



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 556**

51 Int. Cl.:
C07H 15/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04804487 .9**

96 Fecha de presentación : **22.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1701967**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **Compuestos sintéticos útiles como agentes de nodulación de plantas leguminosas y sus procedimientos de preparación.**

30 Prioridad: **30.12.2003 FR 03 15543**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.09.2011

73 Titular/es: **BAYER S.A.S.**
16 rue Jean-Marie Leclair
69009 Lyon, FR
Institut National de la Recherche Agronomique
(INRA) y
Centre National de la Recherche Scientifique
(CNRS)

72 Inventor/es: **Beau, Jean-Marie;**
Denarie, Jean;
Greiner, Alfred;
Grenouillat, Nathalie;
Maillet, Fabienne y
Vauzeilles, Boris

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

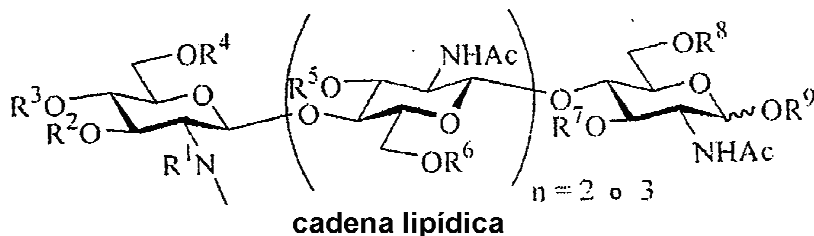
DESCRIPCION

Compuestos sintéticos útiles como agentes de nodulación de plantas leguminosas y sus procedimientos de preparación

La presente invención se refiere a compuestos sintéticos que son activos sobre plantas, especialmente como factores de nodulación de legumbres, y también como estimuladores del crecimiento vegetal, y a métodos para preparar tales compuestos.

Se sabe que el proceso de fijación de nitrógeno por las legumbres está basado en la simbiosis entre estas plantas y bacterias del suelo, los Rizobios. La simbiosis Rizobio-legumbre produce cada año, por medio de los nódulos radiculares, más amonio que toda la industria de fertilizantes nitrogenados. Esta simbiosis juega de este modo un papel agronómico considerable. Las legumbres son muy ricas en proteínas y producen alrededor de un tercio de las proteínas vegetales consumidas mundialmente, en virtud de legumbres tales como la soja, el guisante, el haba forrajera, el cacahuete, la judía y el altramuze, y plantas forrajeras tales como la alfalfa y el trébol.

La formación de nódulos que fijan nitrógeno comienza con un intercambio de señales moleculares, flavonoides secretados por la planta y factores de nodulación (factores Nod) sintetizados por la bacteria. Estos factores consisten en un fragmento oligosacárido y una cadena lipídica anclada a este esqueleto en el extremo no reductor. Tienen atributos estructurales (sustituciones en los azúcares en los dos extremos y variabilidad de la cadena) que los hacen específicos de la asociación legumbre-bacteria.



Estos lipoquito-oligosacáridos (LCO) se pueden aislar directamente a partir de un cultivo concreto de rizobio, sintetizar químicamente, u obtener quimioenzimáticamente. A través del último método, el esqueleto oligosacárido se puede formar cultivando las cepas bacterianas de *Escherichia coli* recombinante en un fermentador, y la cadena lipídica se puede anclar químicamente a continuación.

El tratamiento de las semillas de legumbres, por ejemplo soja, con factores Nod a concentraciones muy bajas, puede dar como resultado un gran aumento del número de nódulos radiculares que fijan nitrógeno y un aumento significativo de los rendimientos, en condiciones agronómicas. Por tanto resulta evidente que, en el futuro, los compuestos de tipo factor Nod se producirán industrialmente para uso agronómico a gran escala. No obstante, la preparación y acondicionamiento industrial de factores Nod naturales presenta dos tipos de desventaja: (1) los factores Nod naturales son difíciles de someter a ensayo a través de métodos sencillos tales como los métodos espectrométricos; (2) son inestables en presencia de plantas o en suelos, en particular debido a que tienen un enlace -CO-NH- que puede ser roto por enzimas vegetales o microbianas presentes en la rizosfera.

Uno de los aspectos de la presente invención es la proposición de un procedimiento para preparar compuestos de tipo factor Nod, constituyendo algunos de estos compuestos otro aspecto de la invención. Específicamente, ciertos compuestos biológicamente activos muestran una fuerte absorción en el intervalo ultravioleta, que los hace fáciles de analizar durante su preparación industrial y les permite ser detectados y analizados fácilmente en el producto deseado para su mercadotecnia, y permite someter a ensayo su estabilidad y almacenamiento en tales productos. Además, algunos de estos compuestos sintetizados muestran una estabilidad superior a la de los factores Nod naturales.

Los compuestos descritos se pueden utilizar para tratar plantas o partes de plantas. El término "plantas" significa plantas silvestres y también plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo futuras). Las plantas de cultivo pueden obtenerse de métodos de selección de variedades convencionales, a partir de métodos de ingeniería genética, o a partir de una combinación de estos dos métodos. El término "partes de plantas" significa todos los órganos o partes de plantas aéreos o subterráneos, tales como semilla de planta con flor, raíz, tubérculo, rizoma, germen, tallo, hoja y flor. También están incluidos en la categoría de partes de plantas los productos de cosecha y también el material vegetativo o germinativo reproductivo, tal como rizoma, tubérculo, semilla, capullo o injerto.

Los compuestos descritos se pueden utilizar para tratar plantas o partes de plantas directamente o a través de la acción de su entorno o de su medio de cultivo o medio de almacenamiento. Los métodos de tratamiento usuales son, por ejemplo, inmersión, vaporización, evaporación, rociado, diseminación y aplicación, y para el material reproductivo, en particular para las semillas, recubrimiento sencillo o multicapa.

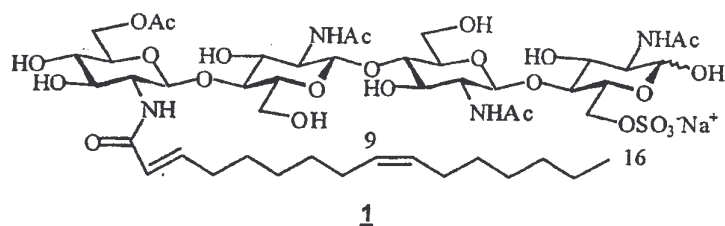
En el caso del tratamiento del material reproductivo, especialmente semillas, los compuestos descritos se

pueden aplicar solos o combinados con otras moléculas activas tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, reguladores del crecimiento y herbicidas. Los compuestos descritos y sus combinaciones con moléculas activas pertenecientes a las familias anteriormente mencionadas se pueden aplicar directamente o utilizando una formulación adecuada. Esta formulación se puede diluir o se pueden añadir a esto agentes formadores de película antes de su uso. El uso puede tener lugar en cualquiera de las etapas de manipulación de las semillas entre la siega y la siembra, incluyendo durante la autosiembra. Las formulaciones y procedimientos adecuados para el tratamiento de las semillas son conocidos por los expertos en la técnica y se describen, entre otros, en los siguientes documentos: Patente de los Estados Unidos Núm. 4.272.417 A, Patente de los Estados Unidos Núm. 4.245.432 A, Patente de los Estados Unidos Núm. 4.808.430 A, Patente de los Estados Unidos Núm. 5.876.739 A, documento US 2003/0176428 A1, documento WO 2002/080675 A1, documento WO 2002/028186 A2.

Los oligosacáridos relacionados con el factor de nodulación de bacterias *Rhizobium* han sido descritos por Rolina I. et al. (Tetrahedron: Asymmetry Vol 8, págs 1207-1224, 1997 y Tetrahedron Vol 52, Núm. 32, págs. 10771-10784, 1996) y Cárdenas et al. (Plant Molecular Biology 29, págs. 453-464, 1995).

Las formulaciones utilizadas usualmente pueden ser soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, polvos para pulverizaciones, pastas, pastas solubles, geles, gránulos, suspo-emulsiones concentradas, materiales impregnados naturales o sintéticos, y también microencapsulación utilizando polímeros. Estas formulaciones se preparan comúnmente, por ejemplo, mezclando los compuestos descritos y/o sus combinaciones con otras moléculas activas con coadyuvantes de formulación sólidos o líquidos, utilizando, cuando sea apropiado, tensioactivos emulsionantes y/o dispersantes y/o espumantes. También pueden contener colorantes como pigmentos minerales.

El factor Nod diana es especialmente el factor asociado con la alfalfa (1) como se ha descrito antes. Entre todas las legumbres existentes, la alfalfa y la arveja se han sometido a numerosos estudios. En virtud de diversos ensayos de actividad realizados con algunos análogos del factor Nod, ha sido posible establecer una relación entre la estructura del LCO y la respuesta de la planta. El factor de nodulación aislado que es muy activo en la alfalfa es un tetrámero sulfatado en la posición 6 del azúcar reductor, acetilado en la posición 6 del azúcar localizado en el extremo no reductor y acilado con una cadena de 16 carbonos que contiene dos insaturaciones (C16:2Δ2E,9Z) (1)



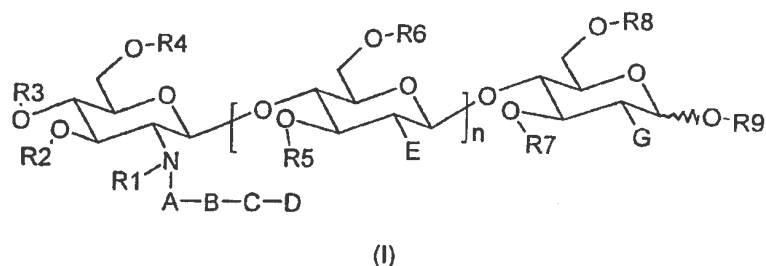
Se ha demostrado que la ausencia de acetato, la adición de una unidad de glucosamina, o la pérdida de una de las dos insaturaciones producen solo una reducción moderada de la actividad. Un ensayo de variación de longitud de la cadena reveló una actividad máxima para una cadena de 16 carbonos. Finalmente, el sulfato es de primordial importancia para el reconocimiento del factor Nod por la alfalfa, pero, por otra parte, su ausencia es necesaria para la acción en la arveja.

Los estudios han demostrado que la insaturación conjugada presente en 2 de la cadena lipídica fue importante para la nodulación, puesto que un análogo acilado con una cadena C16:1Δ9Z es menos activo (inmediatamente por debajo de un factor de 10).

A partir de estos resultados, se han preparado una serie de análogos para los cuales el enlace amida conjugado es imitado por un enlace benzamida. Estos compuestos constituyen uno de los aspectos de la presente invención. Otra serie de análogos que contienen una funcionalidad de tipo bencilamina constituyen otro aspecto de la invención.

Tales compuestos son capaces de ocasionar o promover el fenómeno de nodulación en legumbres y de estimular el crecimiento y desarrollo vegetal.

Los compuestos que son factores de nodulación de plantas de acuerdo con la invención son preferiblemente los compuestos de fórmula (I)



donde

- n representa 1, 2 o 3;
 - A representa un sustituyente seleccionado entre -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- y -C(S)NH-;
 - B representa
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un naftileno;
 - un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados de 5 o 6 átomos cada uno;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados de 5 o 6 átomos cada uno, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un bifenileno;
 - o o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R¹² y R¹³ seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ y alquilo C₁-C₆;
- C representa un sustituyente seleccionado entre -O-, -S-, -CH₂-, -CHR¹⁷-, -CR¹⁷R¹⁸- y -NR¹⁹;
 - D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;
 - E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR²⁰, NH₂ y NHR²⁰;
 - R¹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, C(O)H y C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁶, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁹ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;
 - R⁴ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆ y R²¹;
 - R⁵ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo y R²²;
 - R⁷ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, arabinosilo y R²³;
 - R⁸ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄ y R²⁴;
 - R⁹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, manosa, glicerol y R²⁵;
 - R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ y R¹⁸ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₆ y F;
 - R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) tienen una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂-;
- B representa un fenileno;
- C representa -O-;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

Entre estos compuestos, los que son preferidos son los de fórmula (I) que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂-;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ o C(O)CH₃;

► R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^9 representan H;
 ► R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
 ► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo;
 incluso más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;
 ► A representa $-C(O)-$ o $-CH_2-$;
 ► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
 ► E y G representan $NHC(O)CH_3$;
 ► R^1 representa H, CH_3 o $C(O)CH_3$;
 ► R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^9 representan H;
 ► R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
 ► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo;

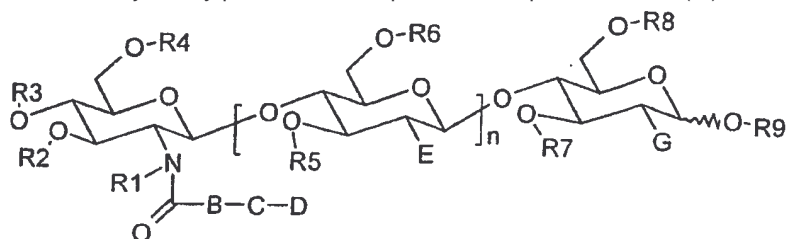
y muy preferiblemente los compuestos de fórmula (I) que tienen simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;
 ► A representa $-C(O)-$ o $-CH_2-$;
 ► C representa $-O-$;
 ► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
 ► E y G representan $NHC(O)CH_3$;
 ► R^1 representa H, CH_3 o $C(O)CH_3$;
 ► R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^9 representan H;
 ► R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
 ► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo.

Entre estos compuestos preferidos, se puede hacer mención de los compuestos de fórmula (I) que tienen simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;
 ► A representa $-C(O)-$ o $-CH_2-$;
 ► B representa un fenileno;
 ► C representa $-O-$;
 ► D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
 ► E y G representan $NHC(O)CH_3$;
 ► R^1 representa H, CH_3 o $C(O)CH_3$;
 ► R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^9 representan H;
 ► R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
 ► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo.

Entre los compuestos de la presente invención, los compuestos para los que A representa un grupo carbonilo son particularmente ventajosos, y pueden estar representados por la fórmula (Ia):



(Ia)

donde

- n representa 1, 2 o 3,
- B representa
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un naftileno;
 - un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos heteroaromáticos fusionados que contienen 5 o 6

átomos cada uno, y que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

- un bifenileno;

- o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ y alquilo C₁-C₆;

- C representa un sustituyente seleccionado entre -O-, -S-, -CH₂-, -CHR¹⁷-, -CR¹⁷R¹⁸-, -NH- y -NR¹⁹;

- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

- E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR²⁰, NH₂ y NHR²⁰;

- R¹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, C(O)H y C(O)CH₃;

- R², R³ y R⁶ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

- R⁴ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆ y R²¹;

- R⁵ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo y R²²;

- R⁷ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, arabinosilo y R²³;

- R⁸ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄ y R²⁴;

- R⁹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, manosa, glicerol y R²⁵;

- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ y R¹⁸ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₆ y F;

- R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁹ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio, o tetraalquilamonio.

Entre estos compuestos de fórmula (Ia) los que son preferidos son los que tienen las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- n representa 2 o 3;

- B representa un fenileno;

- C representa -O-;

- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;

- E y G representan NHC(O)CH₃;

- R¹ representa H o CH₃;

- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;

- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;

- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;

- E y G representan NHC(O)CH₃;

- R¹ representa H o CH₃;

- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;

- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;

- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

incluso más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;

- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;

- E y G representan NHC(O)CH₃;

- R¹ representa H o CH₃;

- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;

- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;

- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

Entre estos compuestos de fórmula (Ia), los que son más preferidos son los que tienen simultáneamente las

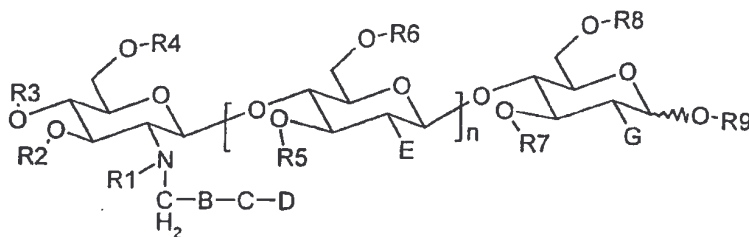
características siguientes:

- ▶ n representa 2 o 3;
- ▶ C representa -O-;
- ▶ D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- ▶ E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 representa H o CH_3 ;
- ▶ R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- ▶ R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo;

o los que tienen simultáneamente las características siguientes;

- ▶ n representa 2 o 3;
- ▶ B representa un fenileno;
- ▶ C representa -O-;
- ▶ D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- ▶ E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 representa H o CH_3 ;
- ▶ R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- ▶ R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

Entre los compuestos de la presente invención, los compuestos para los que A representa un grupo metileno son también particularmente ventajosos, y pueden estar representados por la fórmula (Ib):



(Ib)

donde

- ▶ n representa 1, 2 o 3;
- ▶ B representa
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un naftileno;
 - un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen cada uno 5 o 6 átomos;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados que contienen cada uno 5 o 6 átomos, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un bifenileno;
 - o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR^{14} , $\text{C(O)NR}^{15}\text{R}^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-\text{NO}_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$;

- ▶ C representa un sustituyente seleccionado entre -O-, -S-, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHR}^{17}-$, $-\text{CR}^{17}\text{R}^{18}-$, -NH- y $-\text{NR}^{19}$;
- ▶ D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;
- ▶ E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR^{20} , NH_2 y NHR^{20} ;
- ▶ R^1 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, C(O)H y C(O)CH_3 ;
- ▶ R^2 , R^3 y R^6 representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, $\text{C(O)alquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(S)alquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(O)Oalquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(O)NH}_2$, $-\text{C(S)NH}_2$, $-\text{C(NH)NH}_2$, $-\text{C(O)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(S)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$ y $-\text{C(NH)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$;
- ▶ R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y R^{21} ;

- R⁵ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo y R²²;
- R⁷ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, arabinosilo y R²³;
- R⁸ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo, metilfucosilo, sulfo-fucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄ y R²⁴;
- R⁹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, manosa, glicerol y R²⁵;
- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ y R¹⁸ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₆ y F;
- R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁹ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;
- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

Entre estos compuestos de fórmula (Ib) los que son preferidos son los que tienen las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- n representa 2 o 3;
- B representa un fenileno;
- C representa -O-;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

incluso más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

Entre estos compuestos de fórmula (Ib), los que son más preferidos son los que tienen simultáneamente las características siguientes:

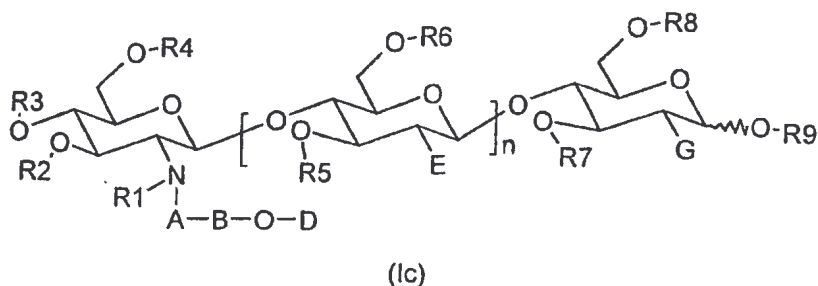
- n representa 2 o 3;
- C representa -O-;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂, R⁶ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

o los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- B representa un fenileno;
- C representa -O-;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo.

Entre los compuestos de la presente invención, los compuestos para los que C representa un átomo de oxígeno son también particularmente ventajosos, y pueden estar representados por la fórmula (Ic):



donde

- n representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3;
 - A representa un sustituyente seleccionado entre $-C(O)-$, $-C(S)-$, $-CH_2-$, $-CHR^{10}-$, $-CR^{10}R^{11}-$, $-C(O)O-$, $-C(O)S-$, $-C(S)O-$, $-C(S)S-$, $-C(O)NH-$, $-C(NH)NH-$ y $-C(S)NH-$, preferiblemente $-C(O)-$;
 - B representa
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un naftileno;
 - un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un bifenileno;
 - o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^4$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^4 , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 ;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
 - E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR^{20} , NH_2 y NHR^{20} , preferiblemente $NHC(O)CH_3$;
 - R^1 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $C(O)H$ y $C(O)CH_3$, preferiblemente H o CH_3 ;
 - R^2 , R^3 y R^6 representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ; preferiblemente H;
 - R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 y R^{21} , preferiblemente H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
 - R^5 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo y R^{22} , preferiblemente H;
 - R^7 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , arabinosilo y R^{23} , preferiblemente H;
 - R^8 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄ y R^{24} , preferiblemente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo;
 - R^9 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , manosa, glicerol y R^{25} , preferiblemente H;
 - R^{10} , R^{11} , R^{17} y R^{18} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C_1-C_6 y F;
 - R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{19} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ;
 - R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre $C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

Entre los compuestos de fórmula (Ic), los que son preferidos son los que tienen una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

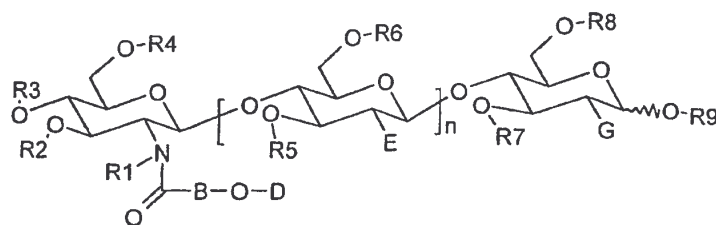
incluso más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

muy preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 átomos de carbono, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

Entre los compuestos de la presente invención, los compuestos para los que A representa un grupo carbonilo y C representa un átomo de oxígeno son muy particularmente ventajosos, y pueden estar representados por la fórmula (Id):



(Id)

donde

- n representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3;
- B representa
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y

azufre;

- un naftileno;

- un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

- un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen cada uno 5 o 6 átomos;

- un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados que contienen cada uno 5 o 6 átomos, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

- un bifenileno;

- o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 ;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 átomos de carbono, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;

► E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR^{20} , NH_2 y NHR^{20} , preferiblemente $NHC(O)CH_3$;

► R^1 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $C(O)H$ y $C(O)CH_3$, preferiblemente H o CH_3 ;

► R^2 , R^3 y R^6 representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ; preferiblemente H;

► R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 y R^2 , preferiblemente H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;

► R^5 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo y R^{22} , preferiblemente H;

► R^7 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , arabinosilo y R^{23} , preferiblemente H;

► R^8 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄ y R^{24} , preferiblemente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo;

► R^9 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , manosa, glicerol y R^{25} , preferiblemente H;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} y R^{18} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C_1-C_6 y F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{19} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ; y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre

los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

Entre los compuestos de fórmula (Id), los que son preferidos son los que tienen una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas;

► n representa 2 o 3;

► B representa un fenileno;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;

► E y G representan $NHC(O)CH_3$;

► R^1 representa H o CH_3 ;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;

► R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;

► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo;

más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► E y G representan $NHC(O)CH_3$;

► R^1 representa H o CH_3 ;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;

► R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;

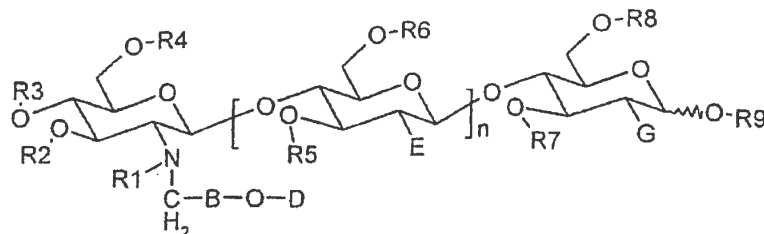
► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo;

incluso más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
 - D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
 - E y G representan NHC(O)CH_3 ;
 - R^1 representa H o CH_3 ;
 - R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
 - R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
 - R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo;
- y muy preferiblemente los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H o CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

Entre los compuestos de la presente invención, los compuestos para los que A representa un grupo metileno y C representa un átomo de oxígeno son también muy particularmente ventajosos, y pueden estar representados por la fórmula (Ie);



(Ie)

donde

- n representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3;
 - B representa
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un naftileno;
 - un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un bifenileno;
 - o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR^4 , $\text{C(O)NR}^{15}\text{R}^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-\text{NO}_2$, N_3 , OR^4 , SR^{14} , $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
 - E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR^{20} , NH_2 y NHR^{20} , preferiblemente NHC(O)CH_3 ;
 - R^1 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, C(O)H y C(O)CH_3 , preferiblemente H o CH_3 ;
 - R^2 , R^3 y R^6 representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, $\text{C(O)alquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(S)alquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(O)Oalquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(O)NH}_2$, $-\text{C(S)NH}_2$, $-\text{C(NH)NH}_2$, $-\text{C(O)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(S)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$ y $-\text{C(NH)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$; preferiblemente H;
 - R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y R^2 , preferiblemente H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
 - R^5 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, fucosilo y R^{22} , preferiblemente H;

- R⁷ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, arabinosilo y R²³, preferiblemente H;
- R³ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄ y R²⁴, preferiblemente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;
- R⁹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, manosa, glicerol y R²⁵, preferiblemente H;
- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ y R¹³ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₆ y F;
- R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁹ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;
- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos posibles, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas y complejos metálicos o metaloides de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

Entre los compuestos de (Ie), los que son preferidos son los que tienen una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- n representa 2 o 3;
- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

incluso más preferiblemente, los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

y muy preferiblemente los que tienen simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

Entre los compuestos de fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) o (Ie) de acuerdo con la invención, los que son preferidos son aquellos para los que:

- B representa un sustituyente seleccionado entre:

B1		B6		B11		B16	
B2		B7		B12		B17	
B3		B8		B13		B18	
B4		B9		B14		B19	
B5		B10		B15		B20	

donde R^{12} y R^{13} representan dos sustituyentes seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^4 , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 .

5 Entre los compuestos de fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) o (Ie) de acuerdo con la invención, los que son también preferidos son aquellos para los que

► B representa

- un arileno;
- un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un naftileno;
- o un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 ;

preferiblemente, aquellos para los que

► B representa

- un arileno;
- o un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 ;

más preferiblemente, aquellos para los que

► B representa

- un fenileno;
- o un heterofenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 ;

se puede hacer mención especialmente de aquellos para los que

► B representa un fenileno B1 que puede estar sustituido con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13}

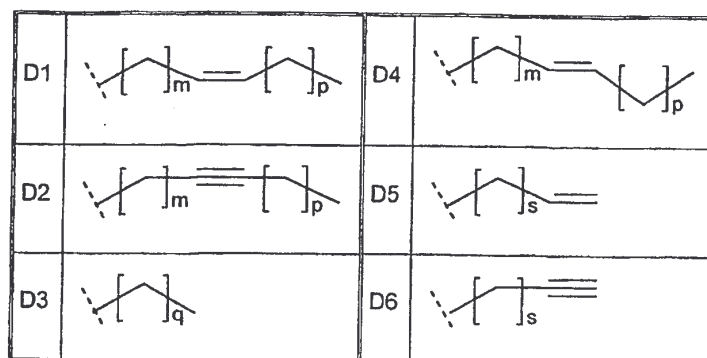
seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁴ y alquilo C₁-C₆.

Entre los compuestos preferidos de la presente invención, también se puede hacer mención a los que tienen una de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- n = 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- C representa -O-;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶ y R⁷ representan un átomo de hidrógeno;
- R⁴ representa un sustituyente seleccionado entre H, C(O)CH₃ y C(O)NH₂;
- R⁸ representa un sustituyente seleccionado entre H, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K y SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄;
- R⁹ representa un átomo de hidrógeno;

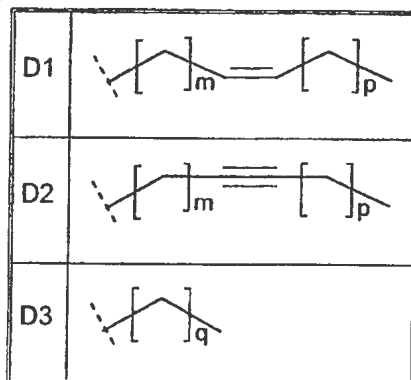
incluso más preferiblemente, los que tienen la siguiente combinación de características:

- n = 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- C representa -O-;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 7 a 15 átomos de carbono; preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada de acuerdo con una de las fórmulas representadas más abajo



donde

- m = 1 a 12
- p = 0 a 11
- q = 6 a 14
- s = 5 a 13
- con m + p ≤ 12 y m + p ≥ 4; incluso más preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada de acuerdo con una de las fórmulas representadas más abajo



donde

- m = 1 a 12
- p = 0 a 11
- q = 6 a 14
- con m + p ≤ 12 y m + p ≥ 4; y muy preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada

lineal que contiene 11 átomos de carbono, que es saturada, o insaturada entre los átomos de carbono 4 y 5;

► E y G representan NHC(O)CH_3 ;

► R^1 representa H o C(O)CH_3 ;

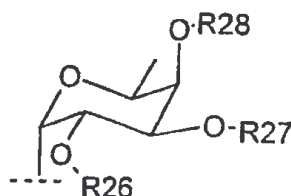
► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan un átomo de hidrógeno;

► R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, C(O)CH_3 y C(O)NH_2 ;

► R^8 representa un sustituyente seleccionado entre H, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K y $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$;

► R^9 representa un átomo de hidrógeno;

en particular, los compuestos para los que R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$ o un sustituyente de fórmula:

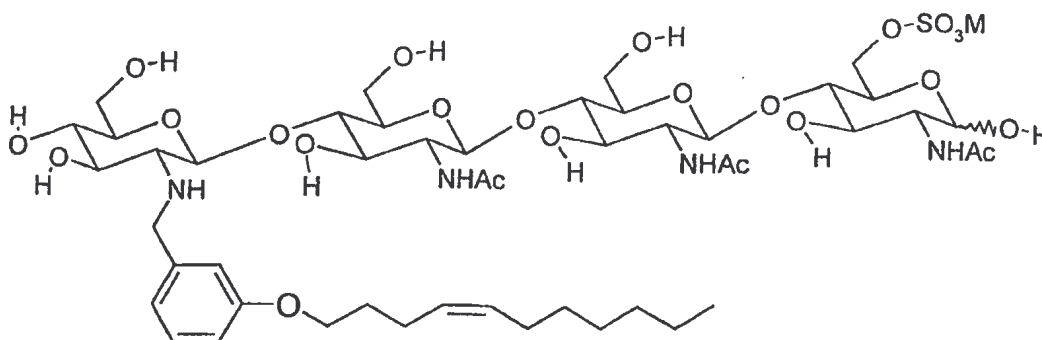
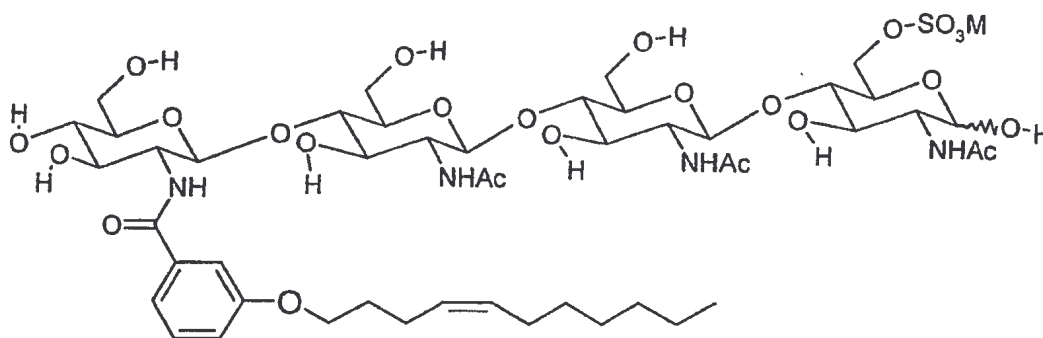


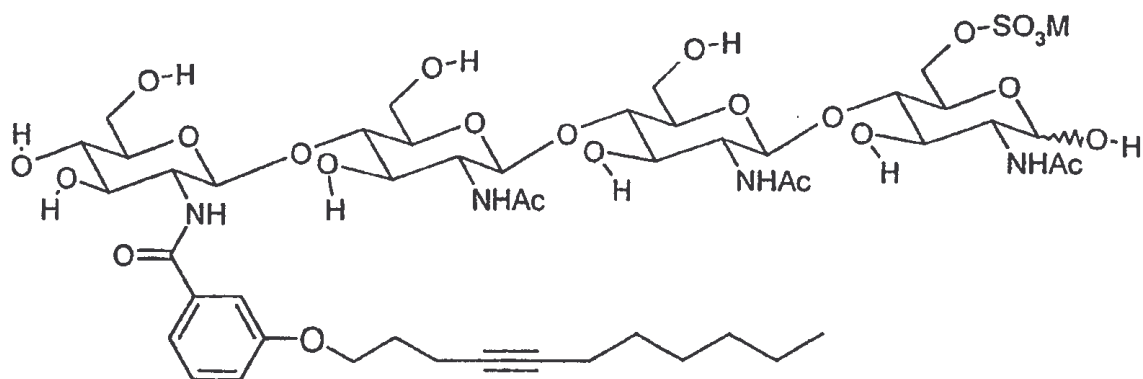
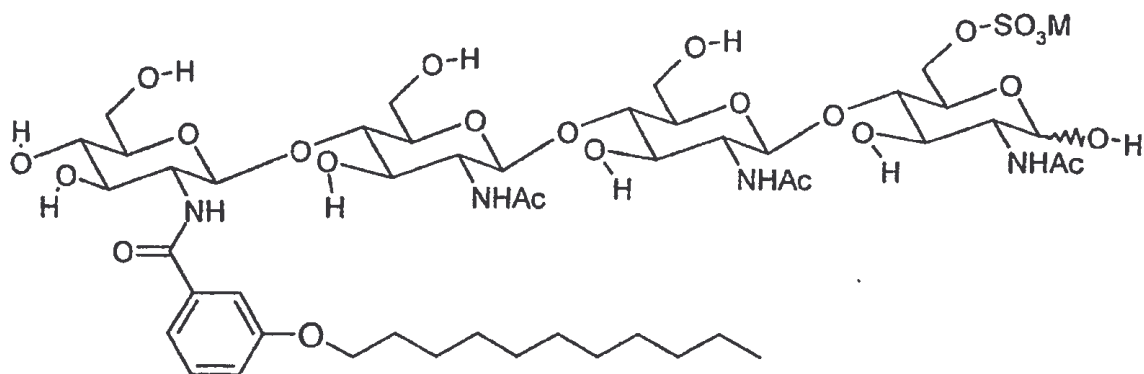
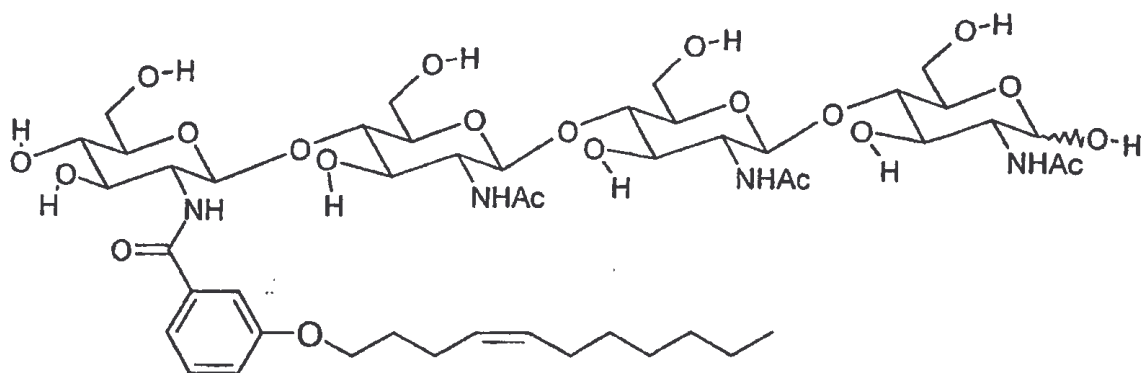
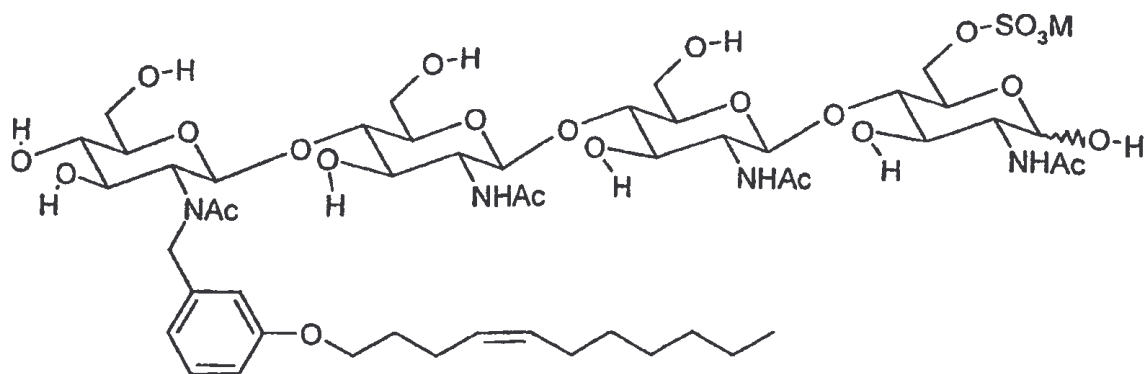
donde

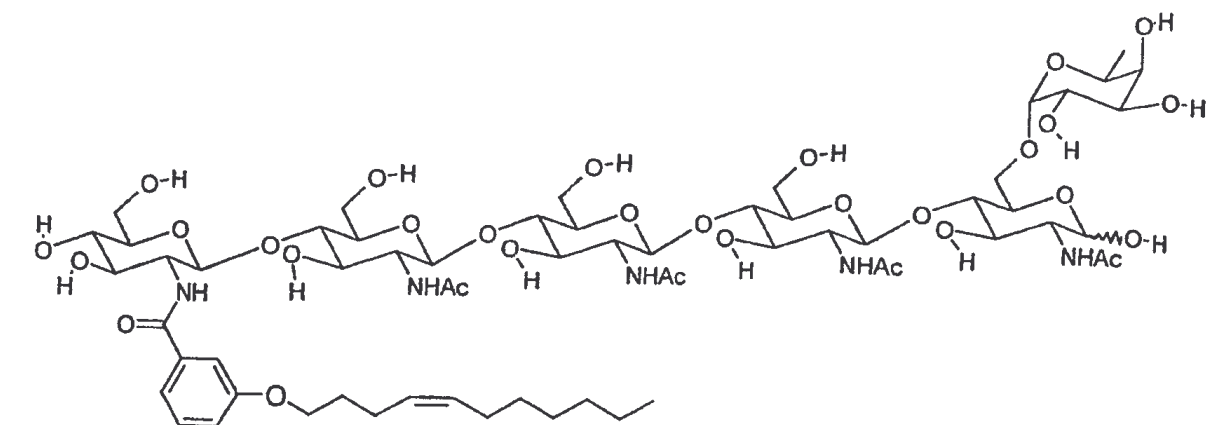
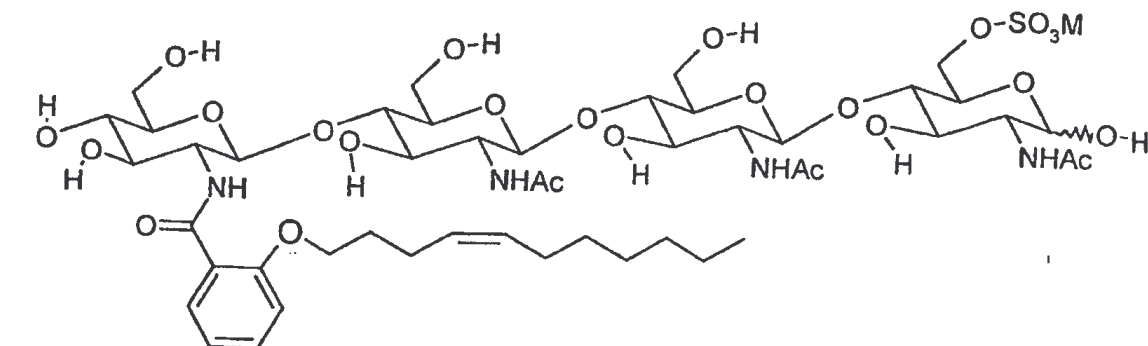
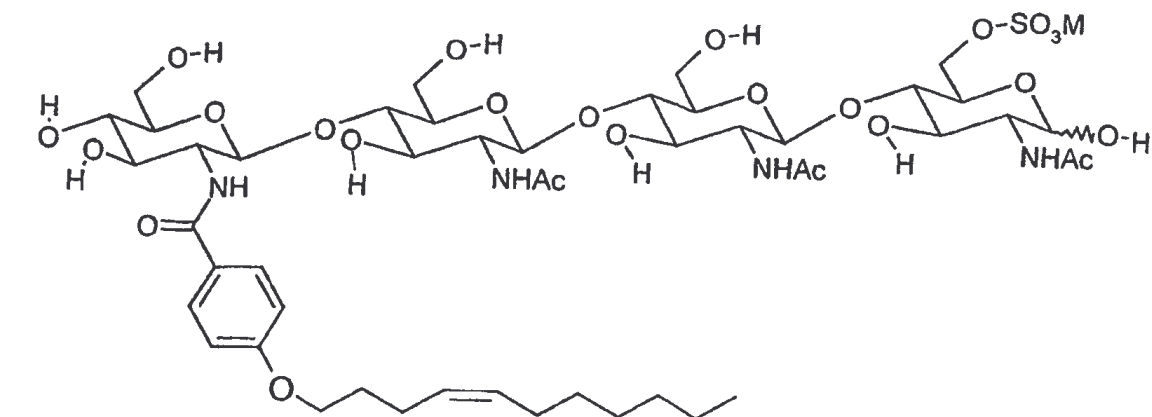
► R^{26} representa un sustituyente seleccionado entre H y CH_3 , preferiblemente H;

► R^{27} y R^{28} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, C(O)CH_3 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K y $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, preferiblemente R^{27} y R^{28} representan H.

En cuanto a los ejemplos de los compuestos de acuerdo con la invención que son particularmente ventajosos y preferidos, se puede hacer mención de los compuestos que corresponden a una de las siguientes fórmulas:







donde, cuando está presente, M representa un catión seleccionado entre H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ y (alquil C_1-C_8) $_4N^+$.

Además, los compuestos de la invención que ya han sido descritos específicamente, las variantes de las combinaciones de los sustituyentes posibles para las fórmulas (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) especialmente, también forman parte de la invención.

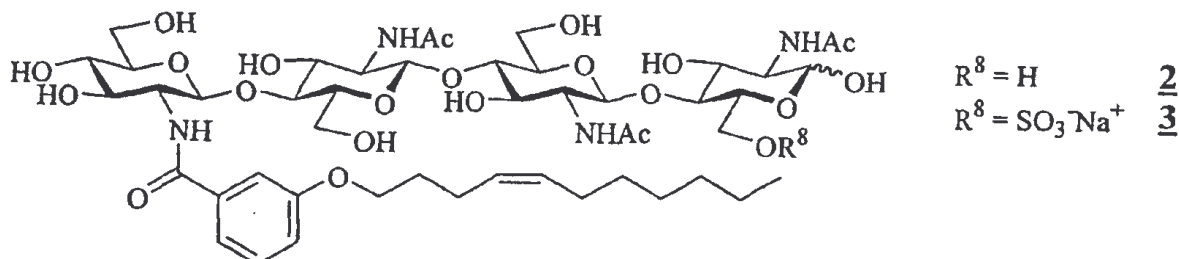
También se sabe que un oligómero de quitina que no contiene una cadena lipídica no es activo, y que la degradación de los factores Nod por rotura del enlace amida en la rizosfera conduce por tanto a una pérdida de actividad.

Con el fin de limitar, o incluso prevenir, esta degradación, se preparó una serie de compuestos análogos, algunos de los cuales son más estables que los factores Nod naturales.

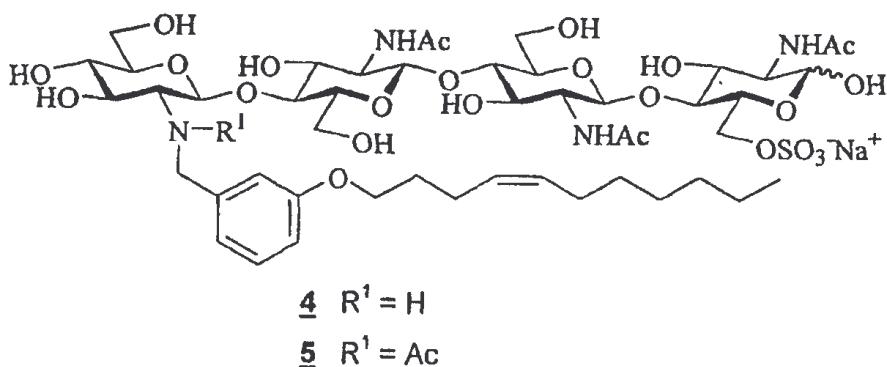
II-1 Estructura de los Compuestos de Acuerdo con la Invención

Se prepararon compuestos que contenían un grupo benzamida sustituido en meta. Se prefiere mantener idéntico el número total de átomos a lo largo de la cadena (16) y también la insaturación de tipo cis en la posición 9.

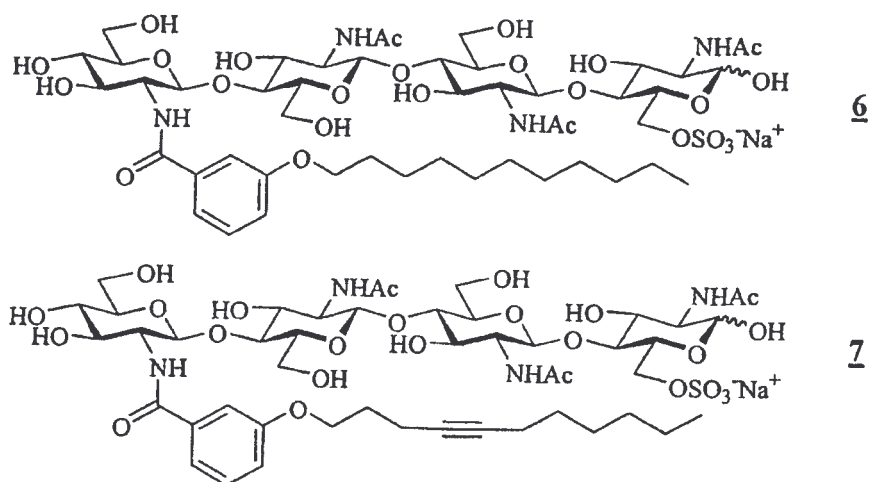
En la práctica, para la producción de las sustancias de partida, la cadena lipídica se puede conectar al anillo aromático a través de un átomo de oxígeno.



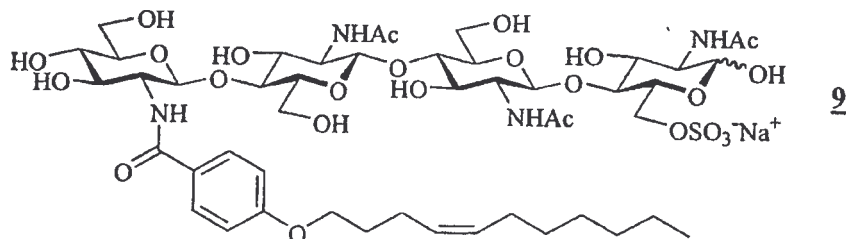
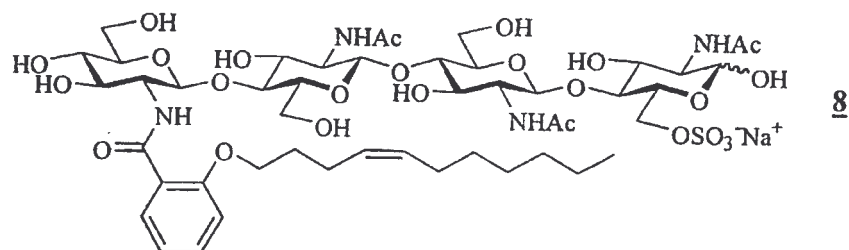
- 5 También se sintetizaron un análogo 4 que contenía una funcionalidad bencilamina sustituida en meta, y también un análogo N-acetilado 5, lo que hace posible recuperar la carga total del producto natural. Estos análogos se prepararon en la serie sulfatada.



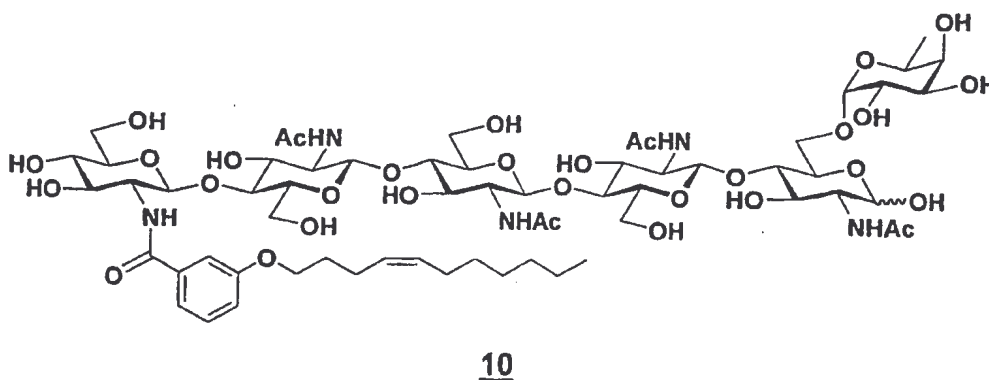
- 10 Otros dos análogos sulfatados, conteniendo uno una cadena completamente saturada y el otro una cadena insaturada de tipo alquínic, hacen posible el estudio del efecto de la insaturación de tipo Z en la posición 9 presente en el producto natural.



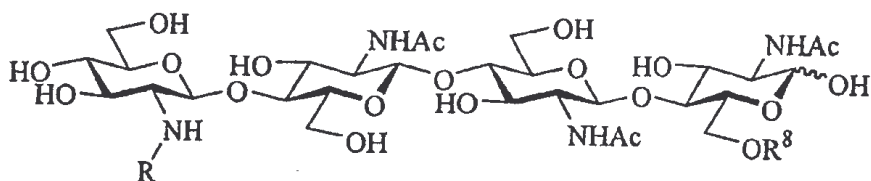
Finalmente, dos análogos sulfatados, cuya sustitución en el anillo aromático está en posición orto con respecto a uno y en posición para con respecto al otro, hacen posible el estudio de la insaturación de tipo trans localizada en posición 2 en el producto natural.



Finalmente, se preparó un análogo, derivado de un pentámero de fucosilo, que portaba una sustitución en meta en la cadena.



5 Las referencias para los ensayos biológicos son los siguientes compuestos:



11 $R^8 = \text{SO}_3\text{Na}$ $R = \text{C16:1}\Delta 9\text{Z}$

12 $R^8 = \text{SO}_3\text{Na}$ $R = \text{C16:2}\Delta 2\text{E,9Z}$

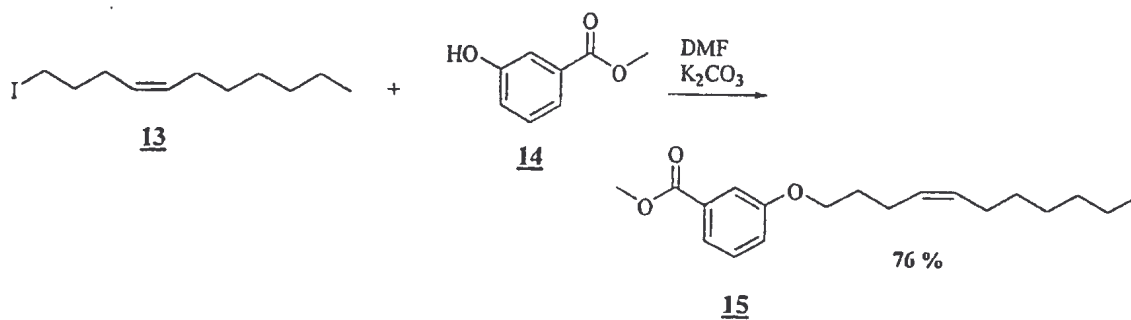
II-2. Síntesis de las Diferentes Cadenas Aromáticas

Para los LCO con benzamida, el acoplamiento con el tetrámero amínico se realiza con un cloruro de benzoilo (acilación) y para los LCO con bencilo, con un benzaldehído (alquilación reductiva).

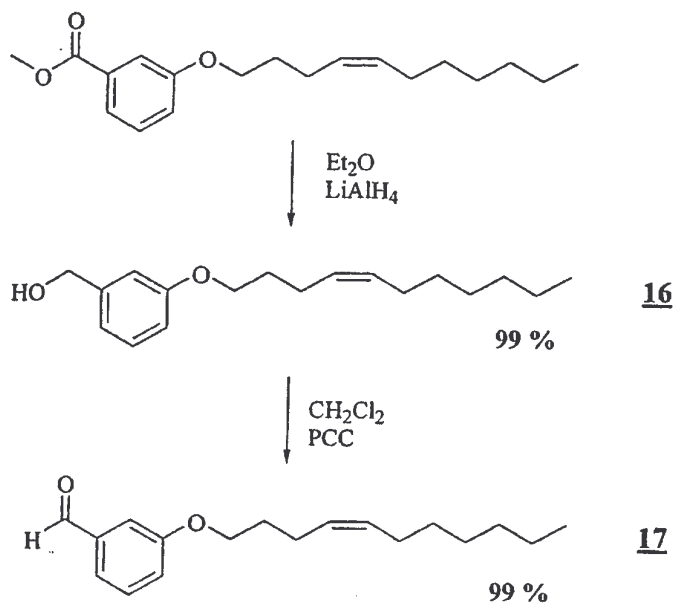
10 II-2.1. Síntesis de cadenas aromáticas sustituidas en meta con la cadena de undec-4Z-eniloxi

De acuerdo con el esquema de reacción de más abajo, se prepara el éster metílico 15, del que se puede prever su reducción al aldehído o saponificación al ácido (precursor de cloruro de acilo).

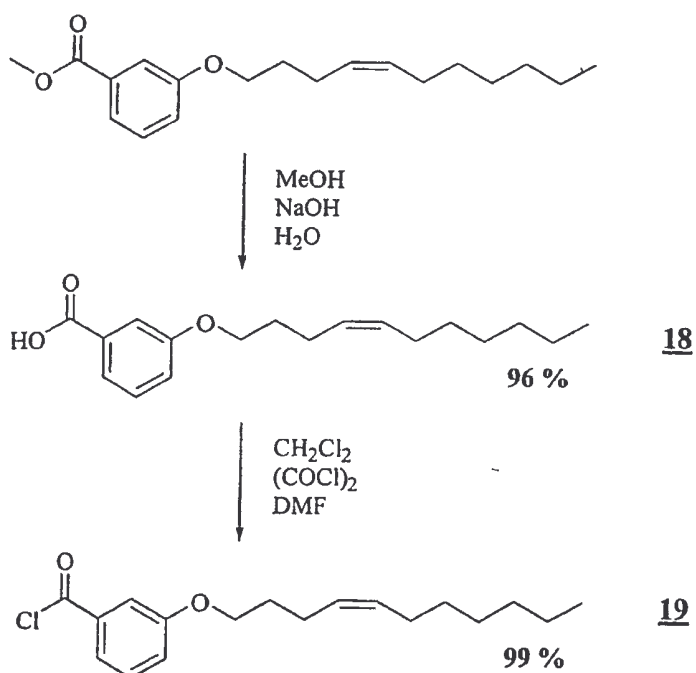
Para realizar esto, el 1-yodoundec-4Z-eno 13 se utiliza para alquilar el 3-hidroxibenzoato de metilo. El éster 15 se aísla con un rendimiento de 76%.



La conversión del éster en el aldehído **17** se realiza en dos etapas.

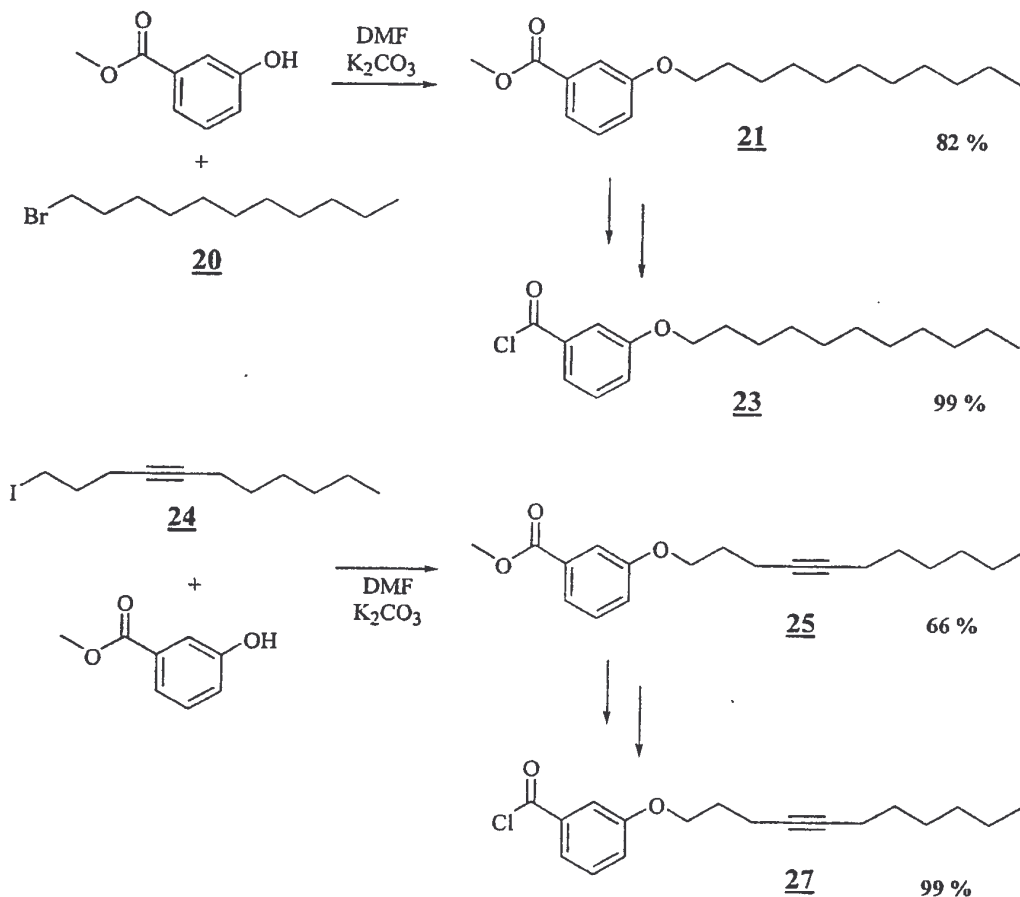


5 Por otra parte, el cloruro de acilo **19** se obtiene por medio de la saponificación del éster **15** seguida de la reacción con cloruro de oxalilo.



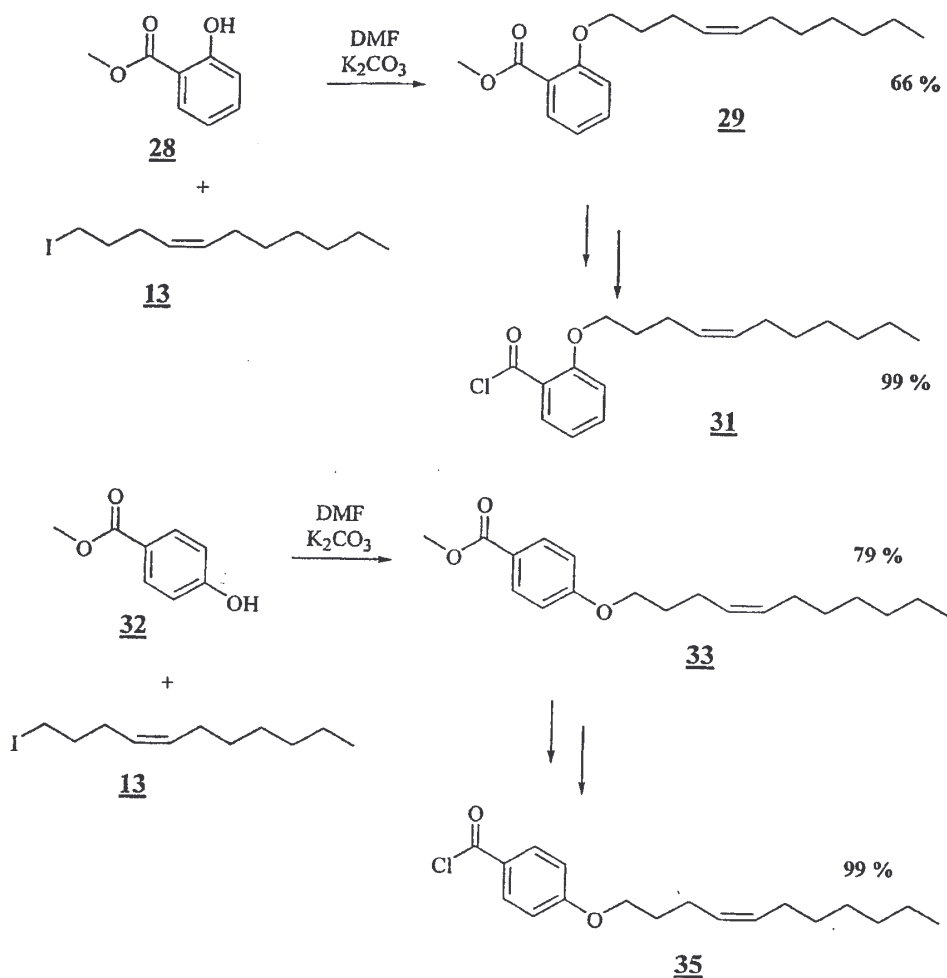
II-2.2. Síntesis de cadenas aromáticas sustituidas en meta con cadenas de undecaniloxi y undec-4-iniloxi

El mismo procedimiento con 1-bromoundecano o 1-yodoundec-4-ino en DMF anhidra, seguido de saponificación y formación del cloruro, conduce a los cloruros de ácido **23** y **27**.



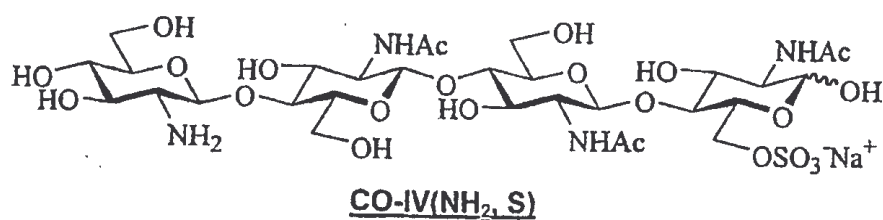
5 II-2.3. Síntesis de cadenas aromáticas sustituidas en orto o para con la cadena de undec-4Z-eniloxi

Los cloruros de ácido **31** y **35** se preparan de un modo similar a partir de **29** y **33**, que se obtienen como antes mediante acoplamiento de Williamson de 1-yodoundec-4Z-eno **13** con el 2-hidroxibenzoato de metilo **28** (o salicilato de metilo) con un rendimiento de 66%, y con el 4-hidroxibenzoato de metilo **32** con un rendimiento de 79%.

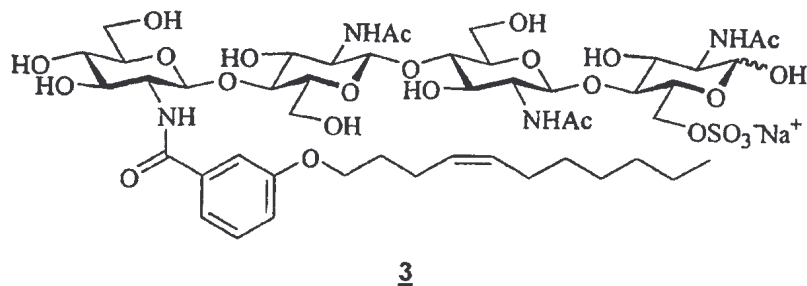


Las saponificaciones y las conversiones en cloruro son cuantitativas en ambos casos.

II-3. N-acilación del tetrámero sulfatado **CO-IV(NH₂, S)** con los diferentes cloruros de benzoilo



5 II-3.1 Acoplamiento con el cloruro de 3-(undec-4Z-eniloxi)benzoilo **19**



El acoplamiento se puede realizar disolviendo la sustancia de partida en una mezcla de DMF-agua en presencia de hidrogenocarbonato de sodio. En estas condiciones, solo se acila la amina libre. Con 6 equivalentes de

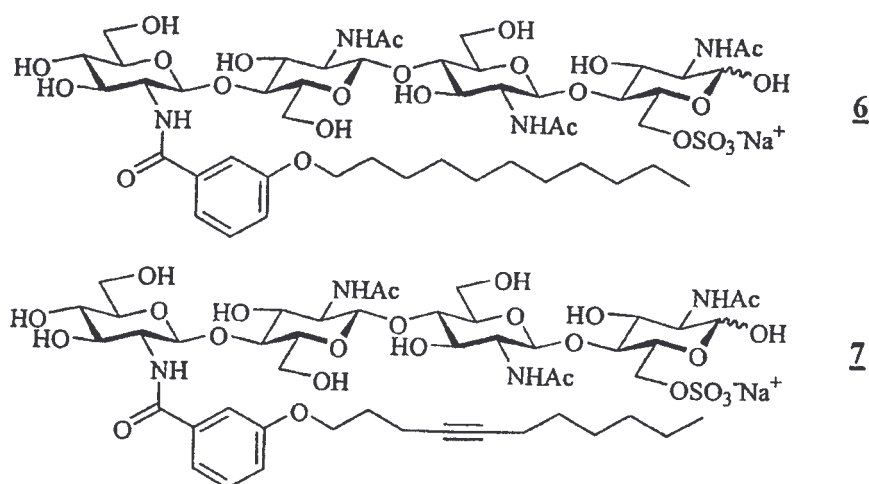
cloruro y después de la reacción durante 18 horas, se logra una conversión de alrededor de 60%, pero la reacción es altamente selectiva. De este modo se aísla 33% de producto deseado **3**. La pureza del producto se verifica por medio de HPLC.

El espectro de absorción ultravioleta (UV) del producto **3** es sustancialmente diferente de aquel del compuesto de referencia **12**, especialmente debido a la presencia en **3** de un pico de absorción a 289 nm. Tal pico, debido al grupo benzamida, no existe para el compuesto **12**. Esto ilustra perfectamente las propiedades UV de algunos de los compuestos de acuerdo con la invención haciéndolos fáciles de analizar, en contraste con los factores Nod naturales.

En contraste con el compuesto **12**, el compuesto **3** también tiene una fluorescencia característica a 345 nm cuando se excita a 289 nm.

II-3.2. Acoplamiento con el cloruro de 3-(undecaniloxi)benzoilo **23** y el cloruro de 3-(undec-4-iniloxi)benzoilo **27**

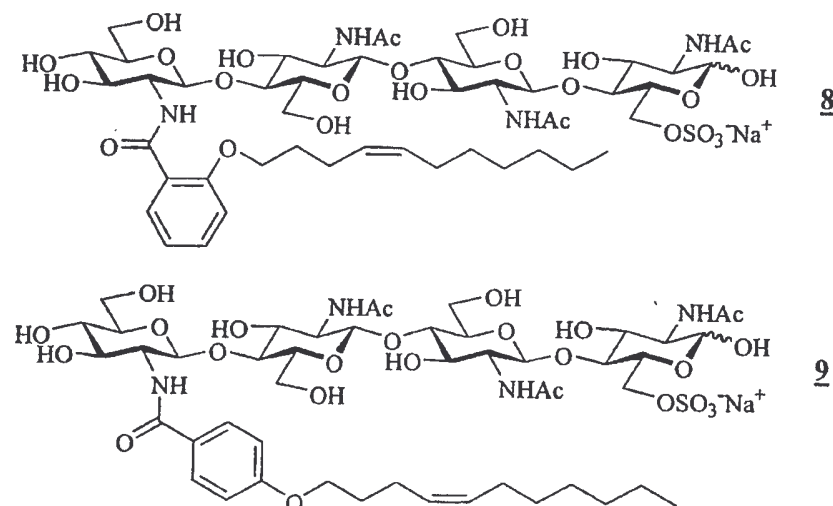
Se repite el mismo procedimiento que para el derivado precedente, esto es disolución en una mezcla de DMF-agua y uso de varios equivalentes de cloruro.

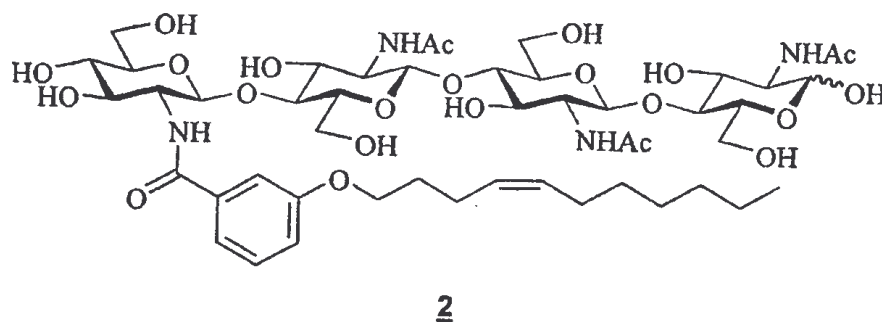
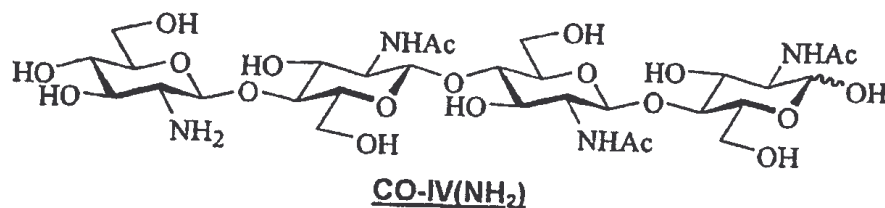


En estas condiciones, el análogo saturado **6** se obtiene con un rendimiento de 32% (y conversión de 47%) y el análogo que contiene un enlace triple Z con un rendimiento de 31% (y conversión de 70%). La pureza también se verifica por medio de HPLC.

II-3.3. Acoplamiento con el cloruro de 2-(undec-4Z-eniloxi)benzoilo **31** y el cloruro de 4-(undec-4Z-eniloxi)benzoilo **35**

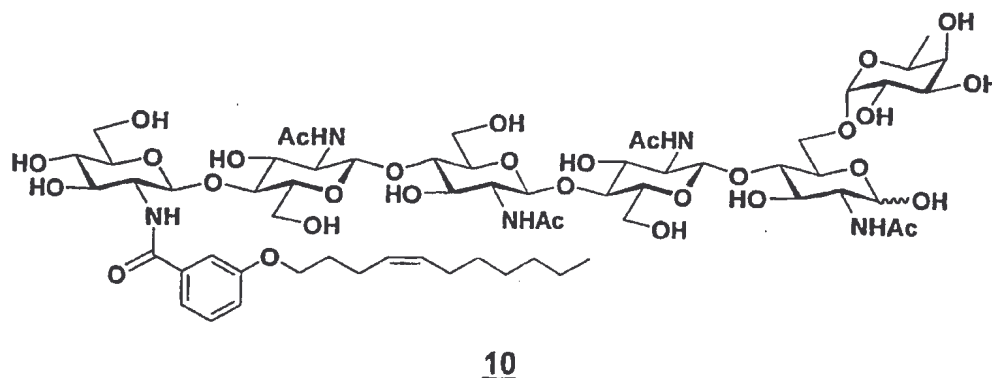
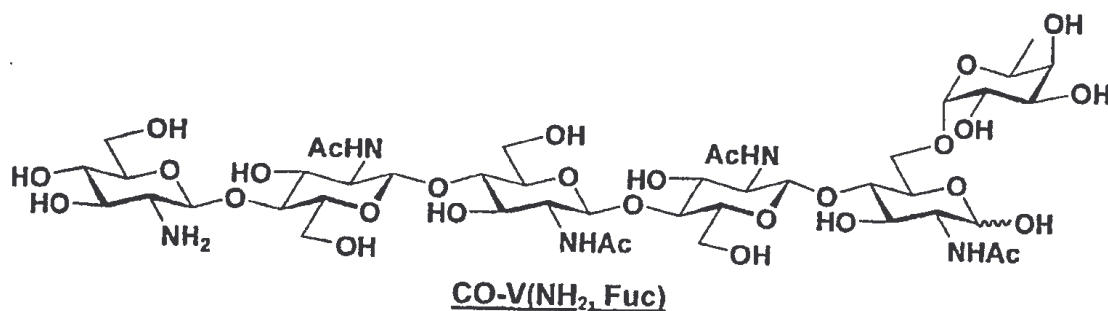
Para estos dos análogos, adoptando un protocolo similar, se obtiene un rendimiento de 48% para el derivado sustituido en orto **8** y se obtiene un rendimiento de 40% para el derivado sustituido en para **9**. Para las dos reacciones, se utilizaron 4 equivalentes de cloruro. La pureza se verifica también por medio de HPLC.



II-4. N-Acilación del Tetrámero no sulfatado CO-IV(NH₂) con el cloruro de 3-(undec-4Z-eniloxi)benzoilo 19

La reacción se llevó a cabo como antes en una mezcla de DMF-agua, donde la sustancia de partida y el cloruro son solubles. Con el fin de facilitar la final purificación final, la reacción se realiza en presencia de una resina Dowex alcalina (HCO₃⁻).

Al final de la reacción, el medio de reacción se diluye con una mezcla de acetonitrilo/agua, y el compuesto esperado se purifica por medio de filtración de la resina, haciéndola pasar a través de una resina Dowex ácida (H⁺), concentración y lavado del residuo sólido con acetato de etilo y a continuación con agua. De este modo se aísla 22% del producto 2 esperado.

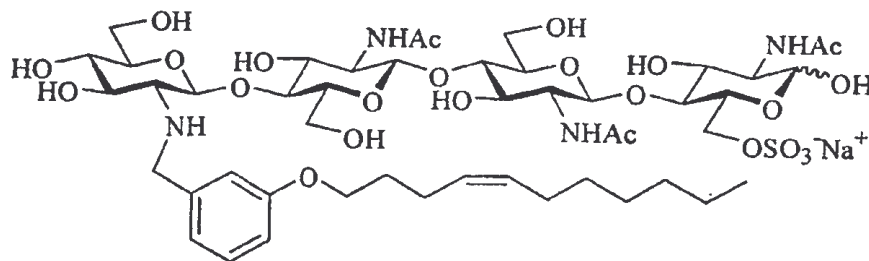
II-5. N-ación del pentámero fucosilado CO-V(NH₂, Fuc) con el cloruro de 3-(undec-4Z-eniloxi)benzoilo 19

La reacción se realizó como para el producto anterior, en una mezcla de DMF-agua, donde la sustancia de partida y el cloruro son solubles. Con el fin de facilitar la purificación final, la reacción se realiza en presencia de una resina Dowex alcalina (HCO_3^-).

- 5 Al final de la reacción, el medio de reacción se diluye con una mezcla de acetonitrilo/agua, y el compuesto esperado se purifica por medio de la filtración de la resina, pase a través de una resina Dowex ácida (H^+), concentración y lavado del residuo sólido con acetato de etilo y a continuación con agua. De este modo se aísla 28% del producto **10** esperado.

II-6. Alquilación reductiva del tetrámero sulfatado con 3-(undec-4Z-eniloxi)benzaldehído

II-6.1. Alquilación del tetrámero **CO-IV(NH₂, S)**

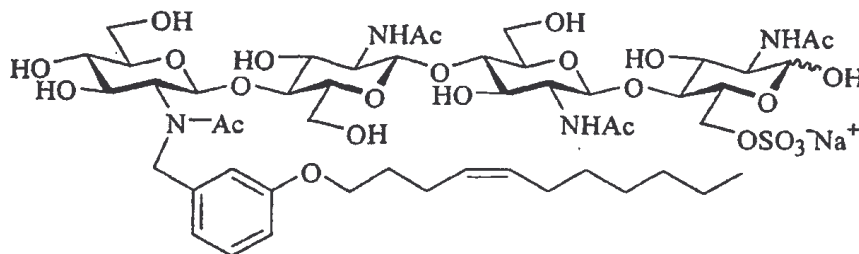


4

10

La reacción de alquilación reductiva se realizó en DMF anhidra en presencia de bromuro de litio. Con 12 equivalentes de aldehído y 15 equivalentes de cianoborohidruro de sodio, se aísla 71% del producto de acoplamiento **4** esperado por medio de cromatografía sobre gel de sílice al cabo de 24 horas.

II-6.2. N-Acetilación del producto de acoplamiento obtenido de la alquilación reductiva



5

15

La reacción se realiza en una mezcla de acetato de etilo-metanol-agua por medio de la adición de anhídrido acético, en presencia de hidrogenocarbonato de sodio. Al cabo de 12 horas, la sustancia de partida **4** se elimina mediante pase a través de una resina H^+ . Después de la purificación sobre sílice, el producto **5** esperado se aísla con un rendimiento de 77%. La pureza se verifica por medio de HPLC.

II-7. ENSAYOS DE ACTIVIDAD

II-7.1. Ensayos de actividad sobre legumbres templadas del grupo Galegoide

Las legumbres templadas del grupo Galegoide son noduladas por rizobios que producen factores Nod teniendo la cadena hidrófoba un enlace doble conjugado con el grupo carbonilo. Este grupo incluye cultivos de legumbres importantes tales como la alfalfa, el guisante, el haba, el garbanzo y el trébol.

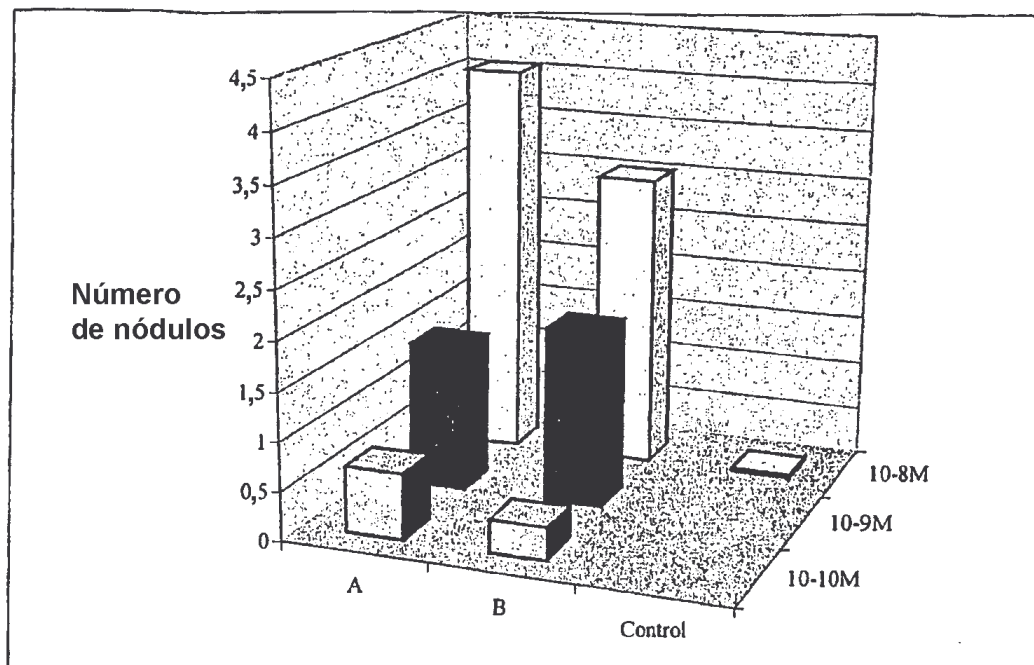
- 25 Los productos sulfatados se someten a ensayo en alfalfa para determinar la inducción de la formación de nódulos radiculares, y sobre la legumbre modelo *Medicago truncatula* para determinar la inducción de la expresión de un gen simbiótico que codifica una nodulina temprana.

II-7.1.1 Ensayos de nodulación en alfalfa

- 30 Se hicieron crecer plántulas de alfalfa en condiciones axénicas en tubos de ensayo en un medio de agar pobre en nitrógeno (Demont-Caulet et al., Plant Physiol., 120, 83-92, 1999). Las plántulas no tratadas sirven como control. Se añaden factores Nod naturales o de LCO sintéticos a las concentraciones indicadas.

II-7.1.1.1 Resultados de los Ensayos de Nodulación

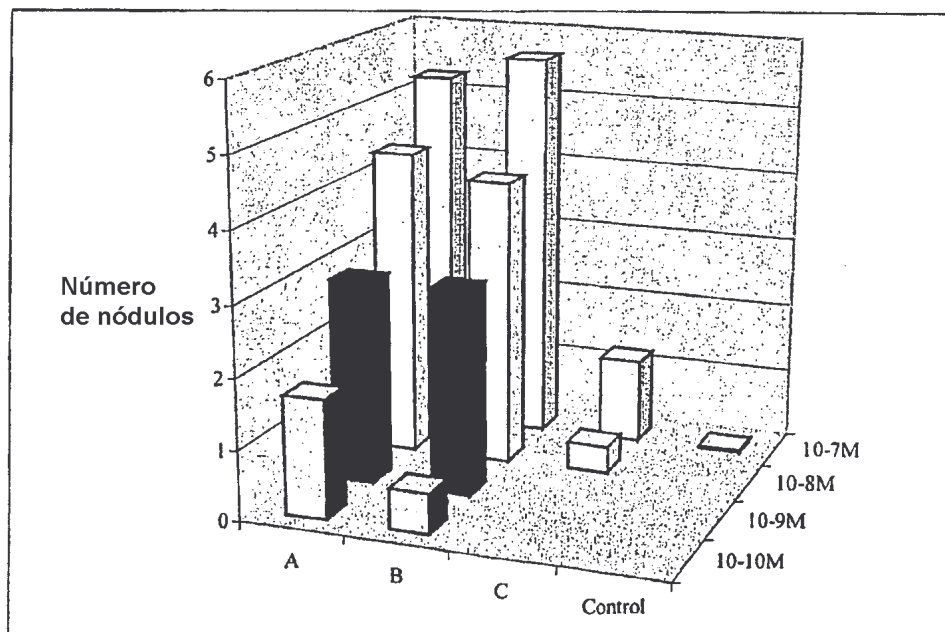
El derivado de benzamida 3 sustituido en meta con la cadena de undec-4Z-eniloxi muestra una actividad ventajosa, siendo la actividad similar a la del tetrámero sulfatado 11 acilado con la cadena de referencia C16:1Δ9Z.



A: 11; B: 3; Control: sin LCO

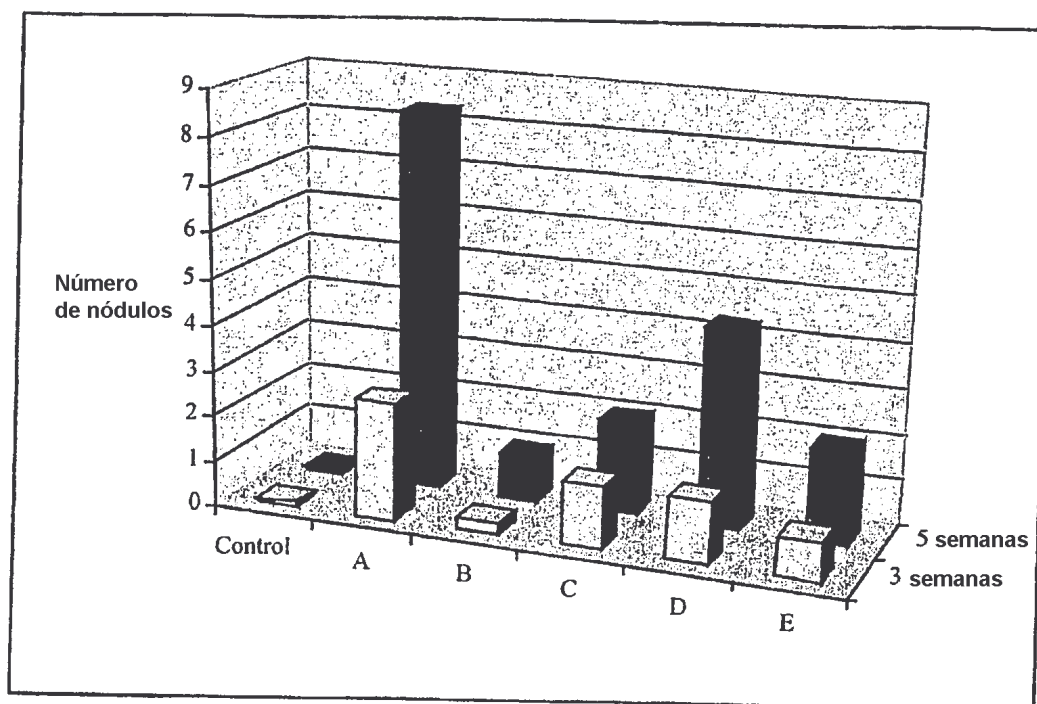
5

El derivado bencílico 4 tiene una actividad moderada con respecto al derivado de benzamida 3.



A: 11; B: 3; C: 4; Control: sin LCO

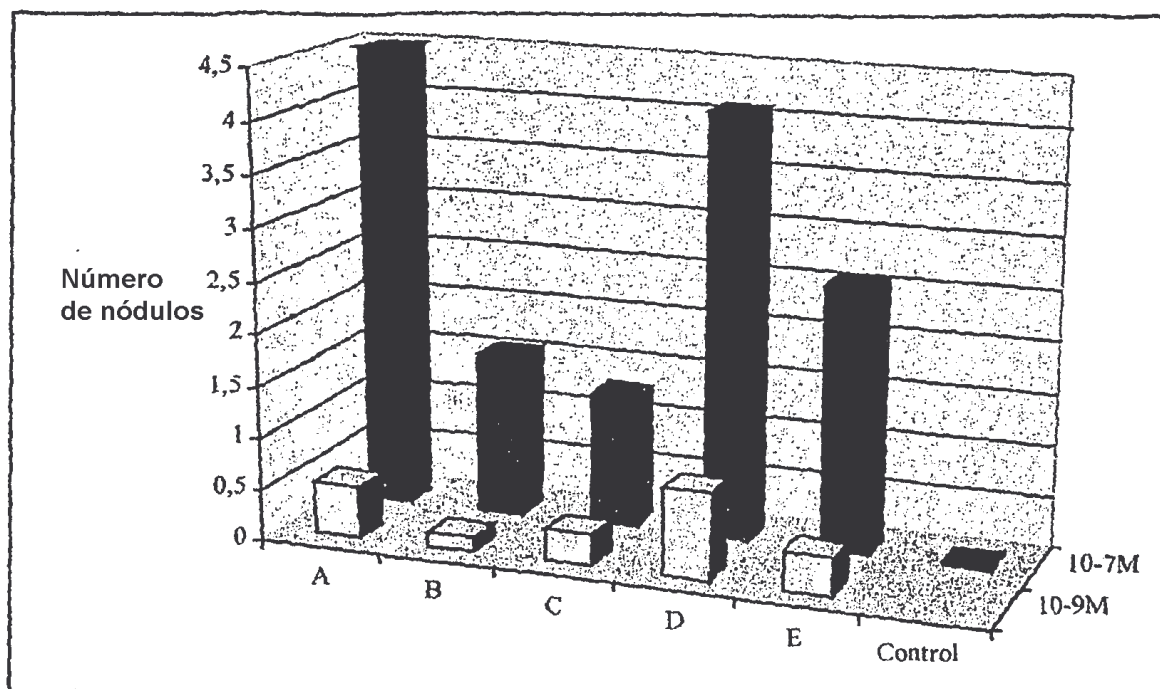
Finalmente, la N-acetilación del derivado bencílico 4 conduce a una mejora de la respuesta, pero la actividad sigue siendo inferior a la del derivado de benzamida 3.



A: 3 a 10^{-7} M; B: 4 a 10^{-7} M; C: 5 a 10^{-7} M; D: 11 a 10^{-7} M;
E: 11 a 10^{-9} M; Control: sin LCO

Estos resultados indican la importancia del enlace amida. Los resultados obtenidos con estos derivados de benzamida confirman el efecto de la conjugación del enlace doble amida presente en el compuesto natural.

- 5 La benzamida 7 sustituida en meta con la cadena de undec-4-inilo muestra una actividad comparable a la del derivado de benzamida 3, mientras que el compuesto de benzamida 6 sustituido con la cadena completamente saturada muestra una actividad ligeramente inferior. Estos resultados indican que una insaturación en la posición 4 puede conducir a un aumento de actividad.



A: 3; B: 9; C: 8; D: 7; E: 6; Control: sin LCO

Los ensayos referentes a los derivados de benzamida **8** y **9** sustituidos en orto y para con la cadena de undec-4Z-eniloxi revelan análogos que son menos activos que el derivado de benzamida sustituido en meta **3**. La sustitución en meta se prefiere de este modo como imitación de una insaturación de tipo trans.

II-7.1.2. Ensayos de Inducción de nodulina temprana en *Medicago truncatula*

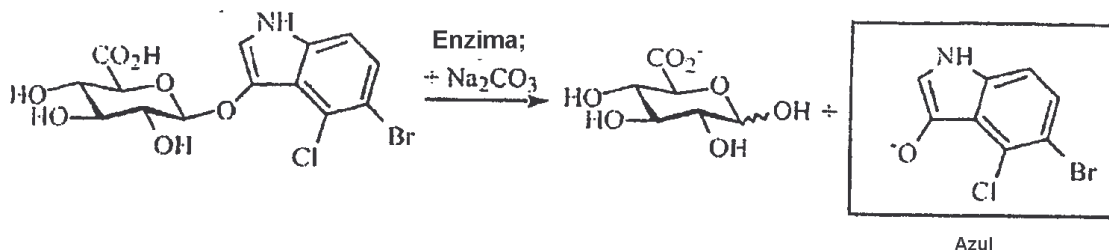
Estos ensayos se realizan para determinar si los LCO sintéticos inducen respuestas simbióticas por medio de la activación de la misma ruta de transducción de la señal que los factores Nod naturales. Los ensayos se realizan en la legumbre modelo *Medicago truncatula*. La actividad del derivado de benzamida sulfatado **3**, sustituido en meta con la cadena de undec-4Z-eniloxi, que es el compuesto sintético más activo en el ensayo de nodulación en alfalfa, se estudia en plantas de "tipo salvaje" y en un mutante en el gen *DMI1* que está alterado en la transducción de la señal del factor Nod (Catoira et. al. *Plant Cell*, 12, 1647-1665, 2000). El compuesto que sirve como referencia es el tetrámero sulfatado **12** acilado con la cadena C16:2Δ2E,9Z, que es un análogo del factor Nod natural. El control es la planta cultivada en ausencia de LCO.

II-7.1.2.1. Gen informador

Es difícil generalmente determinar la regulación de la expresión de un gen concreto, durante un proceso biológico, puesto que la mayor parte de los productos específicos de estos genes no son fácilmente detectables o medible. Para superar este problema, se utiliza una técnica de fusión con "genes informadores", esto es genes que codifican una proteína fácilmente analizable. La fusión consiste en combinar la secuencia de ADN que contiene las regiones reguladoras génicas que es deseable estudiar, con la secuencia de ADN del gen informador. El ensamblaje se reintroduce a continuación en la planta mediante transformación. De este modo, si se expresa el gen diana, el gen informador se expresa automáticamente. Después es cuestión de someter a ensayo la proteína del gen informador.

Con el fin de evitar la interacción negativa con la actividad de la planta, se utilizan genes informadores que no codifican ninguna enzima formada normalmente por las plantas. Una de las enzimas utilizadas más comúnmente es la P-glucuronidasa (GUS) de *Escherichia coli*, una hidrolasa que cataliza la escisión de una gran variedad de β-glucurónidos. Como sustrato comercial de esta enzima, es posible utilizar:

X-Gluc (Sigma B-4782): 5-bromo-4-cloro-3-indolil glucurónido; el anión formado tiene un color azul.



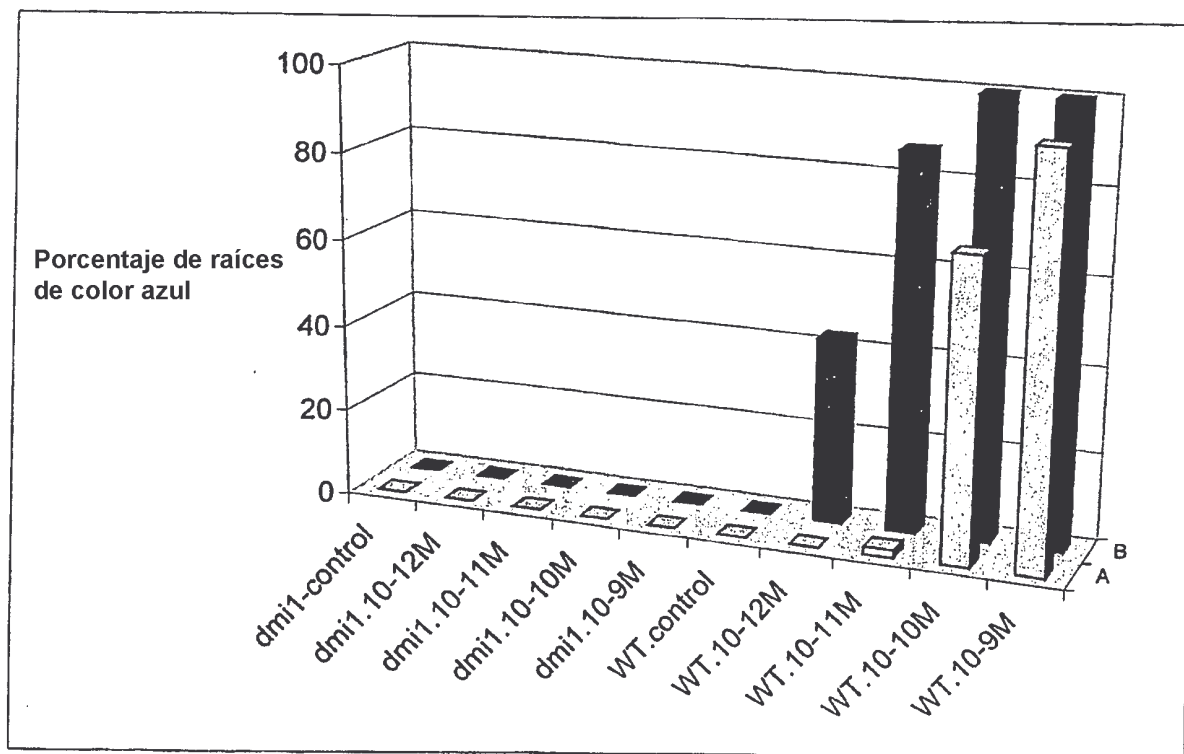
II-7.1.2.2. *Enod1::GUSA*

Los genes de las legumbres implicados en la modulación se pueden clasificar en dos tipos principales: genes de nodulina tempranos (ENOD), que son activados en los primeros días de infección y activación del proceso de nodulación; genes de nodulina tardíos, que no son activados hasta varios días después de la aplicación de la bacteria, y no intervienen hasta el período de maduración de los nódulos.

Se identificó un nuevo gen de *Medicago truncatula*, *MtENOD11*, que codificaba una RPRP (Proteína rica en prolina repetitiva), y se transcribió durante las primeras etapas de infección de la nodulación en las raíces y tejidos con nódulos (Journet et al. *Mol. Plant-Microbe Interact.*, 14, 737-748, 2001). Utilizando la planta *Medicago truncatula* transgénica que expresa la fusión *MtENOD11::GUSA*, es posible determinar si un análogo del factor Nod añadido al medio de cultivo de la planta ha inducido la transcripción del gen *ENOD11*.

Para los ensayos de transcripción de *ENOD11*, se utiliza un medio de Fahraeus como para los ensayos de modulación, pero sin agar. Las plántulas se colocan sobre papel en huecos que contienen el medio de cultivo. Las respuestas de los dos tipos de plantas transgénicas que portan la fusión *MtENOD11::GUS*: se comparan: una planta Jemalong de "tipo salvaje" (WT) y una planta que porta una mutación en el gen *DMI1*, que es incapaz de transducir la señal del factor Nod. Las plantas se dejan crecer durante 5 días y las plántulas se tratan a continuación con diversas concentraciones de LCO. Al cabo de 6 horas, las plántulas se retiran y se colocan en un medio acuoso que contiene X-Gluc durante 1 a 2 horas. A continuación se cuenta el número de raíces que producen una respuesta de color azul característica.

Este ensayo es relativamente sensible, hasta el grado que es posible trabajar a concentraciones de LCO que son inferiores a las de los ensayos de nodulación.



Se encuentra que el derivado de benzamida 3 es aproximadamente 10 veces menos activo que el compuesto de referencia, el tetrámero acilado 12. Por otra parte, en cuanto al compuesto de referencia 12, el derivado de benzamida 3 no induce ninguna respuesta en las plantas que portan la mutación DMI1. Se puede concluir por tanto que el compuesto sintético de tipo benzamida activa la transcripción del gen ENOD11 a través de la misma ruta de transducción que la activada por los factores Nod naturales.

II-7.2 Ensayos de actividad en otras legumbres

Se ha demostrado que los derivados de benzamida sulfatados tienen una actividad biológica similar sobre las raíces de especies de *Medicago* a la del factor Nod de *Sinorhizobium meliloti* sulfatado natural que está N-acilado con una cadena C16:2. Se ha planteado la hipótesis de que el derivado de benzamida es un buen mimético estructural de los factores Nod de *S. meliloti* naturales que tienen un enlace amida entre la cadena oligomérica de la quitina y la cadena hidrófoba con un enlace doble conjugado con el grupo carbonilo. Este tipo de enlace doble conjugado alfa-beta es característico de los factores Nod de los rizobios que nodulan legumbres templadas tales como la alfalfa, el trébol, el guisante, el haba, el garbanzo, etc. . . . En contraste, el rizobio que nodula legumbres de origen tropical tales como la soja, el cacahuete, la judía, la judía de vaca, etc. . . . produce factores Nod en los que el grupo carbonilo no está conjugado con un enlace doble. Por tanto es importante determinar si un análogo de benzamida de un factor Nod natural sin un enlace doble conjugado podría mostrar también actividad biológica sobre la legumbre cognada.

Esta cuestión se dirigió mediante el uso del bioanálisis de deformación de los pelos radiculares de *Lotus corniculatus*. *Lotus corniculatus* es un cultivo forrajero nodulado por rizobios que producen factores Nod bastante similares a los producidos por los rizobios que nodulan la soja: la cadena principal oligomérica de la quitina tiene cinco residuos de glucosamina, la cadena N-acilica es esencialmente ácido vaccénico (C18:1) y el residuo de glucosamina reductor no está sulfatado y está O-sustituido por un residuo de fucosilo. *Lotus corniculatus* se seleccionó como sistema modelo puesto que sus semillas y plántulas son de pequeño tamaño y de cómoda manipulación.

II-7.2.1 Análisis de deformación de los pelos radiculares en *Lotus corniculatus*

Se esterizaron semillas de *Lotus corniculatus* (cv Rodeo). Las semillas germinadas con raicillas de alrededor de 1 cm de longitud se transfirieron asépticamente a placas de agar blando Farhaeus. Las placas se sellaron con Parafilm y se colocaron verticalmente durante dos días en una cámara de crecimiento para plantas (a 25°C, con un período luminoso de 16-hr, una humedad relativa de 75%, OsramVFluora L 77 como tipo de luz, y una intensidad luminosa a nivel de la parte superior de las placas de 30 $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) para permitir el crecimiento de la planta y el desarrollo de pelos radiculares. A continuación se vertieron 2 ml de una disolución estéril de derivado de

factor Nod hasta cubrir el sistema radicular de Lotus, y al cabo de 30 min, se retiró el exceso de líquido. Se realizó una incubación adicional durante 16 hr en la cámara de crecimiento para plantas. Las raíces de las cinco plantas se transfirieron entre portas y cubreobjetos y se observaron por medio de microscopia de campo brillante después de teñirlas con azul de metileno.

- 5 Se estimó la actividad de deformación del pelo (Had) mediante un método de dilución limitante. Los derivados del factor Nod se aplicaron a concentraciones que oscilaban de 10^{-7} M a 10^{-11} M. Se compararon las actividades de dos derivados de quitina DP5, el factor Nod de soja y su análogo benzoilado **10**. Ambos compuestos fueron O-fucosilados en el extremo reductor, pero difirieron en la N-sustitución del residuo de glucosamina no reductor terminal, o bien N-acilado C18:1 como el factor Nod de soja o bien N-benzoilado. Cada compuesto se
- 10 disolvió en agua/etanol 50/50; se añadió Chaps al 0,01% a una concentración 1 mM. Estas disoluciones de partida se diluyeron a continuación en agua. Para estimar la respuesta de la planta, se eligió un criterio de aclarado de las ramificaciones de los pelos (numerosas ramificaciones en más de un sitio del sistema radicular), y las plantas que exhibieron estas reacciones pronunciadas se clasificaron como << + >>. La significación estadística (a $P = 0,05$) de la proporción de respuestas << + >> se calculó utilizando las comparaciones de proporciones basándose en la
- 15 prueba de Fisher <Exacta> (soporte lógico SAS). Los experimentos se llevaron a cabo dos veces. Los datos se proporcionan en la siguiente Tabla:

Tabla: Análisis de deformación de los pelos radicales en *Lotus corniculatus*

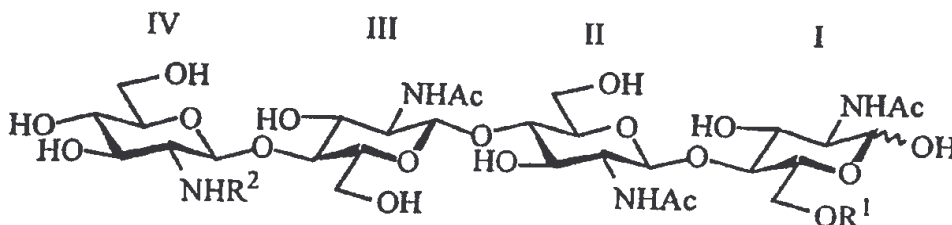
	10^{-7} M	10^{-8} M	10^{-9} M	10^{-10} M	10^{-11} M
Compuesto acilado	+	+	+	+	-
Compuesto benzoilado 10	+	+	+	-	-

- 20 Se utilizaron quince plantas para cada tratamiento y cada dilución. Se utilizaron sesenta y seis plantas de control no tratadas para estimar la variabilidad vegetal intrínseca para el carácter de deformación del Pelo. Las respuestas se clasificaron "+" cuando la proporción de Had+ fue significativamente superior (al nivel de probabilidad $P = 0,05$) entre las plantas tratadas en comparación con el control no tratado. Los datos se analizaron utilizando la prueba de Fisher "Exacta".

- 25 Estos experimentos muestran que el derivado de benzamida **10** tiene una alta actividad sobre el bioanálisis de los pelos radicales de *Lotus corniculatus*, con una actividad significativa a una concentración nanomolar. Se puede concluir por tanto que los derivados de benzamida se podrían utilizar para estimular la actividad simbiótica en las legumbres que son noduladas por rizobios que producen factores Nod que no tienen enlaces dobles conjugados alfa-beta en la cadena acílica, tales como la soja.

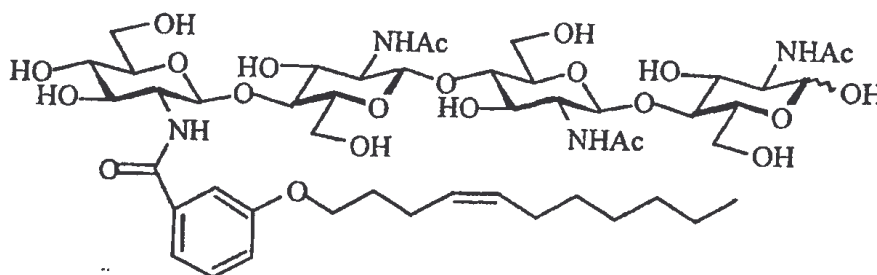
EJEMPLOS

- 30 Para los derivados aromáticos, el anillo se numera de acuerdo con la nomenclatura oficial. Para la descripción de los espectros de RMN para CO y LCO, los azúcares se numeran comenzando en el extremo reductor:



Se adopta la numeración convencional en cada azúcar.

- 35 2-acetamido-4-O-(2-acetamido-4-O[2-acetamido-2-desoxy-4-O-(2-desoxy-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)benzoil)amino-beta-D-glucopiranosil]-beta-D-glucopiranosil]-2-desoxy-beta-D-glucopiranosil)-2-desoxy-D-glucopiranoside (2)



Se disuelven 7,2 mg de **CO-IV(NH₂)** en 200 μ L de agua y 500 μ L de DMF, y se calientan a continuación a 40°C. Después se añaden 36 mg de resina Dowex 1x2-100 (HCO₃⁻), seguido de adición de 160 μ L de una disolución de **19** en THF destilado (26 μ moles). Se añaden 108 mg de resina HCO₃⁻ y 480 μ L de la disolución de **19** en THF destilado (78 μ moles) en tres porciones a lo largo de 48 horas. El medio de reacción se diluye con 3 mL de una mezcla de acetonitrilo/agua 1/1, el medio de reacción se recoge, dejando la resina, y a continuación se filtra a través de lana de algodón para eliminar las cuentas de resina arrastradas. Los productos filtrados se hacen pasar a través de una resina Dowex 50x8-100 (H⁺) y a continuación se concentran, y después se realiza el lavado del residuo sólido con acetato de etilo, y a continuación con agua. Se obtienen 2 mg de un polvo de color blanco, es decir, un rendimiento de 22%.

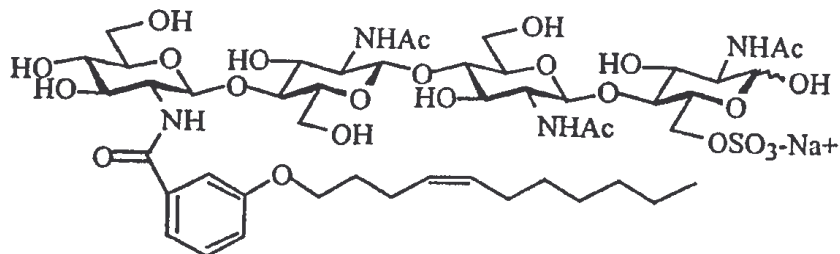
RMN H1 (400 MHz, 20/1 DMSO-d₆/D₂O) δ (ppm):

7,40 - 7,31 (m, 3H, ArH-2, ArH-6 y ArH-5), 7,04 (m, 1H, ArH-4), 5,41 - 5,35 (m, 2H, CH=CH), 4,87 (d, 0,7H, $J_{1,2}$ = 2,3 Hz, H-1 α '), 4,52 (d, 1H, J = 8,3 Hz, H-1 β '), 4,42 (d, 0,3H, J = 8,0 Hz, H-1 β '), 4,33 (2d, 2H, J = 8,3 Hz, H-1 β ''-III), 3,98 (t, 2H, J = 6,0 Hz, ArOCH₂-CH₂), 3,78 - 3,05 (m, 24H, otros H del azúcar), 2,16 (dt, 2H, J = 5,8 y J = 6,7 Hz, CH₂-CH=CH), 1,97 (dt, 2H, J = 6,0 y J = 6,2 Hz, CH=CH-CH₂), 1,81/1,81/1,79 (3s, 9H, 3 COCH₃), 1,80-1,72 (m, 2H, ArOCH₂-CH₂-CH₂), 1,28-1,13 (m, 8H, 4 CH₂), 0,81 (t, 3H, CH₃, J = 6,5 Hz).

Espectro de masas:

Ionización por electropulverización positiva (ESI) m/z = 1183,5 [M Na]

2-acetamido-4-*O*-[2-acetamido-4-*O*-[2-acetamido-2-desoxi-4-*O*-(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)benzoil)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-*O*-sulfo-D-glucopiranosil, sal de sodio (**3**)



Se disuelven 15 mg de **CO-IV(NH₂,S)** (17 μ moles) en 100 μ L de agua y 250 μ L de DMF. A continuación se añaden 3 mg de hidrogenocarbonato de sodio (34 μ moles), seguido de adición de 20 μ L de una disolución de **19** en THF a una concentración de 0,25 g/mL (16,4 μ moles). El medio de reacción se calienta a 60°C y se añaden 100 μ L de la disolución de 48 y 10 mg de hidrogenocarbonato de sodio en seis porciones a lo largo de 18 horas. Después de la concentración, el residuo se purifica colocándolo en diclorometano (DCM)/metanol (5/1) en una columna de sílice, a la vez que se diluye considerablemente, con el fin de eliminar la cadena lipídica. La elución se realiza a continuación con E/M/W (Acetato de etilo/Metanol/Agua (en sus siglas en Inglés) 7/2/1). De este modo se aíslan 6,5 mg de un sólido de color blanco, es decir, un rendimiento de 33%.

RMNH1 (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

7,48 y 7,41 (m, 2 H, ArH-2 y ArH-6), 7,36 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,6}$ 7,7 Hz y $J_{5,4}$ 8,1 Hz), 7,07 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ = $J_{4,6}$ 1,4 Hz), 5,41 (m, 2 H, CH=CH), 5,03 (d, 0,8 H, H-1 α ', $J_{1\alpha',2}$ 3,2 Hz), 4,68 - 4,59 - 4,50 (3 d, 3 H, H-1 β ''-III, $J_{1\beta,2}$ 8,4 Hz, 8,5 Hz y 8,7 Hz), 4,56 (d, 0,2 H, H-1 β ', $J_{1\beta,2}$ 7,7 Hz), 4,25 - 3,30 (m, 26 H, CH₂-OAr, otros H de los azúcares), 2,25 (td, 2 H, CH₂-CH=CH-CH₂, J 6,7 Hz y J 6,2 Hz), 2,10 - 1,90 (m, 11 H, CH₂-CH=CH-CH₂ y 3 CH₃CO), 1,83 (tt, 2H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6,7 Hz), 1,35 - 1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,88 (m, 3 H, CH₃)

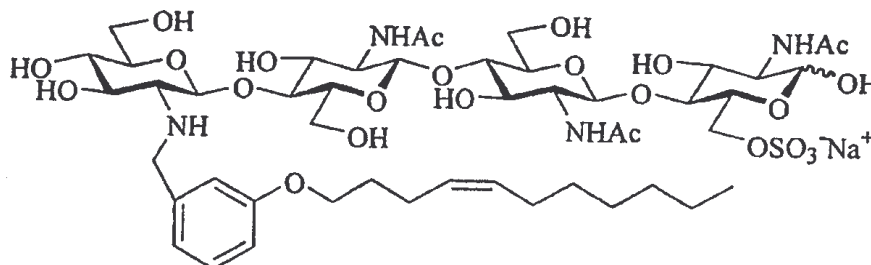
Espectro de masas:

ESI Negativo m/z = 1139,4 [M-Na-]

UV: 289 nm

Fluorescencia: λ_{ex} : 289 nm; λ_{em} : 345 nm

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)bencil)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranososa, sal de sodio (**4**)



5

Se disuelven 11 mg de **CO-IV(NH₂,S)** (12 μ moles) en 0,5 mL de DMF a lo que se añaden 12 mg de bromuro de litio. 2 mg de cianoborohidruro de sodio (32 μ moles) y 100 μ L de una disolución de 17 en THF a una concentración de 73 mg/mL (26 μ moles). El medio de reacción se calienta a 40°C durante 4 horas. Cada 2 horas, se añaden 2 equivalentes de aldehído y 2,5 equivalentes de cianoborohidruro de sodio, es decir, en total 12 equivalentes de aldehído y 15 equivalentes de cianoborohidruro de sodio. Aunque la conversión no sea completa, la reacción se detiene mediante la destrucción del cianoborohidruro de sodio en exceso con ácido clorhídrico 0,5 N. Cuando ha finalizado el desprendimiento de gas, el medio se diluye en agua y se liofiliza. La sustancia resultante se recoge en agua, se añaden 5 mg de hidrogenocarbonato de sodio (59 μ moles) para volver a pH alcalino, y la sustancia resultante se evapora simultáneamente a continuación dos veces con metanol. El sólido de color blanco residual se coloca en DCM/metanol (5/1) en una columna de sílice, mientras se diluye considerablemente, con el fin de eliminar la cadena lipídica. La elución se realiza a continuación con E/M/W (5/2/1) y a continuación (4/1/1). De este modo se aíslan 10 mg de agujas de color blanco, es decir, un rendimiento de 71%.

RMNH1 (400 MHz, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (ppm):

7,31 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{4,5}$ 8,2 Hz y $J_{5,6}$ 7,8 Hz), 7,02 (m, 2 H, ArH-2 y ArH-6), 6,90 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2,3 Hz), 5,51 (m, 2 H, CH=CH), 5,08 (d, 0,8 H, H-1 α^I , $J_{1\alpha,2}$ 3,1 Hz), 4,67 (m, 2,2 H, H-1 $\beta^{I,II,III}$), 4,47 (d, 1 H, H-1 β^{IV} , $J_{1\beta,2}$ 8,0 Hz), 4,06 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 3,94 (s, 2H, NH-CH₂-Ar), 4,25 - 3,45 (m, 23 H, otros H de los azúcares), 2,45 (dd, 1H, H₂^{IV}, $J_{1\beta,2} = J_{2,3}$ 8,8 Hz), 2,31 - 2,12 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2,07 - 2,04 - 2,01 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1,89 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,9 Hz), 1,45 - 1,25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,97 (t, 3 H, CH₃, J 6,8 Hz)

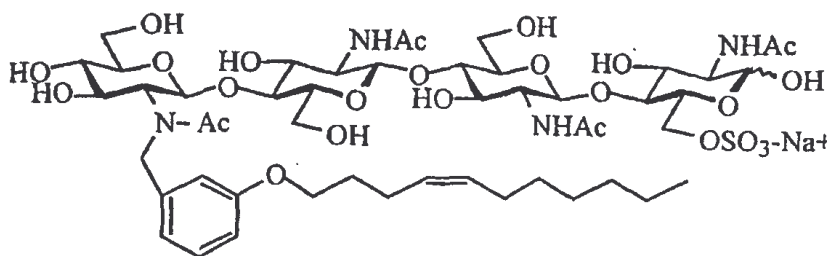
RMN C¹³ (50 MHz, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (ppm):

172 (3 CH₃CO), 160 (ArC-3), 132-131-130 (ArC-1, ArC-5, CH=CH), 122 (ArC-6), 115 (ArC-2, ArC-4), 105 (C-1 $\beta^{II,III,IV}$), 98 (C-1 β^I), 92 (C-1 α^I), 82 - 53 (21 C de los azúcares y Ar-CH₂-NH), 68 (CH₂-OAr), 33-23 (10 CH₂ y 3 CH₃CO), 14 (CH₃)

Espectro de masas:

ESI Negativo m/z = 1125,4 [M-Na]⁻

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)bencil)acetamido- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranososa, sal de sodio (**5**)



Se añaden 20 mg de hidrogenocarbonato de sodio y 15 μ L de anhídrido acético a una disolución de 13 mg de **4** (11 μ moles) en 0,3 mL de E/M/W (1/1/1). El medio de reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de la concentración, el aceite residual se recoge en E/M/W (1/1/1) y se añade resina Dowex 50x8-100H. La mezcla se filtra y al producto filtrado se le añade resina Amberlite IR¹20 Na. Después de filtrar y concentrar, el producto se purifica por medio de cromatografía en E/M/W (4/1/1). De este modo se aíslan 10 mg de

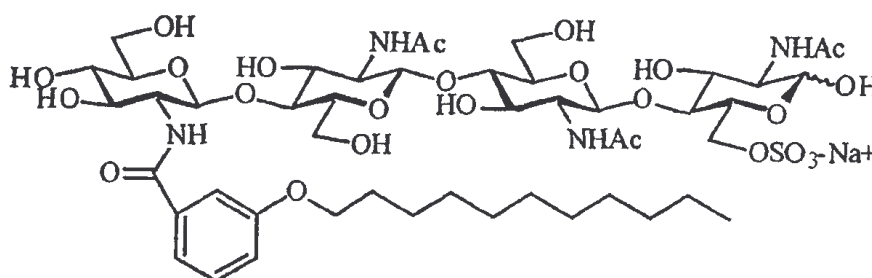
un sólido de color blanco, es decir, un rendimiento de 77%.

RMNH1 (400 MHz, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (ppm): 7,25 - 7,18 (2 t, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 7,8 Hz y $J_{5,6}$ 7,9 Hz), 7,10 - 6,85 (m, 2 H, ArH-2 y ArH-6), 6,82 - 6,75 (2 d, 1 H, ArH-4), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 5,06 (d, 0,6 H, H-1 α , $J_{1\alpha,2}$ 3,4 Hz), 4,75 - 4,35 (m, 3,4 H, H-1 $\beta^{I,II,III,IV}$), 4,30 - 4,05 (m, 2 H, H-6a,b), 4,00 - 3,30 (m, 25 H, otros H de los azúcares y CH₂-OAr), 3,80 (s, 2 H, NAc-CH₂-Ar), 2,90 (m, 1 H, H-2^{IV}), 2,23 - 2,03 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,99 - 1,90 (m, 12 H, CH₃CO), 1,80 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,9 Hz), 1,35 - 1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,87 (m, 3 H, CH₃)

RMN C¹³ (50 MHz, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (ppm): 176 (CH₃CO_N), 174-173-173 (3 CH₃CO), 161 (ArC-3), 141 (ArC-1), 132-130-129-127 (ArC-2, ArC-4, ArC-5, ArC-6, CH=CH), 103 (3 C-1 $\beta^{I,II,IV}$), 100 (C-1 β^I), 92 (C-1 α^I), 82-50 (24 C de los azúcares, Ar-CH₂-NH y CH₂-OAr), 33-23 (10 CH₂ y 3 CH₃CO), 14 (CH₃)

Espectro de masas: ESI Negativo m/z = 1067,4 [M-Na]-

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undecaniloxi)benzoi)amino- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranososa, sal de sodio (**6**)

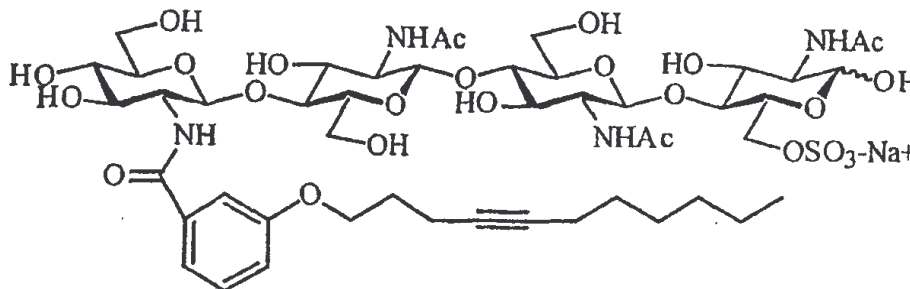


Se disuelven 15 mg de **CO-IV(NH₂,S)** (17 μ moles) en 100 μ L de agua y 250 μ L de DMF. Después se añaden 6 mg de hidrogenocarbonato de sodio (71 μ moles) y a continuación 25 μ L de una disolución de **23** en THF a una concentración de 210 mg/mL (17 μ moles). El medio de reacción se calienta a 60°C y se añaden 200 μ L de la disolución de cloruro y 16 mg de hidrogenocarbonato de sodio en ocho porciones a lo largo de 24 horas. Después de la concentración, el residuo se purifica colocándolo en DCM/metanol (5/1) en una columna de sílice, mientras se diluye considerablemente, con el fin de eliminar la cadena lipídica. La elución se realiza a continuación con E/M/W (4/1/1). De este modo se aíslan 6,3 mg de un sólido de color blanco, es decir, un rendimiento de 32%.

RMNH1 (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/3)) δ (ppm): 7,44 (m, 2 H, ArH-2 y ArH-6), 7,39 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4} = J_{5,6}$ 7,9 Hz), 7,10 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6} = J_{4,2}$ 2,1 Hz), 5,05 (d, 0,7 H, H-1 α , $J_{1\alpha,2}$ 3,0 Hz), 4,70 - 4,40 (m, 3,3 H, H-1 $\beta^{I,II,III,IV}$), 4,22 (m, 1 H, H-6a), 4,10 - 3,20 (m, 24 H, CH₂-OAr y otros H del azúcar), 2,03 - 1,99 - 1,96 (3 s, 9 H, CH₃CO), 1,80 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1,35 - 1,25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,92 (t, 3 H, CH₃, J 6,5 Hz)

Espectro de masas: ESI Negativo m/z = 1141,5 [M-Na]-

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-iniloxi)benzoi)amino- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranososa, sal de sodio (**7**)



Se disuelven 14 mg de **CO-IV(NH₂,S)** (16 μ moles) en 100 μ L de agua y 250 μ L de DMF. Después se añaden 5 mg de hidrogenocarbonato de sodio (60 μ moles) y a continuación 25 μ L de una disolución de **27** en THF a una concentración de 190 mg/mL (16 μ moles). El medio de reacción se calienta a 60°C y se añaden en ocho porciones 200 μ L de la disolución de cloruro y 16 mg de hidrogenocarbonato de sodio a lo largo de 24 horas. Después de la concentración, el residuo se purifica colocándolo en DCM/metanol (5/1) en una columna de sílice, mientras se diluye considerablemente, con el fin de eliminar la cadena lipídica. La elución se realiza a continuación con E/M/W (4/1/1). De este modo se aíslan 5,7 mg del producto esperado en forma de un sólido de color blanco, es decir, un rendimiento de 31%.

RMNH1 (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm): 7,43 (m, 2 H, ArH-2 y ArH-6), 7,37 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,1 Hz y $J_{5,6}$ 8,0 Hz), 7,10 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2} = J_{4,6}$ 2,0 Hz), 5,04 (d, 0,7 H, H-1 α , $J_{1\alpha,2}$ 3,3 Hz), 4,65 - 4,59 (2 d, 2 H, H-1 $\beta^{II,III}$, $J_{1\beta,2}$ 28,4 Hz y $J_{1\beta,2}$ 8,5 Hz), 4,54 (d, 0,3 H, H-1 β^I , $J_{1\alpha,2}$ 7,9 Hz), 4,49 (d, 1 H, H-1 β^{IV} , $J_{1\beta,2}$ 8,7 Hz), 4,23 (dd, 1 H, H-6a, $J_{6a,6b}$ 11,1 Hz y $J_{6a,5}$ 3,7 Hz), 4,12 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,2 Hz), 4,10 - 3,40 (m, 21 H, otros H de los azúcares), 2,35 - 2,13 (2 m, 4 H, CH₂-C $\equiv$ C-CH₂), 2,02 - 1,98 - 1,96 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1,92 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1,45 - 1,25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,88 (t, 3 H, CH₃, J 6,7 Hz)

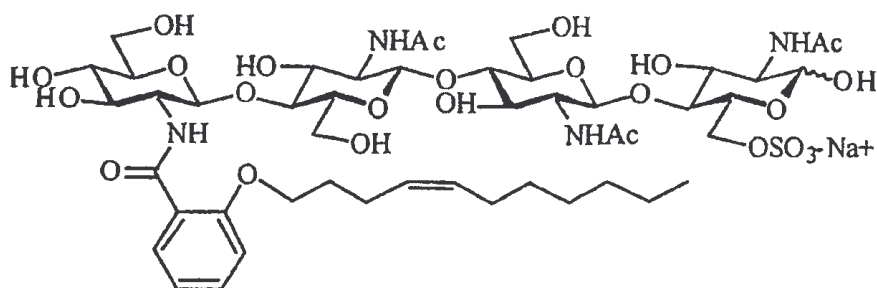
RMN C¹³ (62,5 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

173 (3 CH₃CO), 170 (NCOAr), 158 (ArC-3), 137 (ArC-1), 131 (ArC-5), 121 (ArC-6), 119 (ArC-4), 115 (ArC-2), 103 (C-1 $\beta^{II,III,IV}$), 96 (C-1 β^I), 92 (C-1 α^I), 82 - 50 (20 C de los azúcares, C $\equiv$ C y CH₂-OAr), 33 - 16 (7 CH₂ y 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Espectro de masas:

ESI Negativo $m/z = 1137,1$ [M-Na]⁻

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-2-(undec-4Z-eniloxi)benzoyl)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranososa, sal de sodio (**8**)



Se disuelven 10 mg de **CO-IV(NH₂,S)** (11 μ moles) en 100 μ L de agua y 250 μ L de DMF. Después se añaden 2 mg de hidrogenocarbonato de sodio (24 μ moles) y a continuación 15 μ L de una disolución de **31** en THF a una concentración de 115 mg/mL (6 μ moles). El medio de reacción se calienta a 60°C y se añaden en siete porciones 105 μ L de la disolución de cloruro y 6 mg de hidrogenocarbonato de sodio a lo largo de 18 horas. Después de la concentración, el residuo se purifica colocándolo en DCM/metanol (5/1) en una columna de sílice, mientras se diluye considerablemente, con el fin de eliminar la cadena lipídica. La elución se realiza a continuación con E/M/W (9/2/1). De este modo se aíslan 6,2 mg de un sólido de color blanco, es decir, un rendimiento de 48% (pero una conversión de solo 50%).

RMNH1 (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

7,99 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,5 Hz y $J_{6,4}$ 1,8 Hz), 7,55 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,3}$ 8,3 Hz y $J_{4,5}$ 7,8 Hz), 7,20 (d, 1 H, ArH-3), 7,10 (dd, 1 H, ArH-5), 5,52 (m, 2 H, CH=CH), 5,06 (d, 0,7 H, H-1 α , $J_{1\alpha,2}$ 3,0 Hz), 4,70 - 4,60 - 4,53 (4 d superpuesto, 3,6 H, H-1 $\beta^{I,II,III,IV}$), 4,20 - 3,40 (m, 25 H, otros H de los azúcares y CH₂-OAr), 2,33 - 2,11 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2,03 - 2,01 - 2,00 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 2,05 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1,50 - 1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,94 (t, 3 H, CH₃, J 6,8 Hz)

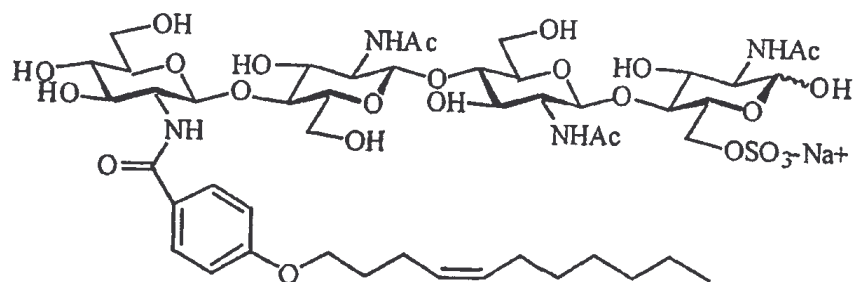
RMN C¹³ (62,5 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

172 (3 CH₃CO), 171 (NCOAr), 158 (ArC-1), 133 (ArC-4, CH=CH), 129 (ArC-6), 122 (ArC-5), 114 (ArC-3), 103 (C-1 $\beta^{II,III,IV}$), 96 (C-1 β^I), 92 (C-1 α^I), 82 - 50 (todos los demás C de los azúcares y CH₂OAr), 33 - 24 (7 CH₂ y 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Espectro de masas:

ESI Negativo $m/z = 1139,5$ [M-Na]⁻

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-4-(undec-4Z-eniloxi)benzoyl)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranososa, sal de sodio (**9**)



Se disuelven 10 mg de **CO-IV(NH₂,S)** (11 μ moles) en 100 μ L de agua y 250 μ L de DMF. Después se añaden 2 mg de hidrogenocarbonato de sodio (24 μ moles) y a continuación 15 μ L de una disolución de **35** en THF a una concentración de 115 mg/mL (6 μ moles). El medio de reacción se calienta a 60°C y se añaden en siete porciones 105 μ L de la disolución de cloruro y 6 mg de hidrogenocarbonato de sodio a lo largo de 17 horas. Después de la concentración, el residuo se purifica colocándolo en DCM/metanol (5/1) en una columna de sílice, mientras se diluye considerablemente, con el fin de eliminar la cadena lipídica. La elución se realiza a continuación con E/M/W (9/2/1). De este modo se aíslan 5,2 mg de un sólido de color blanco, es decir, un rendimiento de 40% (pero una conversión de solo 60%).

10 RMNH1 (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

7,89 (d, 2 H, ArH-2 y ArH-6, $J_{2,3} = J_{6,5}$ 8,8 Hz), 7,04 (d, 2 H, ArH-3 y ArH-5), 5,48 (m, 2 H, CH=CH), 5,05 (d, 0,6 H, H-1 α , $J_{1\alpha,2}$ 3,1 Hz), 4,69 - 4,55 - 4,50 (4 d superpuesto, 3,6 H, H-1 $\beta^{III,IV}$), 4,30 - 3,40 (m, 23 H, otros H de los azúcares), 4,10 (t, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,28 - 2,09 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2,02 - 1,99 - 1,97 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1,89 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1,45 - 1,25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,93 (t, 3 H, CH₃, J 7,0 Hz)

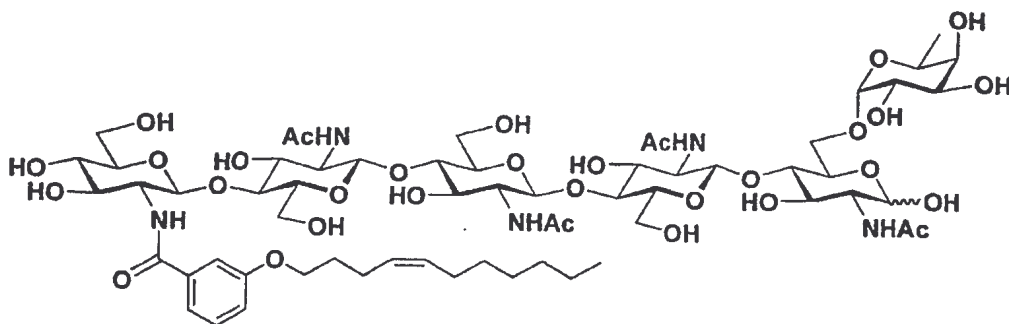
15 RMN C¹³ (62,5 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

172 (3 CH₃CO), 169 (NCOAr), 163 (ArC-1), 132-130-129 (ArC-2, ArC-6, CH=CH), 115 (ArC-3, ArC-5), 103 (C-1 $\beta^{III,IV}$), 97 (C-1 β), 92 (C-1 α), 83 - 50 (todos los demás C de los azúcares y CH₂OAr), 33 - 23 (7 CH₂ y 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Espectro de masas:

20 ESI Negativo m/z = 1139,5 [M-Na]-

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O--(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)benzoyl)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-(α -L-fucopiranosil)-D-glucopiranososa (**10**)



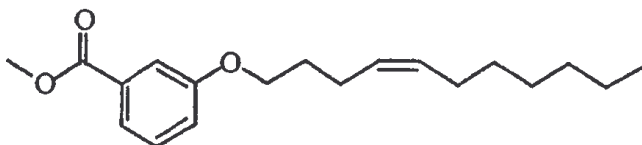
25 El pentámero de fucosilo **CO-V(NH₂, Fuc)** (7,3 mg, 6,4 μ moles) se disuelve en H₂O (140 μ L), seguido de la adición de DMF (350 μ L) y la mezcla se lleva a 30°C. A continuación se añade una resina Dowex 1x2-100 (HCO₃⁻), seguido de la adición de una disolución (THF, 110 μ L) del cloruro de ácido **19** (6 mg). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas, tiempo durante el cual se realizan tres nuevas adiciones de resina y de solución de cloruro de ácido. El medio de reacción se diluye a continuación en H₂O/CH₃CN (1/1, 2 mL), se calienta a 56°C, y el sobrenadante se filtra después a través de lana de algodón. Las cuentas de resina y la paredes del matraz se extraen varias veces a 56°C. con H₂O/CH₃CN (4/1, 7/3, 3/2, 1/1, 2/3, 3/7 y 1/4, 2 mL cada vez). Las diversas fracciones se hacen pasar a través de una resina Dowex 50x8-100 (H⁺), y a continuación se reúnen y se concentran. El residuo se lava sucesivamente con EtOAc (3x1 mL) y luego con H₂O (3x1 mL), y a continuación se vuelve a disolver en H₂O/CH₃CN (1/1, 10 mL) mediante calentamiento a 56°C, y luego por medio de sonicación. La disolución se liofiliza a continuación, y el producto esperado se obtiene en forma de un polvo de color blanco (2,5 mg, 28%).

La sustancia de partida retenida en la resina ácida se eluye a continuación (2,3 mg, 31%) utilizando una solución acuosa de amoníaco (H₂O, 2%).

RMNH1 (400 MHz, DMSO-d₆/D₂O 20/1) δ (ppm):

5 7,43 - 7,30 (m, 3 H, ArH-2, ArH-6 y ArH-5); 7,05 (m, 1 H, ArH-4); 5,45 - 5,32 (m, 2 H, CH=CH); 4,84 (d, 0,8 H, J_{1,2} = 1,9 Hz, H-1α^I); 4,66 (d, 0,8 H, J_{1,2} < 1,0 Hz, H-1Fuc-GlcNAcα), 4,65 (d, 0,2 H, J_{1,2} < 1,0 Hz, H-1Fuc-GlcNAcβ), 4,52 (d, H, J = 8,5 Hz, H-1β^{IV}), 4,45/4,35/4,33 (4d, 4 H, J = 8,5 Hz, H-1β^{II-IV}), 4,42 (d, 0,2 H, J = 7,0 Hz, H-1β^I); 3,99 (t, 2 H, J = 6,1 Hz, ArOCH₂-CH₂), 3,88 (dt, 1 H, H-5Fuc), 3,78 - 3,05 (m, 33 H, otros H del azúcar), 2,17 (dt, 2 H, J = 6,0 y J = 6,8 Hz, CH₂-CH=CH), 1,99 (dt, 2 H, J = 5,9 y J = 6,2 Hz, CH=CH-CH₂), 1,82/1,81/1,81/1,79 (4s, 12 H, 4 COCH₃), 1,80 - 1,72 (m, 2 H, ArOCH₂-CH₂), 1,31 - 1,15 (m, 8 H, 4 CH₂), 1,08 (d, 0,6 H, J_{5,6} = 6,9 Hz, H-6Fuc-GlcNAcβ), 1,05 (d, 2,4 H, J_{5,6} = 6,5 Hz, H-6Fuc-GlcNAcα), 0,82 (t, 3 H, CH₃, J = 6,5 Hz).

3-(undec-4Z-eniloxi)benzoato de metilo (**15**)



15 Se añaden 850 mg de **14** (6,15 mmoles) y 900 mg de K₂CO₃ (6,51 mmoles) a 1,7 g de **13** (6,07 mmoles) en DMF anhidra (20 mL). Después de la reacción durante 4 horas a 90 °C, el medio de reacción se concentra, se recoge en DCM y a continuación se lava con agua. Se obtienen 1,87 g de un aceite de color amarillo, y se someten a cromatografía sobre gel de sílice en pentano/acetato de etilo (50/1). Se aíslan 1,37 g de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 76%.

RMNH1 (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

20 7,60 (ddd, 1 H, ArH-6, J_{6,5} 8,0 Hz y J_{6,4} = J_{6,2} 0,5 Hz), 7,52 (dd, 1 H, ArH-2, J_{2,4} 3,0 Hz), 7,31 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8,0 Hz), 7,07 (ddd, 1 H, ArH-4), 5,38 (m, 2 H, CH=CH), 3,98 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 3,89 (s, 3 H, OCH₃), 2,22 - 1,99 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,83 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,55 - 1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,84 (t, 3 H, CH₃, J 7,5 Hz)

RMN C¹³ (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

131-129-128 (C-5, CH=CH), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 66 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32 - 22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

25 Espectro de masas:

ESI positivo m/z = 327,2 [M Na]

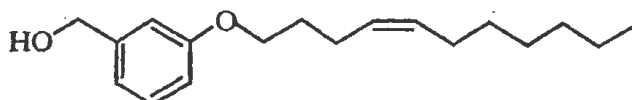
Alta res. Calculado para C₁₉H₂₈O₃Na: 327,193614, Encontrado: 327,193200

Análisis elemental:

	Calc.	Encontrado
30 C	74,96	74,68
H	9,27	9,37
O	15,77	15,79

Infrarrojo (cm⁻¹): 2970-2950-2927-2858-1726-1586-1446-1288-1228-756

alcohol 3-(undec-4Z-eniloxi)bencílico (**16**)



35 Se añaden 35 mg de hidruro de litio y aluminio (922 μmoles), a 0 °C, a 140 mg de **15** (460 μmoles) en éter (3 mL). Después de la reacción durante 1 hora 30 minutos, el medio de reacción se diluye con éter y se hidroliza con dos gotas de agua. Después de filtrar a través de Celite, secar sobre Na₂SO₄ y concentrar, se aíslan 127 mg de un aceite incoloro, es decir, un rendimiento de 99%.

RMNH1 (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

7,18 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,6}$ 8,0 Hz y $J_{5,4}$ 8,3 Hz), 6,84 (m, 2 H, ArH-2 y ArH-4), 6,75 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2,9 Hz), 5,32 (m, 2 H, CH=CH), 4,58 (s, 2 H, CH₂OH), 3,89 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,16 - 1,95 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,76 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,45 - 1,18 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,84 (t, 3H, CH₃, J 6,3 Hz)

5 RMN C¹³ (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

159 (C-3), 142 (C-1), 131-130-128 (C-5, CH=CH), 119 (C-6), 114 (C-4), 113 (C-2), 67 (CH₂-OAr), 65 (CH₂OH), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

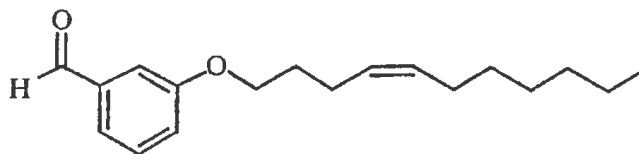
Espectro de masas:

ESI positivo m/z = 299,2 [M Na]

10 Alta res. Calculado para C₁₈H₂₈O₂Na: 299,198700, Encontrado: 299,199250

Infrarrojo (cm⁻¹): 3329, 3005, 2940, 2925, 2855, 1669, 1602, 1452, 1264

3-(undec-4Z-eniloxi)benzaldehído (**17**)



15 Se añaden 10 mL de DCM anhidra y a continuación 190 mg de PCC (881 μmoles) en argón a 120 mg del alcohol **16** (434 μmoles) secado mediante coevaporación con tolueno. La reacción se calienta al punto de reflujo de la DCM durante 1 hora. Después de enfriar, el medio de reacción se diluye con éter y se filtra a través de Florisil. Después de la concentración, se obtienen 118 mg de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 99%.

RMNH1 (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

20 9,95 (s, 1 H, CHO), 7,42 (m, 2 H, ArH-6 y ArH-5), 7,36 (d, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}$ 2,9 Hz), 7,15 (m, 1 H, ArH-4), 5,39 (m, 2 H, CH=CH), 3,99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,21 - 1,99 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,84 (tt, 2H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,40 - 1,15 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,84 (t, 3H, CH₃, J 6,6 Hz)

RMN C¹³ (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

192 (CHO), 160 (C-3), 138 (C-1), 131-130-128 (C-5, CH=CH), 123 (C-6), 122 (C-4), 113 (C-2), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

25 Espectro de masas:

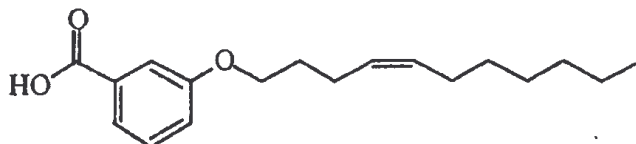
Ionización química (IQ) solución al 1% en DCM

Un pico de desorción fino

M + 1 = 275

Infrarrojo (cm⁻¹): 3005-2940-2927-2855-2723-1700-1599-1452-1263-787

30 ácido 3-(undec-4Z-eniloxi)benzoico (**18**)



35 Se añaden en porciones 4 mL de una disolución 1 N de hidróxido de sodio (4,0 mmoles) a 1,14 g de **17** (3,74 mmoles) en metanol (30 mL). La disolución se somete a reflujo durante la noche. Se añaden 4 mL adicionales de una disolución 1 N de hidróxido de sodio, y la mezcla se somete a reflujo durante 1 hora 30 minutos adicional. Después de la evaporación del disolvente, el medio de reacción se acidula con HCl 0,5 N y se extrae con DCM. Se obtienen 1,04 g de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 96%.

RMNH1 (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

10,00 - 9,00 (d ancho, 1 H, CO₂H), 7,69 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,8 Hz), 7,60 (d, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}$ 2,4 Hz), 7,35 (dd, 1 H,

ArH-5, $J_{5,4}$ 8,3 Hz), 7,14 (dd, 1 H, ArH-4), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 4,00 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,21 - 2,00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,85 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,35 - 1,05 (m, 8H, 4 CH₂), 0,85 (t, 3 H, CH₃, J 6,5 Hz)

RMN C¹³ (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

- 5 172 (CO₂H), 159 (C-3), 131-130-130-128 (C-1, C-5, CH=CH), 121-122 (C-4, C-6), 115 (C-2), 67 (CH₂-OAr), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Espectro de masas:

ESI Negativo m/z = 289,1 [M-H]⁻

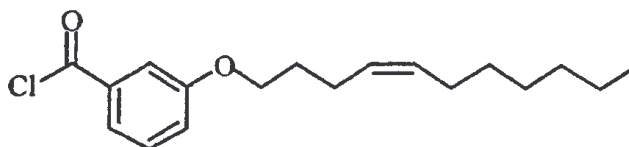
Alta res. Calculado para C₁₈H₂₅O₃: 289,180370, Encontrado: 289,180730

- 10 Análisis elemental:

	Calc.	Encontrado
C	74,45	74,29
H	9,02	9,01

Infrarrojo (cm⁻¹): 2970-2950-2925-2854-1695-1585-1286-757

- 15 cloruro de 3-(undec-4Z-eniloxi)benzoilo (**19**)



Se añaden 1 mL de cloruro de oxalilo (11,5 mmoles) y dos gotas de DMF anhidra en argón a 100 mg de **18** secado en tolueno (345 μ moles) disueltos en 20 mL de DCM anhidra. El medio se agita a temperatura ambiente durante dos horas, y a continuación se concentra para producir 106 mg del cloruro esperado en forma de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 99%.

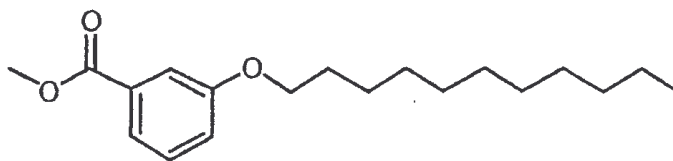
20

RMNH1 (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

7,71 (ddd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 8,3 Hz, $J_{6,4}$ 2,4 Hz y $J_{6,2}$ 0,9 Hz), 7,57 (dd, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}$ 1,6 Hz), 7,39 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,3 Hz), 7,20 (ddd, 1 H, ArH-4), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 3,99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,23 - 2,00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,85 (tt, 2H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 7,0 Hz), 1,28 - 1,15 (m, 8H, 4 CH₂), 0,85 (t, 3 H, CH₃, J 6,5 Hz)

25

3-(undeciloxi)benzoato de metilo (**21**)



Se añaden 350 mg de **14** (2,30 mmoles) y 330 mg de K₂CO₃ (2,39 mmoles) a 554 mg de 1-bromoundecano (2,35 mmoles) en DMF anhidra (7 mL). Después de la reacción durante 16 horas a 90°C, el medio de reacción se concentra, se recoge en DCM y a continuación se lava con agua. Se obtienen 607 mg de un aceite de color amarillo, y se someten a cromatografía sobre gel de sílice en pentano/acetato de etilo (60/1). Se aíslan 579 mg del producto de acoplamiento esperado en forma de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 82%.

30

RMNH1 (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

7,62 (m, 1 H, ArH-6), 7,55 (m, 1 H, ArH-2), 7,34 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,1 Hz y $J_{5,6}$ 7,7 Hz), 7,10 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2,8 Hz y $J_{4,2}$ 0,8 Hz), 4,00 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,6 Hz), 3,92 (s, 3 H, OCH₃), 1,80 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6,6 Hz y J 6,4 Hz), 1,52-1,20 (m, 16 H, 8 CH₂), 0,89 (t, 3 H, CH₃, J 6,7 Hz)

35

RMN¹³ (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

167 (CO₂CH₃), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 68 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (9 CH₂), 14 (CH₃)

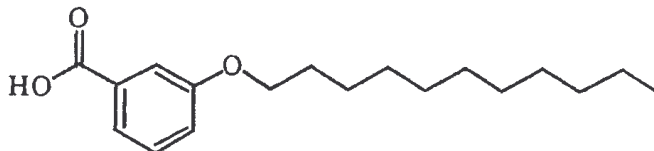
Espectro de masas:

ESI positivo $m/z = 329,2$ [M Na]

Alta res. Calculado para $C_{19}H_{30}O_3Na$: 329,209264, Encontrado: 329,207940

Infrarrojo (cm^{-1}): 2950-2925-2854-1727-1586-1446-1287-1228-756

5 ácido 3-(undeciloxi)benzoico (**22**)



Se añaden en porciones 600 μL de una disolución 1 N de hidróxido de sodio (600 μ moles) a 112 mg de **21** (366 μ moles) en metanol (4 mL). La disolución se somete a reflujo durante. Después de la evaporación del disolvente, el medio de reacción se acidula con HCl 0,5 N y se extrae con DCM. Se obtienen 107 mg del ácido esperado en forma de un sólido de color blanco, es decir, un rendimiento de 99%.

RMNH1 (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

7,70 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,8 Hz), 7,62 (m, 1 H, ArH-2), 7,38 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,0 Hz), 7,16 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2,1 Hz), 4,02 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,5 Hz), 1,99 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6,6 Hz), 1,55 - 1,20 (m, 16 H, 8 CH₂), 0,89 (t, 3 H, CH₃, J 6,5 Hz)

15 RMN C^{13} (62,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

171 (C=O), 159 (C-3), 130 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 121 (C-4), 115 (C-2), 68 (CH₂-OAr), 32-23 (9 CH₂), 14 (CH₃)

Espectro de masas:

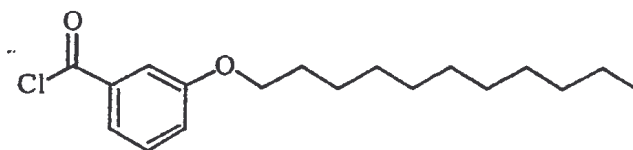
ESI Negativo $m/z = 291,2$ [M-H]⁻

Alta res. Calculado para $C_{18}H_{27}O_3$: 291,196020, Encontrado: 291,196560

20 Infrarrojo (cm^{-1}): 2950-2920-2850-2700-2400-1680-1603-1455-1420-1312-1247-757

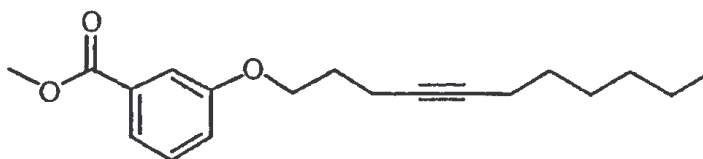
Punto de fusión: 88 °C.

cloruro de 3-(undecaniloxi)benzoilo (**23**)



25 Se añaden 1 mL de cloruro de oxalilo (11,5 mmoles) y dos gotas de DMF anhidra en argón a 93 mg del ácido secado con tolueno **22** (318 μ moles) disuelto en 20 mL de DCM anhidra. El medio se agita a temperatura ambiente durante dos horas, y a continuación se concentra para producir 99 mg de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 99%.

3-(undec-4-inoxi)benzoato de metilo (**25**)



30

Se añaden 325 mg de **14** (2,14 mmoles) y 300 mg de K_2CO_3 (2,17 mmoles) a 600 mg de **24** (2,16 mmoles) en DMF anhidra (7 mL). Después de la reacción durante 6 horas a 90 °C, el medio de reacción se concentra, se lava con DCM y a continuación se recoge en agua. Se obtienen 639 mg de un aceite de color amarillo, y se someten a cromatografía sobre gel de sílice en pentano/acetato de etilo (50/1). Se aíslan 429 mg de un aceite de color amarillo,

es decir, un rendimiento de 66%.

RMNH1 (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

7,63 (m, 1 H, ArH-6), 7,57 (m, 1 H, ArH-2), 7,31 (dd, 1H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,1 Hz y $J_{5,6}$ 7,8 Hz), 7,11 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2,4 Hz y $J_{4,2}$ 0,8 Hz), 4,11 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,2 Hz), 3,92 (s, 3 H, OCH₃), 2,39 - 2,15 (2 m, 4 H, CH₂-C≡C-CH₂), 1,98 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-C≡C, J 6,5 Hz), 1,52-1,23 (m, 8H, 4 CH₂), 0,88 (t, 3H, CH₃, J 6,7 Hz)

RMN C¹³ (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

167 (CO₂CH₃), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 81-79 (C≡C), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 31-15 (7 CH₂), 14 (CH₃)

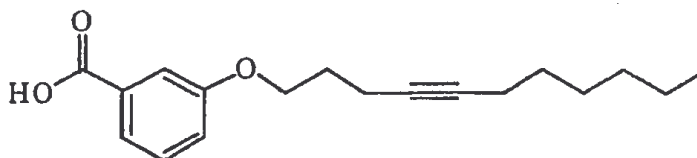
Espectro de masas:

ESI positivo m/z = 325,1 [M Na]

Alta res. Calculado para C₁₉H₂₆O₃Na: 325,177964, Encontrado: 325,178070

Infrarrojo (cm⁻¹): 2950-2931-2857-1726-1586-1446-1288-1228-756

ácido 3-(undec-4-iniloxi)benzoico (**26**)



Se añaden en porciones 300 μL de una disolución 1 N de hidróxido de sodio (300 μmoles) a 48 mg de **25** (157 μmoles) en metanol (2 mL). La disolución se somete a reflujo durante 1 hora 30 minutos. Después de la evaporación del disolvente, el medio de reacción se acidula con HCl 0,5 N y se extrae con DCM. Se obtienen 45 mg de un aceite de color amarillo claro, es decir, un rendimiento de 99%.

RMNH1 (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

11,00 - 10,00 (d ancho, 1 H, CO₂H), 7,72 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,7 Hz), 7,64 (m, 1 H, ArH-2), 7,38 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,1 Hz), 7,17 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2,7 Hz), 4,13 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,1 Hz), 2,39 - 2,15 (2 m, 4 H, CH₂-C≡C-CH₂), 1,99 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-C≡C, J 6,5 Hz), 1,50 - 1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,88 (t, 3 H, CH₃, J 6,7 Hz)

RMN C¹³ (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

172 (CO₂H), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 123 (C-6), 121 (C-4), 115 (C-2), 81-79 (C≡C), 67 (CH₂-OAr), 31-15 (7 CH₂), 14 (CH₃)

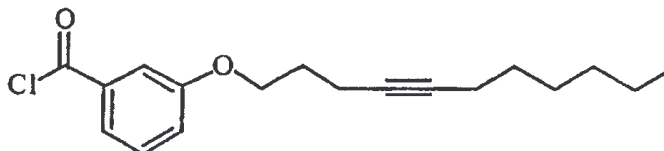
Espectro de masas:

ESI Negativo m/z = 287,1 [M-H]⁻

Alta res. Calculado para C₁₈H₂₃O₃: 287,164719, Encontrado: 287,164820

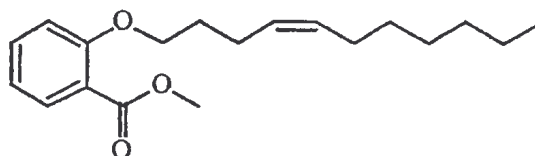
Infrarrojo (cm⁻¹): 2954-2929-2855-2700-2400-1690-1592-1452-1414-1288-1247-756

cloruro de 3-(undec-4Z-iniloxi)benzoilo (**27**)



Se añaden 850 μL de cloruro de oxalilo (9,74 mmoles) y dos gotas de DMF anhidra en argón a 80 mg de ácido secado con tolueno **26** (278 μmoles) disuelto en 17 mL de DCM anhidra. El medio se agita a temperatura ambiente durante dos horas, y a continuación se concentra para producir 85 mg de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 99%.

2-(undec-4Z-eniloxi)benzoato de metilo (**29**)



Se añaden 88 mg de **28** (578 μ moles) y 77 mg de K_2CO_3 (557 μ moles) a 140 mg de **13** (500 μ moles) en DMF anhidra (2 mL). Después de la reacción durante 8 horas a 90 °C, el medio de reacción se concentra, se recoge en DCM y a continuación se lava con agua. Se obtienen 137 mg de un aceite de color amarillo, y se someten a cromatografía sobre gel de sílice en pentano/acetato de etilo (40/1). Se aíslan 100 mg de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 66%.

RMNH1 (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

7,79 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 8,1 Hz y $J_{6,4}$ 1,9 Hz), 7,43 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,3}$ 8,5 Hz, $J_{4,5}$ 7,3 Hz), 6,94 (m, 2 H, ArH-5 y ArH-3), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 4,02 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 3,89 (s, 3 H, OCH₃), 2,28 - 2,01 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂, J 6,6 Hz), 1,89 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6,6 Hz), 1,50 - 1,16 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,86 (t, 3 H, CH₃, J 6,6 Hz)

RMN C^{13} (62,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

167 (C=O), 158 (C-2), 133 (C-4), 131 (CH=CH), 128 (C-6), 120 (C-1), 119 (C-5), 113 (C-3), 68 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

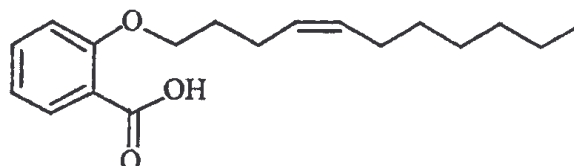
Espectro de masas:

ESI positivo m/z = 327,2 [M Na]

Alta res. Calculado para $C_{19}H_{28}O_3Na$: 327,193914, Encontrado: 327,192560

Infrarrojo (cm^{-1}): 3000-2962-2925-2855-1734-1601-1491-1456-1305-1250-754

ácido 2-(undec-4Z-eniloxi)benzoico (**30**)



Se añaden en porciones 500 μ L de una disolución 1 N de hidróxido de sodio (500 μ moles) a 80 mg de **29** (263 μ moles) en metanol (3 mL). La disolución se somete a reflujo durante 24 horas. Después de la evaporación del disolvente, el medio de reacción se acidula con HCl 0,5 N y se extrae con DCM. Se obtienen 76 mg de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 99%.

RMNH1 (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

12,00 - 10,00 (d ancho, 1 H, CO₂H), 8,16 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,8 Hz y $J_{6,4}$ 1,9 Hz), 7,54 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,3}$ 8,4 Hz y $J_{4,5}$ 7,6 Hz), 7,10 (ddd, 1 H, ArH-5, $J_{5,3}$ 0,8 Hz), 7,03 (dd, 1 H, ArH-3), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 4,24 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,4 Hz), 2,25 (m, 2 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,97 (m, 4H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH-CH₂), 1,35 - 1,10 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,84 (t, 3H, CH₃, J 6,6 Hz)

RMN C^{13} (62,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

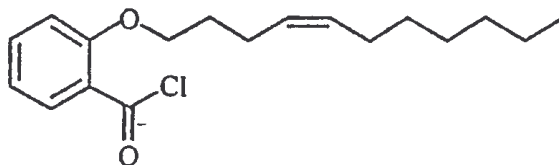
165 (CO₂H), 157 (C-2), 135 (C-4), 134-132 (CH=CH), 127 (C-6), 122 (C-5), 117 (C-1), 112 (C-3), 69 (CH₂-OAr), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Espectro de masas:

ESI Negativo m/z = 289,2 [M-H]⁻

Alta res. Calculado para $C_{18}H_{25}O_3$: 289,180370, Encontrado: 289,179060

cloruro de 2-(undec-4Z-eniloxi)benzoilo (**31**)

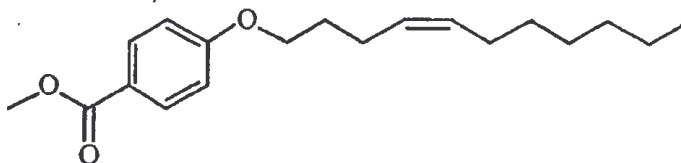


Se añaden 800 μL de cloruro de oxalilo (9,17 mmoles) y dos gotas de DMF anhidra en argón a 76 mg de ácido secado con tolueno 30 (262 μmoles) disuelto en 15 mL de DCM anhidra. El medio se agita a temperatura ambiente durante dos horas y a continuación se concentra para producir 80 mg de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 99%.

RMNH1 (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7,97 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,9 Hz y $J_{6,4}$ 1,7 Hz), 7,46 (m, 1 H, ArH-4), 6,90 (m, 2 H, ArH-5 y ArH-3), 5,30 (m, 2 H, CH=CH), 3,95 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,20 - 1,90 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,79 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,6 Hz), 1,20 - 1,09 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,76 (t, 3 H, CH₃, J 6,7 Hz)

4-(undec-4Z-eniloxi)benzoato de metilo (**33**)



Se añaden 90 mg de 32 (590 μmoles) y 81 mg de K_2CO_3 (590 μmoles) a 150 mg de 13 (535 μmoles) en DMF anhidra (2 mL). Después de la reacción durante 7 horas a 90 °C, el medio de reacción se concentra, se recoge en DCM y a continuación se lava con agua. Se obtienen 163 mg de un aceite de color amarillo, y se someten a cromatografía sobre gel de sílice en pentano/acetato de etilo (80/1). Se aíslan 129 mg del producto de acoplamiento esperado en forma de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 79%.

RMNH1 (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7,97 (d, 2 H, ArH-2 y ArH-6, $J_{6,5} = J_{2,3}$ 8,8 Hz), 6,89 (d, 2 H, ArH-3 y ArH-5), 5,39 (m, 2 H, CH=CH), 3,99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 3,88 (s, 3 H, OCH₃), 2,22 - 2,00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,84 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,40 - 1,12 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,85 (t, 3 H, CH₃, J 6,6 Hz)

RMN C^{13} (62,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 167 (C=O), 163 (C-4), 131 (C-2 y C-6), 130-128 (CH=CH), 122 (C-1), 114 (C-5 y C-3), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

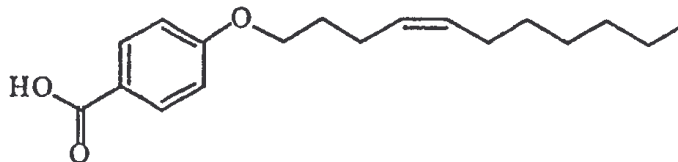
Espectro de masas:

ESI positivo $m/z = 327,2$ [M Na]

Alta res. Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Na}$: 327,193914, Encontrado: 327,192630

Infrarrojo (cm^{-1}): 3000-2962-2925-2855-1720-1607-1511-1435-1279-1254-846

ácido 4-(undec-4Z-eniloxi)benzoico (**34**)



Se añaden en porciones 550 μL de una disolución 1 N de hidróxido de sodio (550 μmoles) a 109 mg de **33** (358 μmoles) en metanol (4 mL). La disolución se somete a reflujo durante 20 horas. Después de la evaporación del disolvente, el medio de reacción se acidula con HCl 0,5 N y se extrae con DCM. Se obtienen 102 mg de un sólido de color blanco, es decir, un rendimiento de 98%.

RMNH1 (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

12,00 - 11,00 (d ancho, 1H, CO₂H), 8,07 (d, 2 H, ArH-2 y ArH-6, $J_{2,3} = J_{6,5}$ 8,5 Hz), 6,94 (d, 2 H, ArH-3 y ArH-5), 5,42 (m, 2 H, CH=CH), 4,03 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,26 - 2,03 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,88 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,40 - 1,10 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,89 (t, 3 H, CH₃, J 6,6 Hz)

RMN C^{13} (62,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

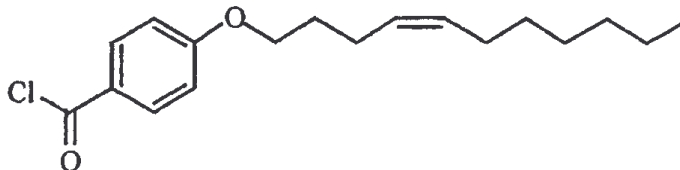
172 ($\underline{C}O_2H$), 164 ($\underline{C}$ -4), 132 ($\underline{C}$ -2 y $\underline{C}$ -6), 131-128 ($\underline{CH}=\underline{CH}$), 121 ($\underline{C}$ -1), 114 ($\underline{C}$ -3 y $\underline{C}$ -5), 67 ($\underline{CH}_2$ -OAr), 32-22 (7 $\underline{CH}_2$), 14 ($\underline{CH}_3$)

Espectro de masas:

5 ESI Negativo $m/z = 289,2 [M-H]^-$

Alta res. Calculado para $C_{17}H_{25}O_3$: 289,180370, Encontrado: 289,178710

cloruro de 4-(undec-4Z-eniloxi)benzoilo (**35**)



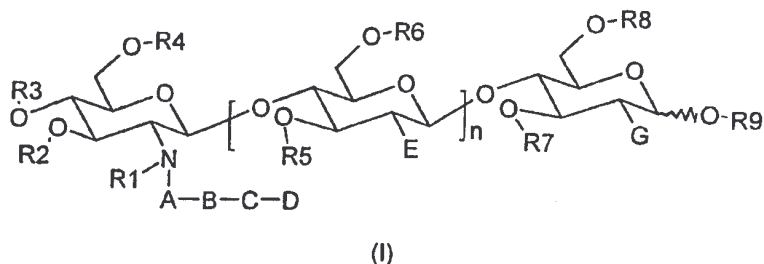
10 Se añaden 1 mL de cloruro de oxalilo (11,5 mmoles) y dos gotas de DMF anhidra en argón a 101 mg de ácido secado con tolueno **34** (348 μ moles) disuelto en 18 mL de DCM anhidra. El medio se agita a temperatura ambiente durante dos horas y a continuación se concentra para producir 107 mg de un aceite de color amarillo, es decir, un rendimiento de 99%.

RMNH1 (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

15 7,96 (d, 2 H, ArH-2 y ArH-6, $J_{2,3} = J_{6,5}$ 8,7 Hz), 6,99 (d, 2 H, ArH-3 y ArH-5), 5,43 (m, 2 H, $\underline{CH}=\underline{CH}$), 4,10 (t, 2 H, $\underline{CH}_2$ -OAr, J 6,3 Hz), 2,27 - 2,03 (2 m, 4 H, $\underline{CH}_2$ -CH=CH- $\underline{CH}_2$), 1,91 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂- $\underline{CH}_2$, J 6,7 Hz), 1,35 - 1,12 (m, 8 H, 4 $\underline{CH}_2$), 0,89 (t, 3 H, $\underline{CH}_3$, J 6,6 Hz)

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



donde

► n representa 1, 2 o 3;

► A representa un sustituyente seleccionado entre -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- y -C(S)NH-;

► B representa

• un arileno;

• un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

• un naftileno;

• un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

• un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados de 5 o 6 átomos cada uno;

• un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados de 5 o 6 átomos cada uno, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

• un bifenileno;

• o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R¹² y R¹³ seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ y alquilo C₁-C₆;

► C representa un sustituyente seleccionado entre -O-, -S-, -CH₂-, -CHR¹⁷-, -CR¹⁷R¹⁸- y -NR¹⁹;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

► E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR²⁰, NH₂ y NHR²⁰;

► R¹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, C(O)H y C(O)CH₃;

► R², R³, R⁶, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁹ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)Nalquilo C₁-C₆, -C(S)Nalquilo C₁-C₆ y -C(NH)Nalquilo C₁-C₆;

► R⁴ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆ y R²¹;

► R⁵ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo y R²²;

► R⁷ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, arabinosilo y R²³;

► R⁸ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄ y R²⁴;

► R⁹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, manosa, glicerol y R²⁵;

► R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ y R¹⁸ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₆ y F;

► R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)Nalquilo C₁-C₆, -C(S)Nalquilo C₁-C₆ y -C(NH)Nalquilo C₁-C₆;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola, tales como las sales de litio, sodio, potasio y tetraalquilamonio.

2. El compuesto de fórmula (I) como se ha reivindicado en la reivindicación 1, que tiene una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

► n representa 2 o 3;

► A representa -C(O)- o -CH₂-;

► B representa un fenileno;

► C representa -O-;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a

17 átomos de carbono;

- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 o C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

3. El compuesto de fórmula (I) como se ha reivindicado en la reivindicación 1 o 2, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa $-\text{C(O)}-$ o $-\text{CH}_2-$;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 o C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

4. El compuesto de fórmula (I) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa $-\text{C(O)}-$ o $-\text{CH}_2-$;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 o C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

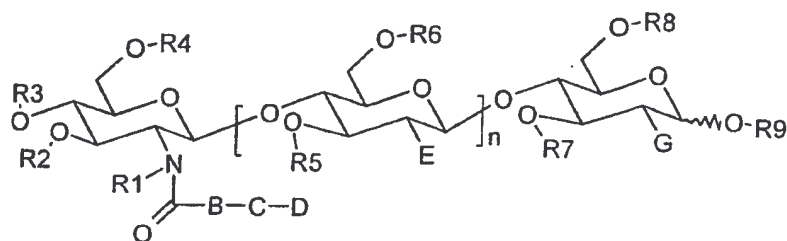
5. El compuesto de fórmula (I) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa $-\text{C(O)}-$ o $-\text{CH}_2-$;
- C representa $-\text{O}-$;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 o C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

6. El compuesto de fórmula (I) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa $-\text{C(O)}-$ o $-\text{CH}_2-$;
- B representa un fenileno;
- C representa $-\text{O}-$;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 o C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

7. El compuesto reivindicado en la reivindicación 1 y de fórmula (Ia)



(Ia)

donde

- n representa 1, 2 o 3,
- B representa

- un arileno;
- un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un naftileno;
- un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno;
- un radical divalente derivado de 2 anillos heteroaromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno, y que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un bifenileno;
- o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 ;

► C representa un sustituyente seleccionado entre -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}-$, -NH- y $-NR^{19}$;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

► E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR^{20} , NH_2 y NHR^{20} ;

► R^1 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $C(O)H$ y $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 y R^6 representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $C(O)alquilo C_1-C_6$, $-C(S)alquilo C_1-C_6$, $-C(O)Oalquilo C_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHalquilo C_1-C_6$, $-C(S)NHalquilo C_1-C_6$ y $-C(NH)NHalquilo C_1-C_6$;

► R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 y R^{21} ;

► R^5 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo y R^{22} ;

► R^7 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , arabinosilo y R^{23} ;

► R^8 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(alquilo C_1-C_8)_4$ y R^{24} ;

► R^9 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , manosa, glicerol y R^{25} ;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} y R^{18} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C_1-C_6 y F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{19} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $-C(O)alquilo C_1-C_6$, $-C(S)alquilo C_1-C_6$, $-C(O)Oalquilo C_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHalquilo C_1-C_6$, $-C(S)NHalquilo C_1-C_6$ y $-C(NH)NHalquilo C_1-C_6$;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre $C(O)alquilo C_1-C_6$, $-C(S)alquilo C_1-C_6$, $-C(O)Oalquilo C_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHalquilo C_1-C_6$, $-C(S)NHalquilo C_1-C_6$ y $-C(NH)NHalquilo C_1-C_6$;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio, o tetraalquilamonio.

8. El compuesto de fórmula (Ia) como se ha reivindicado en la reivindicación 7, que tiene una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- n representa 2 o 3;
- B representa un fenileno;
- C representa -O-;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a

17 átomos de carbono;

► E y G representan NHC(O)CH_3 ;

► R^1 representa H o CH_3 ;

► $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;

► R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;

► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo;

9. El compuesto de fórmula (Ia) como se ha reivindicado en la reivindicación 7 u 8, que tiene las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► E y G representan NHC(O)CH_3 ;

► R^1 representa H o CH_3 ;

► $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;

► R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;

► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

10. El compuesto de fórmula (Ia) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que tiene simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;

► E y G representan NHC(O)CH_3 ;

► R^1 representa H o CH_3 ;

► $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;

► R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;

► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

11. El compuesto de fórmula (Ia) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que tiene simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► C representa $-\text{O}-$;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;

► E y G representan NHC(O)CH_3 ;

► R^1 representa H o CH_3 ;

► $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;

► R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;

► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

12. El compuesto de fórmula (Ia) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, que tiene simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► B representa un fenileno;

► C representa $-\text{O}-$;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;

► E y G representan NHC(O)CH_3 ;

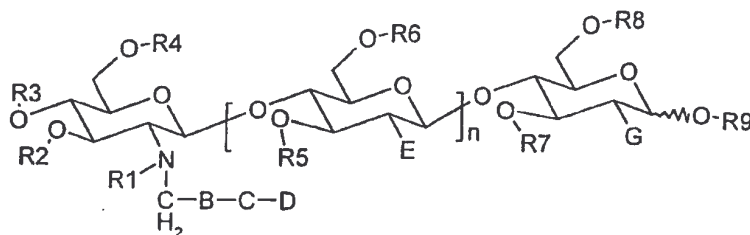
► R^1 representa H o CH_3 ;

► $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;

► R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;

► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

13. El compuesto como se ha reivindicado en la reivindicación 1 de fórmula (1b)



(Ib)

donde

► n representa 1, 2 o 3;

► B representa

- un arileno;
- un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un naftileno;
- un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen cada uno 5 o 6 átomos;
- un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados que contienen cada uno 5 o 6 átomos, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un bifenileno;
- o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 ;

► C representa un sustituyente seleccionado entre $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}-$, $-NH-$ y $-NR^{19}-$;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

► E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR^{20} , NH_2 y NHR^{20} ;

► R^1 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $C(O)H$ y $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 y R^6 representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $C(O)alquilo C_1-C_6$, $-C(S)alquilo C_1-C_6$, $-C(O)Oalquilo C_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHalquilo C_1-C_6$, $-C(S)NHalquilo C_1-C_6$ y $-C(NH)NHalquilo C_1-C_6$;

► R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 y R^{21} ;

► R^5 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo y R^{22} ;

► R^7 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , arabinosilo y R^{23} ;

► R^8 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo, metilfucosilo, sulfo-fucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(alquilo C_1-C_8)_4$ y R^{24} ;

► R^9 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , manosa, glicerol y R^{25} ;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} y R^{18} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C_1-C_6 y F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{19} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $-C(O)alquilo C_1-C_6$, $-C(S)alquilo C_1-C_6$, $-C(O)Oalquilo C_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHalquilo C_1-C_6$, $-C(S)NHalquilo C_1-C_6$ y $-C(NH)NHalquilo C_1-C_6$;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre $C(O)alquilo C_1-C_6$, $-C(S)alquilo C_1-C_6$, $-C(O)Oalquilo C_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHalquilo C_1-C_6$, $-C(S)NHalquilo C_1-C_6$ y $-C(NH)NHalquilo C_1-C_6$;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

14. El compuesto de fórmula (Ib) como se ha reivindicado en la reivindicación 13, que tiene una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

► n representa 2 o 3;

► B representa un fenileno;

► C representa $-O-$;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;

► E y G representan $NHC(O)CH_3$;

► R^1 representa H o $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;

► R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;

► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(alquilo C_1-C_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

15. El compuesto de fórmula (Ib) como se ha reivindicado en la reivindicación 13 o 14, que tiene simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► E y G representan $NHC(O)CH_3$;

► R^1 representa H o $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;

► R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;

► R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo.

16. El compuesto de fórmula (Ib) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H o $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo.

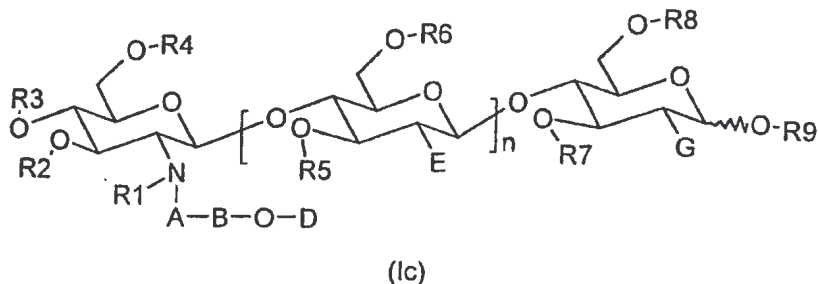
17. El compuesto de fórmula (Ib) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- C representa -O-;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H o $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo.

18. El compuesto de fórmula (Ib) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- B representa un fenileno;
- C representa -O-;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- E y G representan $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H o $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo.

19. El compuesto como se ha reivindicado en la reivindicación 1 y de fórmula (Ic)



donde

- n representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3;
- A representa un sustituyente seleccionado entre $-C(O)-$, $-C(S)-$, $-CH_2-$, $-CHR^{10}-$, $-CR^{10}R^{11}-$, $-C(O)O-$, $-C(O)S-$, $-C(S)O-$, $-C(S)S-$, $-C(O)NH-$, $-C(NH)NH-$ y $-C(S)NH-$, preferiblemente $-C(O)-$;
- B representa
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un naftileno;
 - un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

- un bifenileno;
- o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ y alquilo C₁-C₆;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;

► E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR²⁰, NH₂ y NHR²⁰, preferiblemente NHC(O)CH₃;

► R¹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, C(O)H y C(O)CH₃, preferiblemente H o CH₃;

► R², R³ y R⁶ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆; preferiblemente H;

► R⁴ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆ y R², preferiblemente H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;

► R⁵ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo y R²², preferiblemente H;

► R⁷ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, arabinosilo y R²³, preferiblemente H;

► R⁸ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄ y R²⁴, preferiblemente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

► R⁹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, manosa, glicerol y R²⁵, preferiblemente H;

► R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ y R¹⁸ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₆ y F;

► R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁹ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

► R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

20. El compuesto de fórmula (Ic) como se ha reivindicado en la reivindicación 19, que tiene una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

21. El compuesto de fórmula (Ic) como se ha reivindicado en la reivindicación 19 o 20, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- E y G representan NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ o C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

22. El compuesto de fórmula (Ic) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa -C(O)- o -CH₂;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a

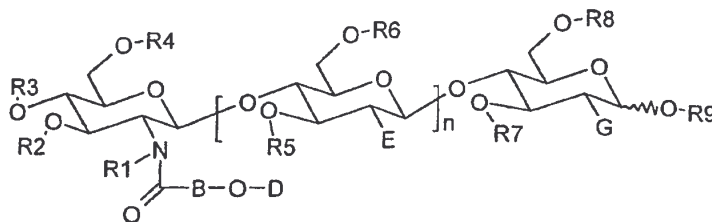
17 átomos de carbono;

- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 o C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

23. El compuesto de fórmula (Ic) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- A representa $-\text{C(O)}-$ o $-\text{CH}_2-$;
- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 átomos de carbono, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 o C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^7 y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

24. El compuesto como se ha reivindicado en la reivindicación 1 y de fórmula (Id)



(Id)

donde

- n representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3;
- B representa
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un naftileno;
 - un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen cada uno 5 o 6 átomos;
 - un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados que contienen cada uno 5 o 6 átomos, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un bifenileno;
 - o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR^{14} , $\text{C(O)NR}^{15}\text{R}^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-\text{NO}_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 átomos de carbono, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;

► E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR^{20} , NH_2 y NHR^{20} , preferiblemente NHC(O)CH_3 ;

► R^1 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, C(O)H y C(O)CH_3 , preferiblemente H o CH_3 ;

► R^2 , R^3 y R^6 representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(O)alquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(S)alquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(O)Oalquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(O)NH}_2$, $-\text{C(S)NH}_2$, $-\text{C(NH)NH}_2$, $-\text{C(O)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$, $-\text{C(S)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$ y $-\text{C(NH)NHalquilo C}_1\text{-C}_6$; preferiblemente H;

► R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y R^2 , preferiblemente H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;

► R^5 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, fucosilo y R^{22} , preferiblemente H;

► R^7 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, arabinosilo y R^{23} , preferiblemente H;

► R⁸ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄ y R²⁴, preferiblemente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo;

► R⁹ representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, manosa, glicerol y R²⁵, preferiblemente H;

► R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ y R¹⁸ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₆ y F;

► R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁹ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C₁-C₆, -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

► R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre -C(O)alquilo C₁-C₆, -C(S)alquilo C₁-C₆, -C(O)Oalquilo C₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHalquilo C₁-C₆, -C(S)NHalquilo C₁-C₆ y -C(NH)NHalquilo C₁-C₆;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, complejos metálicos o metaloides posibles de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

25. El compuesto de fórmula (Id) como se ha reivindicado en la reivindicación 24, que tiene una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

► n representa 2 o 3;

► B representa un fenileno;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;

► E y G representan NHC(O)CH₃;

► R¹ representa H o CH₃;

► R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;

► R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;

► R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

26. El compuesto de fórmula (Id) como se ha reivindicado en la reivindicación 24 o 25, que tiene simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► E y G representan NHC(O)CH₃;

► R¹ representa H o CH₃;

► R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;

► R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;

► R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

27. El compuesto de fórmula (Id) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, que tiene simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;

► E y G representan NHC(O)CH₃;

► R¹ representa H o CH₃;

► R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;

► R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;

► R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

28. El compuesto de fórmula (Id) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27, que tiene simultáneamente las características siguientes:

► n representa 2 o 3;

► B representa un fenileno;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;

► E y G representan NHC(O)CH₃;

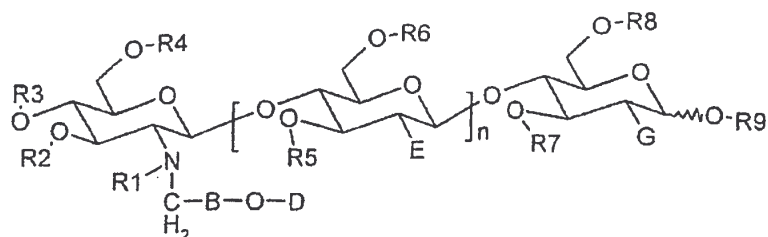
► R¹ representa H o CH₃;

► R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁹ representan H;

► R⁴ representa H, C(O)CH₃ o C(O)NH₂;

► R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquilo C₁-C₈)₄, fucosilo o metilfucosilo.

29. El compuesto como se ha reivindicado en la reivindicación 1 y de fórmula (Ie)



(Ie)

donde

► n representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3;

► B representa

- un arileno;
- un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un naftileno;
- un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno;
- un radical divalente derivado de 2 anillos aromáticos o heteroaromáticos fusionados que contienen 5 o 6 átomos cada uno, que comprenden 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
- un bifenileno;
- o un heterobifenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^4$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^4 , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 ;

► D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;

► E y G representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, OH, OR^{20} , NH_2 y NHR^{20} , preferiblemente $NHC(O)CH_3$;

► R^1 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $C(O)H$ y $C(O)CH_3$, preferiblemente H o CH_3 ;

► R^2 , R^3 y R^6 representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ; preferiblemente H;

► R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 y R^2 , preferiblemente H, $C(O)CH_3$ o $C(O)NH_2$;

► R^5 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo y R^{22} , preferiblemente H;

► R^7 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , arabinosilo y R^{23} , preferiblemente H;

► R^3 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄ y R^{24} , preferiblemente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄, fucosilo o metilfucosilo;

► R^9 representa un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , manosa, glicerol y R^{25} , preferiblemente H;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} y R^{13} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre alquilo C_1-C_6 y F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{19} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre $C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(S)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)$ alquilo C_1-C_6 , $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)N$ Halquilo C_1-C_6 , $-C(S)N$ Halquilo C_1-C_6 y $-C(NH)N$ Halquilo C_1-C_6 ;

y también los isómeros geométricos y/u ópticos posibles, enantiómeros y/o diastereómeros, tautómeros, sales, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas y complejos metálicos o metaloides de los mismos, que son aceptables desde el punto de vista agrícola. Entre los compuestos definidos antes, los compuestos más importantes son las sales, más concretamente las sales de litio, sodio, potasio o tetraalquilamonio.

30. El compuesto de fórmula (Ie) como se ha reivindicado en la reivindicación 29, que tiene una u otra de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

► n representa 2 o 3;

- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H o C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

31. El compuesto de fórmula (Ie) como se ha reivindicado en la reivindicación 29 o 30, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H o C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

32. El compuesto de fórmula (Ie) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 3 a 17 átomos de carbono;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H o C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

33. El compuesto de fórmula (Ie) como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 32, que tiene simultáneamente las características siguientes:

- n representa 2 o 3;
- B representa un fenileno;
- D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 carbonos, que es saturada, o insaturada entre los carbonos 4 y 5;
- E y G representan NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H o C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ y R^9 representan H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 o C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosilo o metilfucosilo.

34. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, para el que

- B representa
 - un naftileno;
 - un arileno;
 - un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - o un heteronaftileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR^{14} , $\text{C(O)NR}^{15}\text{R}^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-\text{NO}_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$.

35. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, para el que

- B representa
 - un arileno;
 - o un heteroarileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, C(O)OR^{14} , $\text{C(O)NR}^{15}\text{R}^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-\text{NO}_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$.

36. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35, para el que

- B representa
 - un fenileno;
 - o un heterofenileno que comprende 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre;

estando sustituidos estos grupos posiblemente con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, $C(O)OR^4$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 .

37. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, para el que
 ► B representa un sustituyente seleccionado entre:

B1		B6		B11		B16	
B2		B7		B12		B17	
B3		B8		B13		B18	
B4		B9		B14		B19	
B5		B10		B15		B20	

donde R^{12} y R^{13} representan dos sustituyentes seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 .

38. El compuesto como se ha reivindicado en la reivindicación 37, para el que B representa un fenileno B1 que puede estar sustituido con uno o dos sustituyentes R^{12} y R^{13} seleccionados, independientemente entre sí, entre halógeno, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ y alquilo C_1-C_6 .

39. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una de las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

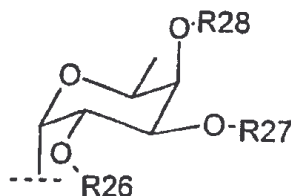
- $n = 2$ o 3 ;
- A representa $-C(O)-$ o $-CH_2-$;
- C representa $-O-$;
- E y G representan $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H o $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan un átomo de hidrógeno;
- R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, $C(O)CH_3$ y $C(O)NH_2$;
- R^8 representa un sustituyente seleccionado entre H, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K y SO_3N (alquilo C_1-C_8)₄;
- R^9 representa un átomo de hidrógeno.

40. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene todas las características siguientes, tomadas por separado o combinadas:

- $n = 2$ o 3 ;
- A representa $-C(O)-$ o $-CH_2-$;
- C representa $-O-$;
- E y G representan $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H o $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 y R^7 representan un átomo de hidrógeno;

- R^4 representa un sustituyente seleccionado entre H, $C(O)CH_3$ y $C(O)NH_2$;
- R^8 representa un sustituyente seleccionado entre H, fucosilo, metilfucosilo, sulfofucosilo, acetilfucosilo, arabinosilo, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K y $SO_3N(\text{alquilo } C_1-C_8)_4$;
- R^9 representa un átomo de hidrógeno.

5 41. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para el que R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K y $SO_3N(\text{alquilo } C_1-C_8)_4$ o un sustituyente de fórmula:



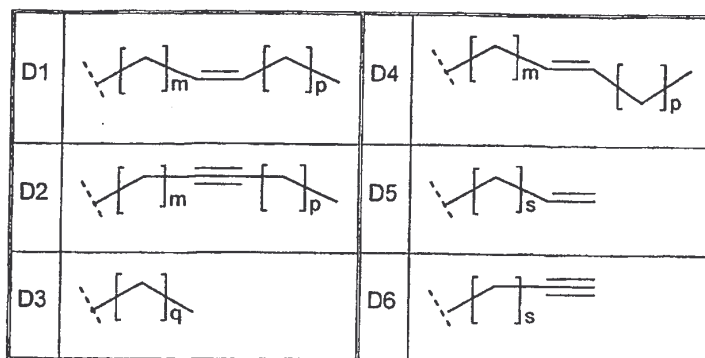
donde

- 10 ► R^{26} representa un sustituyente seleccionado entre H y CH_3 ;
- R^{27} y R^{28} representan, independientemente entre sí, un sustituyente seleccionado entre H, $C(O)CH_3$, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K y $SO_3N(\text{alquilo } C_1-C_8)_4$.

42. El compuesto como se ha reivindicado en la reivindicación 41, para el que R^{26} , R^{27} y R^{28} representan un átomo de hidrógeno.

15 43. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para el que D representa una cadena con una base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal que contiene de 7 a 15 átomos de carbono.

44. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para el que D representa una cadena con una base hidrocarbonada de acuerdo con una de las fórmulas representadas más abajo



20 donde

- $m = 1$ a 12
- $p = 0$ a 11
- $q = 6$ a 14
- $s = 5$ a 13

25 con $m + p \leq 12$ y $m + p \geq 4$.

45. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para el que D representa una cadena con una base hidrocarbonada de acuerdo con una de las fórmulas representadas más abajo

D1	
D2	
D3	

donde

► $m = 1$ a 12

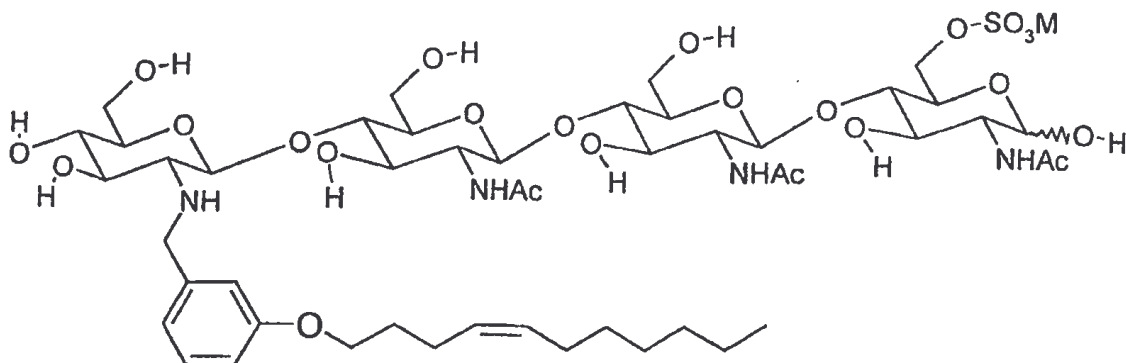
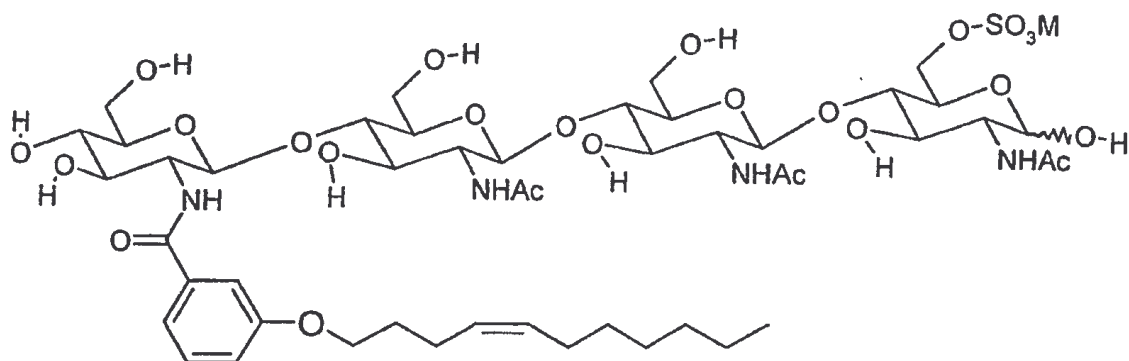
► $p = 0$ a 11

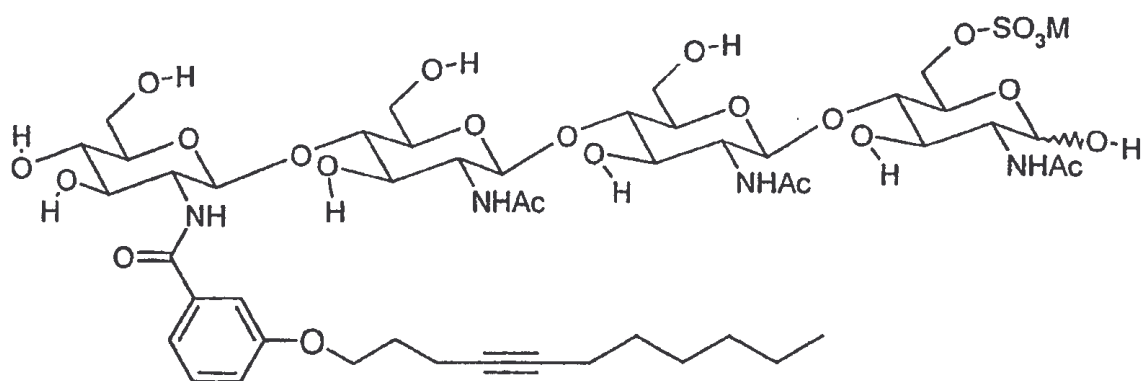
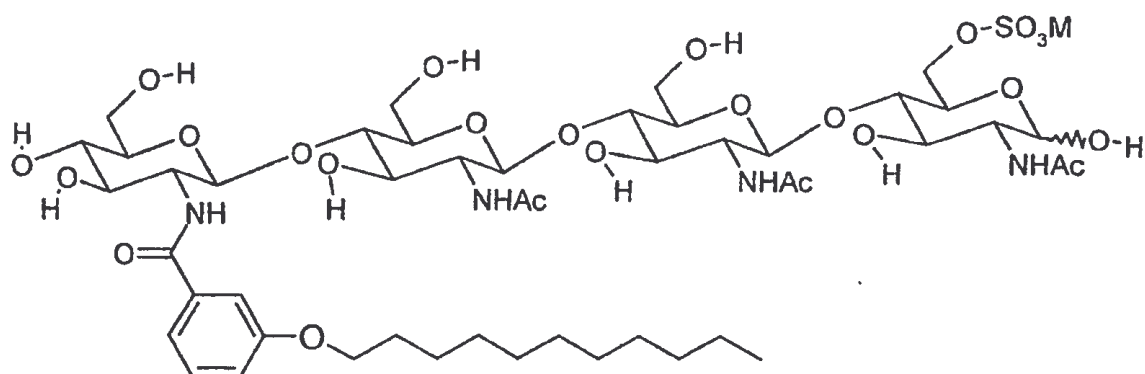
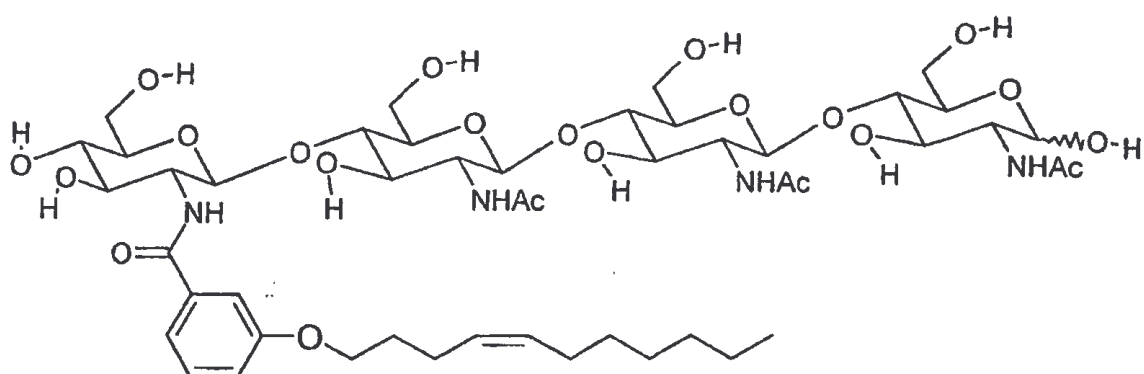
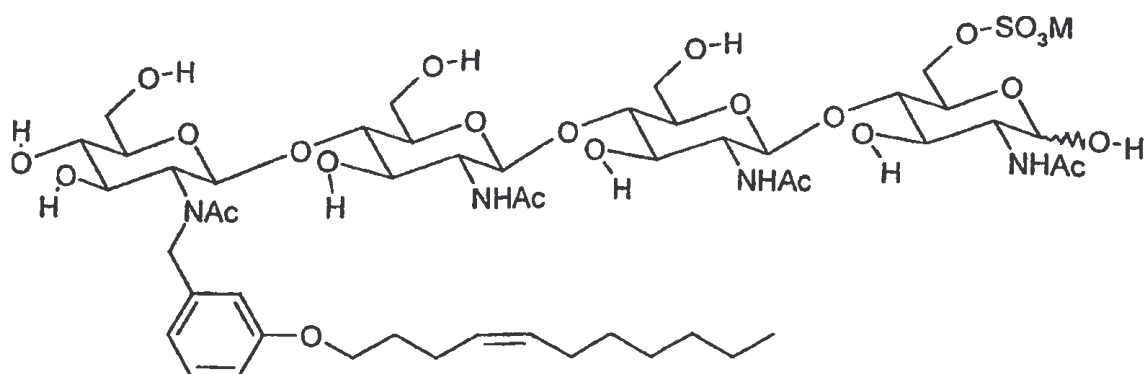
► $q = 6$ a 14

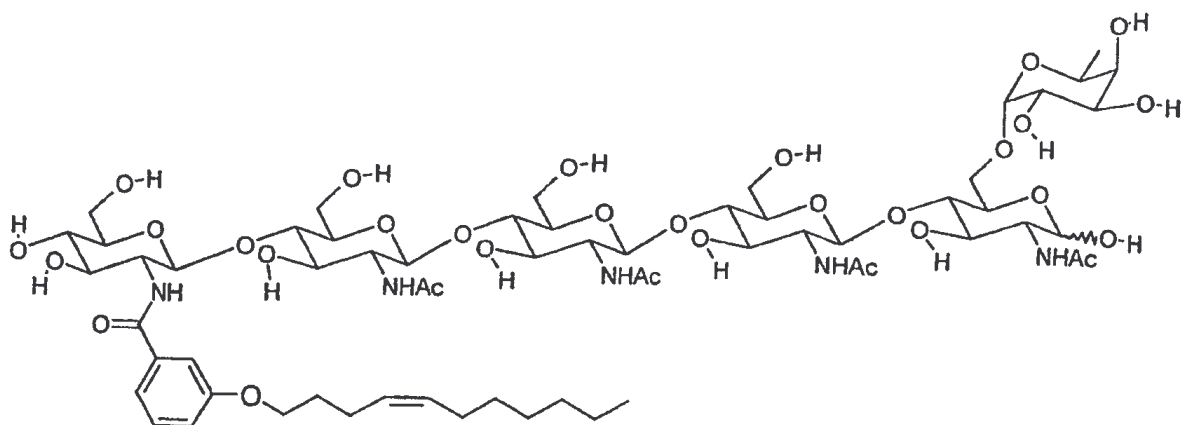
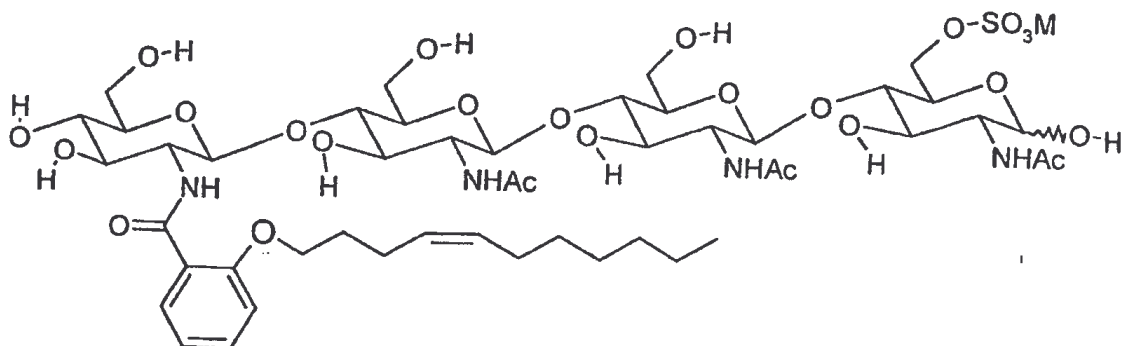
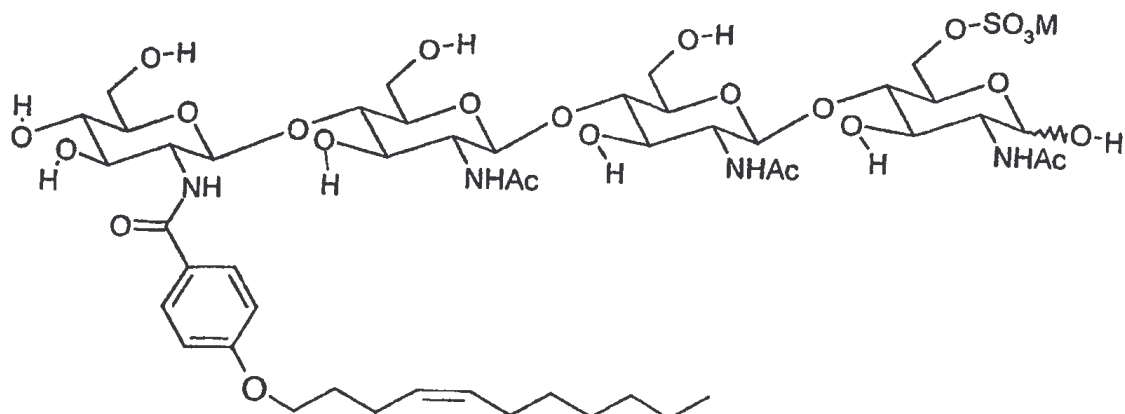
con $m + p \leq 12$ y $m + p \geq 4$.

46. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para el que D representa una cadena con una base hidrocarbonada lineal que contiene 11 átomos de carbono, que es saturada, o insaturada entre los átomos de carbono 4 y 5.

47. El compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que corresponde a una de las siguientes fórmulas:







donde, cuando está presente, M representa a catión seleccionado entre H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ y (alquil C₁-C₆)₄N⁺.

48. El uso de un compuesto según se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 47, como factor de nodulación para una planta.

5 49. El uso como se ha reivindicado en la reivindicación 48, caracterizado porque dicha planta es una legumbre.

50. El uso como se ha reivindicado en la reivindicación 49, caracterizado porque dicha legumbre es la soja, el guisante, el haba forrajera, el cacahuete, la judía, el altramuze, la alfalfa o el trébol.

10 51. El uso de un compuesto como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 47, como factor estimulador del crecimiento vegetal.

52. Un procedimiento para tratar semillas, que comprende la aplicación, sola o combinada con otras moléculas activas, de uno o más compuestos como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 47.