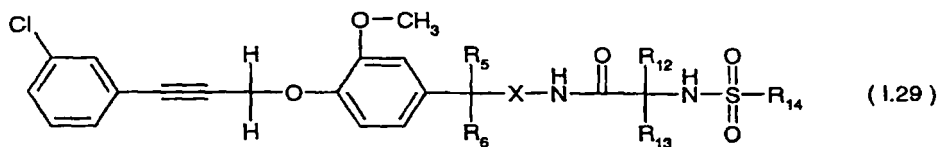
30

TABLA 29

Compuestos representados por la fórmula I.29

35

40



en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

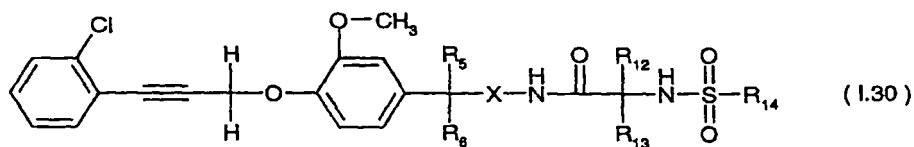
45

TABLA 30

Compuestos representados por la fórmula I.30

50

55



en la que la combinación de los grupos R₅, R₆, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y X corresponde cada una a una fila en la tabla B.

60

65

ES 2 277 137 T3

TABLA B

(Ph representa fenilo)

No.	R ₅	R ₆	X	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄
001	H	H	O	CH ₃	H	CH ₃
002	H	H	O	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
003	H	H	O	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
004	CH ₃	H	O	CH ₃	H	CH ₃
005	CH ₃	H	O	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
006	CH ₃	H	O	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
007	H	H	NH	CH ₃	H	CH ₃
008	H	H	NH	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
009	H	H	NH	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
010	CH ₃	H	NH	CH ₃	H	CH ₃
011	CH ₃	H	NH	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
012	CH ₃	H	NH	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
013	H	H	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃
014	H	H	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
015	H	H	NCH ₃	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
016	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃
017	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
018	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
019	H	H	O	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
020	H	H	O	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
021	H	H	O	CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
022	CH ₃	H	O	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
023	CH ₃	H	O	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
024	CH ₃	H	O	CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
025	H	H	NH	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
026	H	H	NH	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
027	H	H	NH	CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
028	CH ₃	H	NH	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
029	CH ₃	H	NH	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
030	CH ₃	H	NH	CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
031	H	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
032	H	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
033	H	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
034	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
035	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
036	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
037	H	H	O	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
038	H	H	O	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
039	H	H	O	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂

ES 2 277 137 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

040	CH ₃	H	O	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
041	CH ₃	H	O	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
042	CH ₃	H	O	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
043	H	H	NH	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
044	H	H	NH	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
045	H	H	NH	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
046	CH ₃	H	NH	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
047	CH ₃	H	NH	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
048	CH ₃	H	NH	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
049	H	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
050	H	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
051	H	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
052	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
053	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
054	CH ₃	H	NCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
055	H	H	O	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
056	H	H	O	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH ₃
057	H	H	O	CH(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂
058	CH ₃	H	O	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
059	CH ₃	H	O	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH ₃
060	CH ₃	H	O	CH(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂
061	H	H	NH	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
062	H	H	NH	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH ₃
063	H	H	NH	CH(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂
064	CH ₃	H	NH	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
065	CH ₃	H	NH	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH ₃
066	CH ₃	H	NH	CH(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂
067	H	H	NCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
068	H	H	NCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH ₃
069	H	H	NCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂
070	CH ₃	H	NCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
071	CH ₃	H	NCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH ₃
072	CH ₃	H	NCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂
073	H	H	O	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₃
074	H	H	O	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₂ CH ₃
075	H	H	O	C ₃ H ₅ -cycl	H	N(CH ₃) ₂
076	CH ₃	H	O	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₃
077	CH ₃	H	O	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₂ CH ₃
078	CH ₃	H	O	C ₃ H ₅ -cycl	H	N(CH ₃) ₂
079	H	H	NH	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₃
080	H	H	NH	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₂ CH ₃
081	H	H	NH	C ₃ H ₅ -cycl	H	N(CH ₃) ₂
082	CH ₃	H	NH	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₃

ES 2 277 137 T3

	083	CH ₃	H	NH	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₂ CH ₃
	084	CH ₃	H	NH	C ₃ H ₅ -cycl	H	N(CH ₃) ₂
5	085	H	H	NCH ₃	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₃
	086	H	H	NCH ₃	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₂ CH ₃
	087	H	H	NCH ₃	C ₃ H ₅ -cycl	H	N(CH ₃) ₂
10	088	CH ₃	H	NCH ₃	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₃
	089	CH ₃	H	NCH ₃	C ₃ H ₅ -cycl	H	CH ₂ CH ₃
	090	CH ₃	H	NCH ₃	C ₃ H ₅ -cycl	H	N(CH ₃) ₂
15	091	H	H	O	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₃
	092	H	H	O	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₂ CH ₃
	093	H	H	O	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	N(CH ₃) ₂
20	094	CH ₃	H	O	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₃
	095	CH ₃	H	O	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₂ CH ₃
	096	CH ₃	H	O	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	N(CH ₃) ₂
25	097	H	H	NH	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₃
	098	H	H	NH	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₂ CH ₃
	099	H	H	NH	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	N(CH ₃) ₂
30	100	CH ₃	H	NH	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₃
	101	CH ₃	H	NH	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₂ CH ₃
	102	CH ₃	H	NH	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	N(CH ₃) ₂
35	103	H	H	NCH ₃	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₃
	104	H	H	NCH ₃	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₂ CH ₃
	105	H	H	NCH ₃	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	N(CH ₃) ₂
40	106	CH ₃	H	NCH ₃	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₃
	107	CH ₃	H	NCH ₃	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	CH ₂ CH ₃
	108	CH ₃	H	NCH ₃	CHCH ₃ (CH ₂ CH ₃)	H	N(CH ₃) ₂
45	109	H	H	O	Ph	H	CH ₃
	110	H	H	O	Ph	H	CH ₂ CH ₃
	111	H	H	O	Ph	H	N(CH ₃) ₂
50	112	CH ₃	H	O	Ph	H	CH ₃
	113	CH ₃	H	O	Ph	H	CH ₂ CH ₃
	114	CH ₃	H	O	Ph	H	N(CH ₃) ₂
55	115	H	H	NH	Ph	H	CH ₃
	116	H	H	NH	Ph	H	CH ₂ CH ₃
	117	H	H	NH	Ph	H	N(CH ₃) ₂
60	118	CH ₃	H	NH	Ph	H	CH ₃
	119	CH ₃	H	NH	Ph	H	CH ₂ CH ₃
	120	CH ₃	H	NH	Ph	H	N(CH ₃) ₂
65	121	H	H	NCH ₃	Ph	H	CH ₃
	122	H	H	NCH ₃	Ph	H	CH ₂ CH ₃
	123	H	H	NCH ₃	Ph	H	N(CH ₃) ₂
	124	CH ₃	H	NCH ₃	Ph	H	CH ₃

ES 2 277 137 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

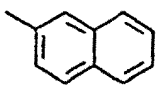
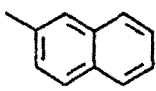
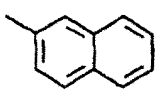
55

60

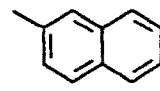
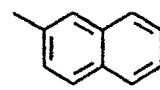
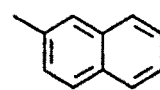
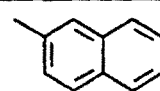
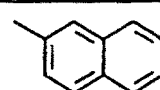
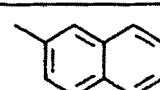
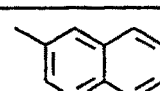
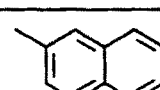
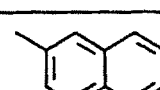
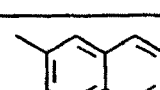
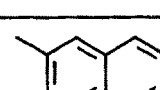
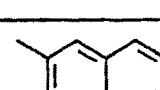
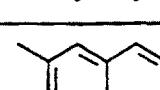
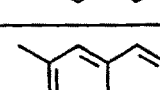
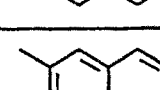
65

125	CH ₃	H	NCH ₃	Ph	H	CH ₂ CH ₃
126	CH ₃	H	NCH ₃	Ph	H	N(CH ₃) ₂
127	H	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
128	H	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
129	H	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
130	CH ₃	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
131	CH ₃	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
132	CH ₃	H	O	4-CH ₃ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
133	H	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
134	H	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
135	H	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
136	CH ₃	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
137	CH ₃	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
138	CH ₃	H	NH	4-CH ₃ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
139	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
140	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
141	H	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
142	CH ₃	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₃
143	CH ₃	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
144	CH ₃	H	NCH ₃	4-CH ₃ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
145	H	H	O	4-Br-Ph	H	CH ₃
146	H	H	O	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
147	H	H	O	4-Br-Ph	H	N(CH ₃) ₂
148	CH ₃	H	O	4-Br-Ph	H	CH ₃
149	CH ₃	H	O	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
150	CH ₃	H	O	4-Br-Ph	H	N(CH ₃) ₂
151	H	H	NH	4-Br-Ph	H	CH ₃
152	H	H	NH	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
153	H	H	NH	4-Br-Ph	H	N(CH ₃) ₂
154	CH ₃	H	NH	4-Br-Ph	H	CH ₃
155	CH ₃	H	NH	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
156	CH ₃	H	NH	4-Br-Ph	H	N(CH ₃) ₂
157	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	CH ₃
158	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
159	H	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	N(CH ₃) ₂
160	CH ₃	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	CH ₃
161	CH ₃	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	CH ₂ CH ₃
162	CH ₃	H	NCH ₃	4-Br-Ph	H	N(CH ₃) ₂
163	H	H	O	4-Cl-Ph	H	CH ₃
164	H	H	O	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
165	H	H	O	4-Cl-Ph	H	N(CH ₃) ₂
166	CH ₃	H	O	4-Cl-Ph	H	CH ₃

ES 2 277 137 T3

167	CH ₃	H	O	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
168	CH ₃	H	O	4-Cl-Ph	H	N(CH ₃) ₂
169	H	H	NH	4-Cl-Ph	H	CH ₃
170	H	H	NH	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
171	H	H	NH	4-Cl-Ph	H	N(CH ₃) ₂
172	CH ₃	H	NH	4-Cl-Ph	H	CH ₃
173	CH ₃	H	NH	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
174	CH ₃	H	NH	4-Cl-Ph	H	N(CH ₃) ₂
175	H	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	CH ₃
176	H	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
177	H	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	N(CH ₃) ₂
178	CH ₃	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	CH ₃
179	CH ₃	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	CH ₂ CH ₃
180	CH ₃	H	NCH ₃	4-Cl-Ph	H	N(CH ₃) ₂
181	H	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
182	H	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
183	H	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
184	CH ₃	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
185	CH ₃	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
186	CH ₃	H	O	3,4-Cl ₂ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
187	H	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
188	H	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
189	H	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
190	CH ₃	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
191	CH ₃	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
192	CH ₃	H	NH	3,4-Cl ₂ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
193	H	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
194	H	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
195	H	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
196	CH ₃	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₃
197	CH ₃	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	CH ₂ CH ₃
198	CH ₃	H	NCH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph	H	N(CH ₃) ₂
199	H	H	O		H	CH ₃
200	H	H	O		H	CH ₂ CH ₃
201	H	H	O		H	N(CH ₃) ₂

ES 2 277 137 T3

5	202	CH ₃	H	O		H	CH ₃
	203	CH ₃	H	O		H	CH ₂ CH ₃
10	204	CH ₃	H	O		H	N(CH ₃) ₂
15	205	H	H	NH		H	CH ₃
20	206	H	H	NH		H	CH ₂ CH ₃
25	207	H	H	NH		H	N(CH ₃) ₂
30	208	CH ₃	H	NH		H	CH ₃
35	209	CH ₃	H	NH		H	CH ₂ CH ₃
40	210	CH ₃	H	NH		H	N(CH ₃) ₂
45	211	H	H	NCH ₃		H	CH ₃
50	212	H	H	NCH ₃		H	CH ₂ CH ₃
55	213	H	H	NCH ₃		H	N(CH ₃) ₂
60	214	CH ₃	H	NCH ₃		H	CH ₃
65	215	CH ₃	H	NCH ₃		H	CH ₂ CH ₃
	216	CH ₃	H	NCH ₃		H	N(CH ₃) ₂

ES 2 277 137 T3

Las formulaciones pueden ser preparadas análogamente a los métodos descritos, por ejemplo, en el documento WO 95/30651, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva en su totalidad para todos los fines útiles.

5 Ejemplos biológicos

D-1: Acción contra *Plasmopora viticola* (mildiu) en viñas

10 Semillas de uvas de 5 semanas de antigüedad variedad Gutedel son tratadas con el compuesto del ensayo formulado en una cámara de pulverización. Un día después de la aplicación, las plantas de las uvas son inoculadas pulverizando una suspensión de esporangios (4×10^4 esporangios/ml) en el lado inferior de las hijas de las plantas del ensayo. Después de un período de incubación de 6 días a $+21^\circ\text{C}$ y 95% de humedad relativa en un invernadero, se valora la incidencia de la enfermedad.

15 Los compuestos de las Tablas 1 a 30 exhiben una buena acción fungicida contra *Plasmopora viticola* en viñas. Los compuestos 1.004, 1.040, 5.004, 5.037, 5.040, 5.091, 23.055 y 23.056 a 100 ppm inhiben la infestación fúngica en este ensayo hasta al menos 80%, mientras que bajo las mismas condiciones, las plantas testigos sin tratar son infestadas por los hongos fitopatógenos hasta más de 80%.

20 D-2: Acción contra *Phytophthora* (fitoftora) en plantas de tomate

Plantas de tomate de 3 semanas de antigüedad variedad Roter Gnom son tratadas con el compuesto del ensayo formulado en una cámara de pulverización. Dos días después de la aplicación las plantas son inoculadas pulverizando una suspensión de esporangios (2×10^4 esporangios/ml) sobre las plantas del ensayo. Después de un período de incubación de 4 días a $+18^\circ\text{C}$ y 95% de humedad relativa en una cámara de crecimiento, se valora la incidencia de la enfermedad. Los compuestos de las Tablas 1 a 30 exhiben un efecto de larga duración contra una infestación por hongos. Los compuestos 1.004, 1.040, 1.055, 1.091, 5.004, 5.037, 5.040, 5.055, 5.091, 5.163, 23.055, 23.056 y 23.057 inhiben la infestación fúngica en este ensayo hasta al menos 80%, mientras que bajo las mismas condiciones, las plantas testigos sin tratar son infestadas por los hongos fitopatógenos hasta más de 80%.

30 D-3: Acción contra *Phytophthora* (fitoftora) sobre plantas de patata

Plantas de patata de 5 semanas de antigüedad de la variedad Bintje son tratadas con el compuesto del ensayo formulado en una cámara de pulverización. Dos días después de la aplicación, las plantas son inoculadas pulverizando una suspensión de esporangios (14×10^4 esporangios/ml) sobre las plantas del ensayo. Después de un período de incubación de 4 días a $+18^\circ$ y 95% de humedad relativa en una cámara de crecimiento, se valora la incidencia de la enfermedad. La infestación fúngica es eficazmente reprimida con los compuestos de las Tablas 1 a 30. Los compuestos 1.004, 1.040, 1.055, 1.091, 5.004, 5.037, 5.040, 5.055, 5.091, 5.163, 23.055, 23.056 y 23.057 inhiben la infestación fúngica en este ensayo hasta al menos 80%, mientras que bajo las mismas condiciones, las plantas testigos sin tratar son infestadas por los hongos fitopatógenos hasta más de 80%.

45

50

55

60

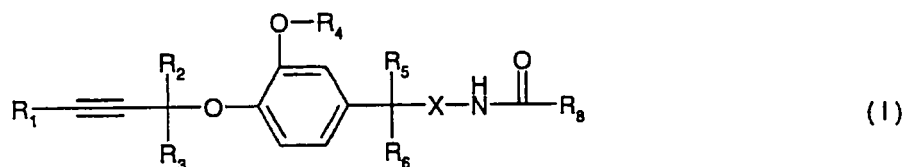
65

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I

5

10



incluidos sus isómeros ópticos y las mezclas de estos isómeros, en la cual:

15

R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o naftilo; en que el fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, halógeno, ciano y nitro;

20

R₂, R₃, R₅, R₆ y R₇ son cada uno, independientemente unos de otros, hidrógeno o alquilo C₁-C₆;

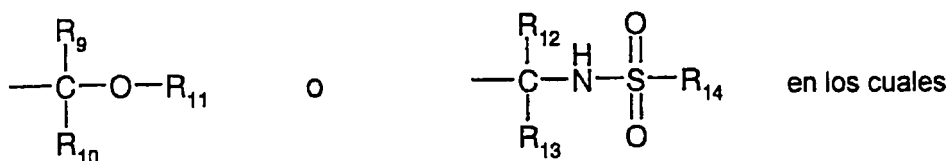
R₄ es alquilo C₁-C₆; o

25

X es O o N-R₇; y

R₈ es un grupo

30



35

R₉ es fenilo, naftilo, 1,3-bifenilo o 1,4-bifenilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, halógeno, ciano, nitro y alcoxi C₁-C₈-carbonilo;

40

R₁₀ y R₁₁ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈ o alquino C₂-C₈;

45

R₁₂ es alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o naftilo; en que los fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, arilo, halógeno, ciano y nitro;

50

R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alqueno C₃-C₈ o alquino C₃-C₈; y

R₁₄ es alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquilamino C₁-C₈ o dialquilamino C₁-C₈.

55

2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que R₁₀ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈, X es oxígeno, R₈ es -C(R₉R₁₀)-OR₁₁ y R₁₁ es hidrógeno o alquino C₃-C₈.

3. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que X es oxígeno, R₈ es -C(R₁₂R₁₃)NH-SO₂-R₁₄ y R₁₂ es alquilo C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈ ramificado.

60

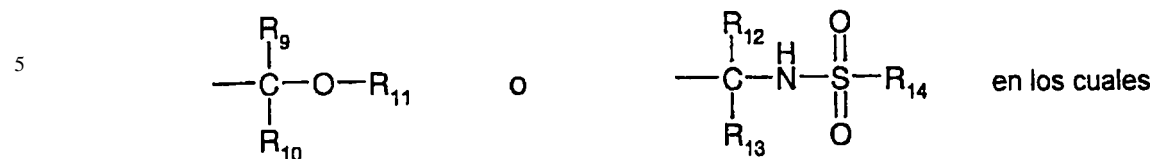
4. Un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual

R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o naftilo; en que fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, halógeno, ciano y nitro;

65

R₄ es alquilo C₁-C₆; o

R₈ es un grupo



10 R₉ es fenilo, naftilo, 1,3-bifenilo o 1,4-bifenilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, halógeno, ciano, nitro y alcoxi C₁-C₈-carbonilo;

15 R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o alquinilo C₃-C₈; y

R₁₄ es alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquilamino C₁-C₈ o dialquilamino C₁-C₈.

20 5. Un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈; y R₂, R₃, R₅ y R₆ son hidrógeno; y R₄ es alquilo C₁-C₆; y R₉ es fenilo, naftilo, 1,3-bifenilo o 1,4-bifenilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, halógeno, ciano, nitro y alcoxi C₁-C₈-carbonilo; y R₁₀ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o alquinilo C₂-C₈; y R₁₂ es alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₆, alquenilo C₃-C₈, alquinilo C₃-C₈; fenilo o bencilo, en que el fenilo y bencilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonilo C₁-C₈, halógeno, ciano, nitro y alcoxi C₁-C₈-carbonilo; y R₁₃ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y R₁₄ es alquilo C₁-C₆; monoalquilamino C₁-C₆ o dialquilamino C₁-C₆.

35 6. Un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆; y R₂, R₃, R₅ y R₆ son hidrógeno; y R₄ es metilo o etilo; y R₉ es fenilo o naftilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, haloalquiltio C₁-C₆, halógeno, ciano, nitro y alcoxi C₁-C₆-carbonilo; y R₁₀ y R₁₃ son cada uno hidrógeno; y R₁₁ es hidrógeno o alquinilo C₂-C₆; y R₁₂ es alquilo C₂-C₆ o cicloalquilo C₃-C₆; y R₁₄ es alquilo C₁-C₆ o dialquilamino C₁-C₆.

40 7. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, seleccionado entre el grupo que comprende

2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-fenil-acetamida,

N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-fenil-2-prop-2-iniloxi-acetamida,

45 2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-fenil-acetamida,

N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-fenil-2-prop-2-iniloxi-acetamida,

2-(4-cloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,

50 2-(4-cloro-fenil)-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,

2-(4-cloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,

55 2-(4-cloro-fenil)-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,

2-(4-bromo-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,

2-(4-bromo-fenil)-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,

60 2-(4-bromo-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,

2-(4-bromo-fenil)-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,

65 2-(3,4-dicloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,

2-(3,4-dicloro-fenil)-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,

ES 2 277 137 T3

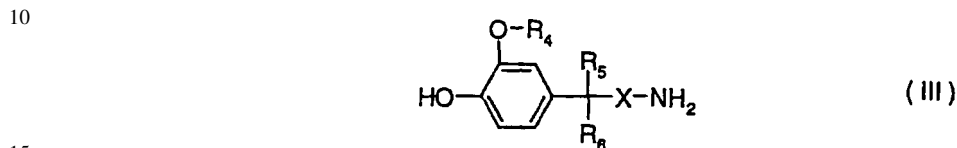
- 2-(3,4-dicloro-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
2-(3,4-dicloro-fenil)-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-2-prop-2-iniloxi-acetamida,
5 (S)-2-metilsulfonilamino-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-3-metil-butiramida,
(S)-2-metilsulfonilamino-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-3-metil-butiramida,
(S)-N-{4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-benciloxi}-2-metilsulfonilamino-3-metil-butiramida,
10 (S)-2-etilsulfonilamino-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-3-metil-butiramida,
(S)-N-{4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-benciloxi}-2-N,N'-dimetilamino-sulfonilamino-3-metil-butiramida,
15 2-(4-etil-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
2-(4-etil-fenil)-2-hidroxi-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-acetamida,
20 (S)-2-etilsulfonilamino-N-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-benciloxi)-3-metil-butiramida,
(S)-N-{4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-benciloxi}-2-metanosulfonilamino-3-metil-butiramida,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-fenil-acético,
25 N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido fenil-prop-2-iniloxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido hidroxi-fenil-acético,
30 N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido fenil-prop-2-iniloxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-cloro-fenil)-hidroxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
35 N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-cloro-fenil)-hidroxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
40 N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-bromo-fenil)-hidroxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-bromo-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-bromo-fenil)-hidroxi-acético,
45 N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (4-bromo-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (3,4-dicloro-fenil)-hidroxi-acético,
50 N-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (3,4-dicloro-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (3,4-dicloro-fenil)-hidroxi-acético,
N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazida de ácido (3,4-dicloro-fenil)-prop-2-iniloxi-acético,
55 N-((S)-1-[N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazinocarbonil]-2-metil-propil)-metilsulfonamida,
N-((S)-1-[N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazinocarbonil]-2-metil-propil)-metilsulfonamida,
60 N-[(S)-1-(N'-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-bencil)-hidrazinocarbonil)-2-metil-propil]-metilsulfonamida,
N-((S)-1-[N'-(3-metoxi-4-prop-2-iniloxi-bencil)-hidrazinocarbonil]-2-metil-propil)-etilsulfonamida,
65 N-((S)-1-[N'-(3-metoxi-4-pent-2-iniloxi-bencil)-hidrazinocarbonil]-2-metil-propil)-etilsulfonamida, y
N-[(S)-1-(N'-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-bencil)-hidrazinocarbonil)-2-metil-propil]-etilsulfonamida.

8. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, que comprende

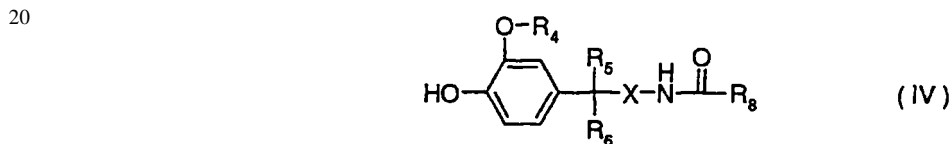
a) hacer reaccionar un ácido de fórmula II o un derivado carboxi-activado de un ácido de fórmula II



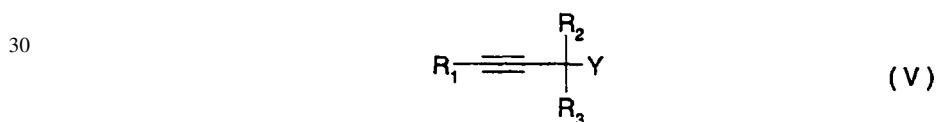
en la que R_8 es como se definió para la fórmula I, con una amina de fórmula III



15 en la que R_4 , R_5 , R_6 y X son como se definieron para la fórmula I, y hacer reaccionar el fenol intermedio de fórmula IV

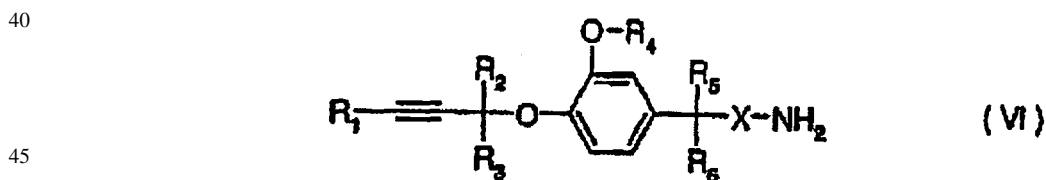


25 en la que R_4 , R_5 , R_6 , R_8 y X son como se definieron para la fórmula I, con un compuesto de fórmula V



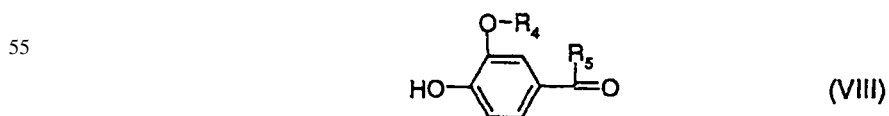
35 en la que R_1 , R_2 y R_3 son como se definieron para la fórmula I y en la que Y es un grupo lábil; o

b) hacer reaccionar un compuesto de fórmula VI

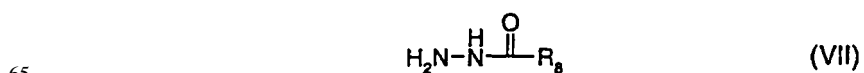


45 en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y X son como se definieron para la fórmula I, con un ácido de fórmula II o un derivado carboxi-activado de un ácido de fórmula II; o

50 c) hacer reaccionar un compuesto de fórmula VIII



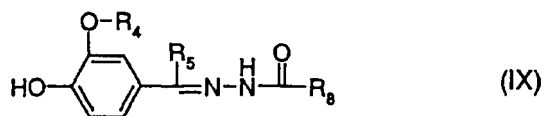
60 en la que R_4 y R_5 son como se definieron para la fórmula I, con una hidrazida de ácido de fórmula VII



ES 2 277 137 T3

en la que R_8 es como se definió para la fórmula I, e hidratar la acilhidrazona intermedia de fórmula IX

5

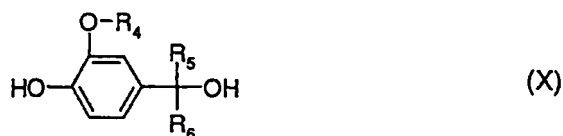


10

produciendo un compuesto de fórmula IVa, en la que R_4 , R_5 y R_8 son como se definieron para la fórmula I, o

d) hacer reaccionar un fenol de fórmula X

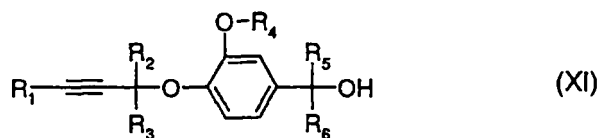
15



20

en la que R_4 , R_5 y R_6 son como se definieron para la fórmula I, con un compuesto de fórmula V como se definió anteriormente, y transformar el alcohol intermedio de fórmula XI

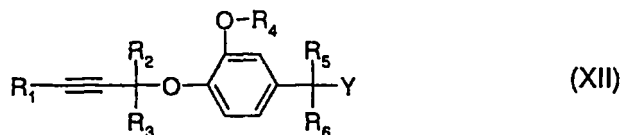
25



30

en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son como se definieron para la fórmula I, en un compuesto de fórmula XII,

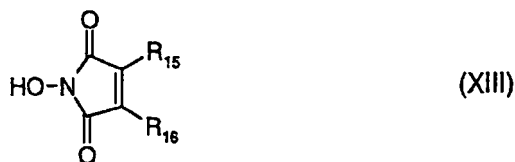
35



40

en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son como se definieron para la fórmula I y en la que Y es un grupo lábil como un haluro, tal como cloruro o bromuro, o un éster sulfónico como un tosilato, mesilato o triflato, y hacer reaccionar el compuesto de fórmula XII con un compuesto de fórmula XIII

45

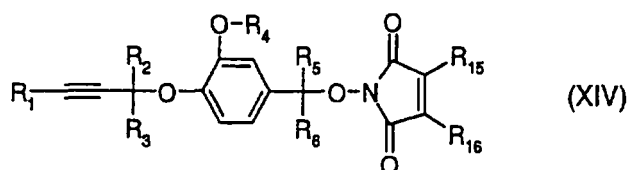


50

55

en la que R_{15} y R_{16} son hidrógeno, halógeno, metilo o parte de un anillo de benceno derivado, para producir una N-acoxiimida de fórmula XIV

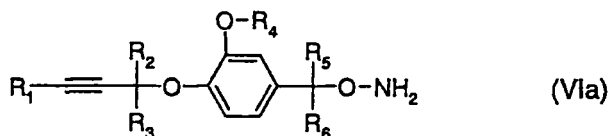
60



65

ES 2 277 137 T3

en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son como se definieron para la fórmula I y R_{15} y R_{16} son como se definieron para la fórmula XIII, y hacer reaccionar la N-alcoxiimida de fórmula XIV con un derivado de amina, como metilamina o butilamina o un derivado de hidrazina, como hidrazina, hidrato de hidrazina o metilhidrazina para producir un compuesto de fórmula VIa



en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son como se definieron para la fórmula I.

15 9. Una composición para reprimir y proteger contra microorganismos fitopatógenos, que comprende un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 como ingrediente activo, junto con un vehículo adecuado.

20 10. El uso de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una composición según la reivindicación 9, para proteger plantas contra una infestación por microorganismos fitopatógenos.

25 11. Un método para reprimir y prevenir una infestación de plantas de cultivo por microorganismos fitopatógenos, que comprende la aplicación de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o de una composición según la reivindicación 9 como ingrediente activo a la planta, a partes de plantas o al lugar de las mismas.

30 12. Un método según la reivindicación 11, en el que los microorganismos fitopatógenos son organismos fúngicos.

35

40

45

50

55

60

65