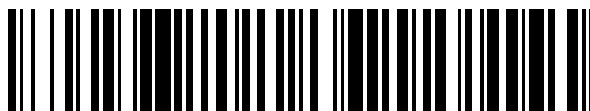


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 726**

51 Int. Cl.:

**C07C 251/48** (2006.01)

**C07C 251/60** (2006.01)

**A01N 37/50** (2006.01)

**A01P 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2008 E 08857852 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 2231591**

54 Título: **Compuestos de metoxiimino y composición de fungicida que comprende los mismos**

30 Prioridad:

**06.12.2007 KR 20070125883**

**13.08.2008 KR 20080079429**

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

**31.03.2015**

73 Titular/es:

**KYUNG NONG CORPORATION (100.0%)**

**1337-4 Seocho 2-dong Seocho-gu**

**Seoul 137-860, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, JOO-KYUNG;**

**KIM, HYUNG-HO;**

**HWANG, IN-CHEON y**

**NAM, HO-TAE**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI, Peter**

**ES 2 532 726 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Compuestos de metoxiimino y composición de fungicida que comprende los mismos.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un compuesto de metoxiimino novedoso, y a una composición de fungicida que comprende el mismo.

**Antecedentes de la invención**

Los materiales antifúngicos naturales altamente activos tales como estrobilurina A, B y C así como oudemansina A y B tienen una característica estructural común, que comprenden una región de  $\beta$ -metoxiacrilato (MOA), lo cual ha inspirado estudios para desarrollar un fungicida de éster o amida de metoxiimino que tenga la misma región.

10 Tales compuestos de ésteres o amidas de metoxiimino tienen una actividad antifúngica excelente a una tasa de dosificación baja, buena proporción de penetración y translocación, y un amplio espectro de aplicabilidad antifúngica. Estas características solucionan los problemas de los fármacos existentes tales como baja actividad, un estrecho espectro antifúngico y corta duración de la actividad. Sin embargo, el uso repetido de los mismos induce la aparición de nuevas cepas fúngicas resistentes no sólo a dichos fungicidas sino también a fungicidas relacionados que tienen una característica estructural común.

15 Por este motivo, se han llevado a cabo esfuerzos continuos para desarrollar fungicidas novedosos. Tales esfuerzos han conducido al desarrollo de nuevos fungicidas derivados a partir de estrobilurina dados a conocer, por ejemplo, en las publicaciones de patente internacional n.ºs WO 96/06072, WO 96/33164, WO 98/56774 y WO 99/23066, las patentes alemanas n.ºs 724.200 (1997) y 732.846 (1997), y la patente británica n.º 22.893 (1997). Sin embargo, estos compuestos todavía presentan el problema de un estrecho espectro antifúngico o baja actividad contra hongos diferentes tales como *Phytophthora*.

20 El documento EP0585751 da a conocer N-metilamidas que son útiles como fungicidas y pesticidas.

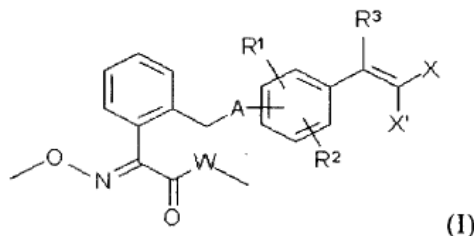
25 Por tanto, los presentes inventores han intentado desarrollar un compuesto altamente eficaz que tiene actividad antifúngica más fuerte, un espectro mucho más amplio de aplicabilidad antifúngica, menor toxicidad y duración de la actividad mejorada con respecto a los fungicidas existentes, y desarrollaron un compuesto que tiene actividad antifúngica excelente para proteger cosechas del daño por hongos incluso a una tasa de aplicación baja.

**Sumario de la invención**

30 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto de metoxiimino antifúngico que tiene actividad antifúngica excelente contra un amplio espectro de hongos incluso a una tasa de aplicación baja para proteger diversas cosechas, y un método para preparar el mismo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de fungicida que comprende el compuesto de metoxiimino como componente activo.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de metoxiimino de fórmula (I):



35 en la que,

A es O u O-N=C(CH<sub>3</sub>);

R<sup>1</sup> es H, halógeno, alquilo C<sub>1-3</sub>, o alcoxilo C<sub>1-3</sub>;

R<sup>2</sup> es H o alcoxilo C<sub>1-3</sub>;

R<sup>3</sup> es H o alquilo C<sub>1-4</sub> sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1-4</sub> o halógenos;

40 X y X' son cada uno independientemente halógeno; y

W es O o NH.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar el compuesto de metoxiimino de fórmula (I).

- 5 Según otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una composición de fungicida que comprende el compuesto de metoxiimino de fórmula (I) como componente activo.

### Descripción detallada de la invención

El compuesto de metoxiimino de fórmula (I) según la presente invención es un compuesto novedoso al que se le ha introducido un sustituyente de estireno que tiene dos o más átomos de halógeno.

- 10 En el compuesto de metoxiimino de fórmula (I) según la invención, preferiblemente, X y X' son cada uno independientemente F, Cl o Br; R<sup>1</sup> es H, F, Cl, Br, metilo, metoxilo o etoxilo; R<sup>2</sup> es H o metoxilo; y R<sup>3</sup> es H, o alquilo C<sub>1-4</sub> sustituido con uno o más átomos de flúor.

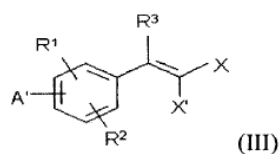
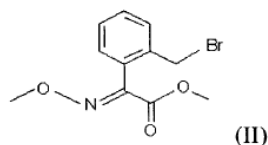
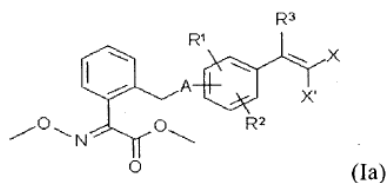
Los compuestos de metoxiimino de fórmula (I) más preferidos según la presente invención son los siguientes ejemplos:

- (1) (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 15 (2) (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (3) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (4) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (5) (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (6) (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 20 (7) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (8) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (9) (E)-2-(2-((4-(2,2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (10) (E)-2-(2-((4-(2,2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (11) (2E)-2-(2-((3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 25 (12) (2E)-2-(2-((3-(2-cloro-2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (13) (2E)-2-(2-((4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (14) (2E)-2-(2-((4-(2-cloro-2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (15) (2E)-2-(2-((3-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (16) (2E)-2-(2-((3-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 30 (17) (2E)-2-(2-((4-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (18) (2E)-2-(2-((4-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (19) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (20) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (21) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 35 (22) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (23) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (24) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (25) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (26) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;

- (27) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (28) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (29) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (30) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 5 (31) (E)-2-[[[[[2-[3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (32) (E)-2-[[[[[2-[3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (33) (E)-2-[[[[[2-[4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (34) (E)-2-[[[[[2-[4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (35) (E)-2-[[[[[2-[3-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 10 (36) (E)-2-[[[[[2-[3-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (37) (E)-2-[[[[[2-[4-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (38) (E)-2-[[[[[2-[4-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (39) (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (40) (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 15 (41) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (42) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (43) (E)-2-(2-((2-cloro-3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (44) (E)-2-(2-((2-cloro-3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (45) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 20 (46) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (47) (E)-2-(2-((5-(2,2-diclorovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (48) (E)-2-(2-((5-(2,2-diclorovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (49) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (50) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 25 (51) (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-diclorovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (52) (E)-2-(2-((2-(2-bromo-3-(2,2-diclorovinil)-6-fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (53) (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (54) (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (55) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 30 (56) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (57) (E)-2-(2-((3-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (58) (E)-2-(2-((3-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (59) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (60) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 35 (61) (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (62) (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (63) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;

- (64) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (65) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (66) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (67) (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 5 (68) (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (69) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (70) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (71) (E)-2-(2-((5-(2,2-dibromovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (72) (E)-2-(2-((5-(2,2-dibromovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 10 (73) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (74) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (75) (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-dibromovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (76) (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-dibromovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (77) (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 15 (78) (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (79) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (80) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (81) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-3-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (82) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-3-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 20 (83) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (84) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (85) (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo; y  
 (86) (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida.

25 Un compuesto de éster de metoxiimino de fórmula (Ia), que corresponde al compuesto de fórmula (I) en la que W es O, puede prepararse, por ejemplo, sometiendo el bromuro de fórmula (II) a una reacción de sustitución con el compuesto de dihaloestireno de fórmula (III) en presencia de una base.



en las que,

A' es OH o C(CH<sub>3</sub>)=NOH,

A, X, X', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados definidos en la fórmula (I).

5 La base usada en el método para preparar el compuesto de fórmula (Ia) de la presente invención puede ser trietilamina, carbonato de potasio o hidróxido de sodio y preferiblemente la base se diluye en un disolvente orgánico tal como tolueno, hexano, xileno, acetato de etilo, acetonitrilo, dicloroetano, cloruro de metileno o tetrahidrofurano.

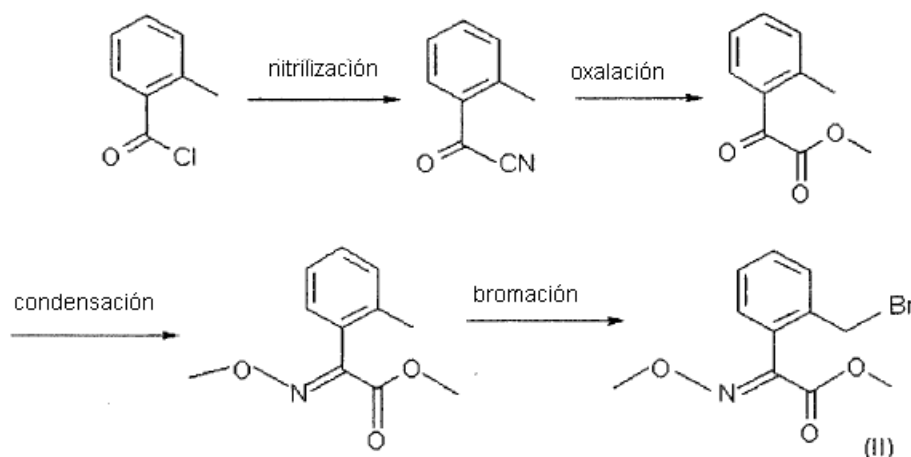
10 En la presente invención, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila entre -10°C y 150°C. Cuando la reacción está completa, se retira el sólido formado mediante filtración, se retira el disolvente orgánico mediante evaporación y se aísla el residuo resultante mediante cromatografía para obtener el compuesto de fórmula (Ia).

En la presente invención, el compuesto de fórmula (III) puede usarse en una cantidad de 0,5 a 1 mol, preferiblemente de 0,9 a 1 mol basándose en 1 mol del compuesto de fórmula (II).

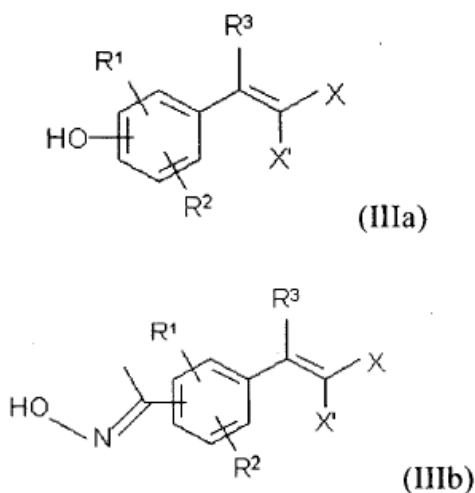
En la presente invención, los compuestos de fórmula (II) y (III) usados como materiales de partida están disponibles comercialmente o pueden prepararse según métodos convencionales.

15 Cuando se prepara el compuesto de fórmula (II), por ejemplo, tal como se muestra en el esquema de reacción (A), puede sintetizarse (2E)-2-metoxiimino-2-(2'-bromometil)fenilacetato de metilo a partir de cloruro de 2-metilbenzoilo mediante reacción de nitrilización, oxalación, condensación y bromación (véase, [Rambaud, M. *et al.*, Synthesis, 564 (1988)]; publicaciones de patente coreana n.º 98-83587 y 99-15785; y publicación de patente internacional n.º WO 99/07665):

20 Esquema de reacción (A)



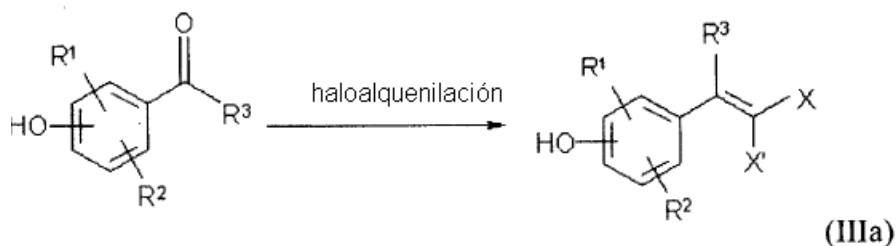
Además, el compuesto de dihaloestireno de fórmula (III) puede ser el compuesto de fórmula (IIIa) o (IIIb):



en las que, X, X', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados definidos en la fórmula (I).

- 5 Específicamente, el compuesto de fórmula (IIIa) puede prepararse mediante un método convencional, por ejemplo, tal como se muestra en el esquema de reacción (B), mediante haloalqueniación de 2-, 3- o 4-hidroxibenzaldehído (véase [Valentine, G *et al.*, Eur. J. Org. Chem., 302 (2003)]; [Vasily, N *et al.*, Tetrahedron vol. 57, 7519 (2001)]; [Alexey, V *et al.*, Tetrahedron vol. 56, 6557 (2000)]; [Hideo, T *et al.*, J. Org. Chem., vol. 54, 444 (1989)]; y [Jian, L *et al.*, Tetrahedron Lett., vol. 44, 9349 (2003)]):

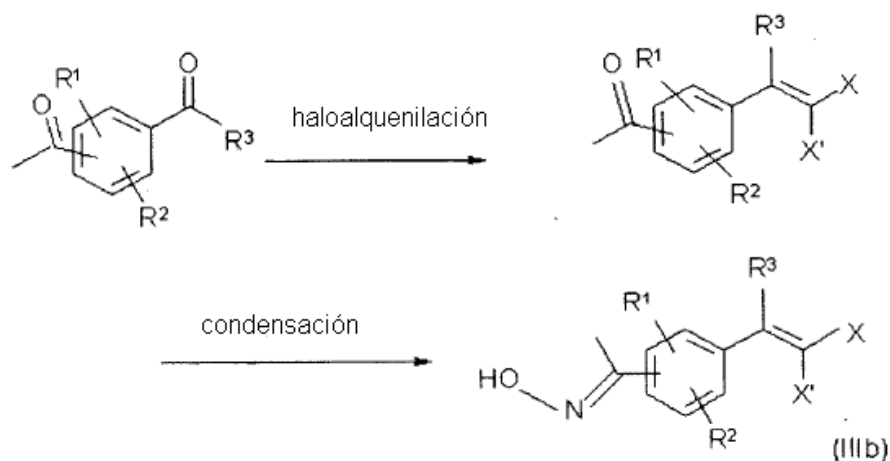
Esquema de reacción (B)



en el que, X, X', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados definidos en la fórmula (I).

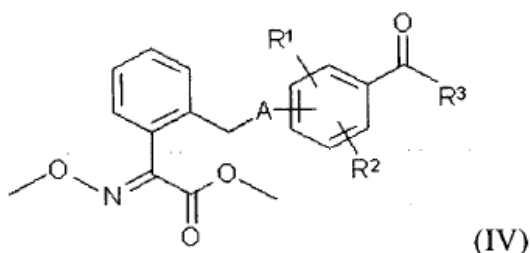
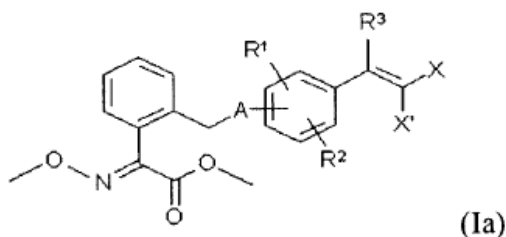
- 10 El compuesto de fórmula (IIIb) puede prepararse tal como se muestra en el esquema de reacción (C), mediante haloalqueniación de 2-, 3- o 4-acetilbenzaldehído y condensación (véase [Tetrahedron Lett., 3251 (2000)]; [Vasily, N *et al.*, Tetrahedron vol. 57, 7519 (2001)]; e [Hideo, T *et al.*, J. Org. Chem., vol. 54, 444 (1989)]):

Esquema de reacción (C)



- 15 en el que, X, X', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados definidos en la fórmula (I).

Además, el compuesto de éster de metoxiimino de fórmula (Ia) de la presente invención puede prepararse sometiendo el compuesto de fórmula (IV) a una reacción de sustitución con un compuesto halogenado que tiene 2 o más átomos de halógeno.



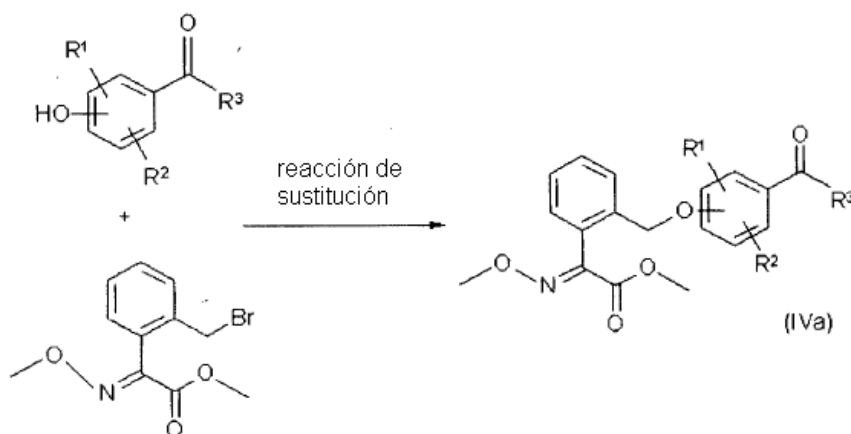
en las que, A, X, X', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados definidos en la fórmula (I).

El compuesto halogenado usado en la reacción anterior es preferiblemente cloroformo, CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub> o CClBr y se usa en una cantidad de 1 a 6 moles, preferiblemente de 2 a 4 moles basándose en 1 mol del compuesto de fórmula (IV).

La sustitución puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 10 y 50°C. La reacción puede realizarse en un disolvente tal como acetato de etilo, tolueno, acetonitrilo, xileno, hexano, cloruro de metileno, dimetilformamida, dicloroetano o tetrahidrofurano, en presencia de un catalizador metálico tal como una combinación de aluminio y bromuro de plomo. Tras completarse la reacción, se retiró el sólido mediante filtración, se evaporó el disolvente orgánico y se aisló el residuo resultante y se purificó mediante cromatografía para obtener el compuesto de fórmula (Ia) de la presente invención.

El compuesto de fórmula (IV) puede prepararse, tal como se muestra en el esquema de reacción (D), mediante una reacción de sustitución de 2-, 3- o 4-hidroxibenzaldehído con el compuesto de fórmula (II):

#### Esquema de reacción (D)

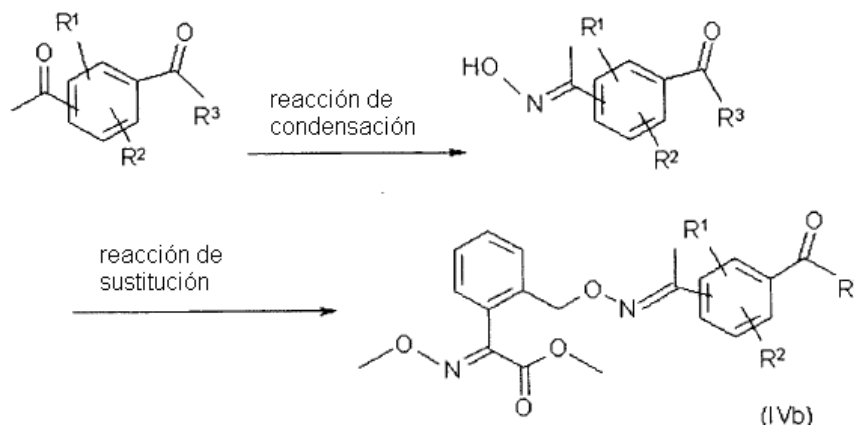


en el que, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados definidos en la fórmula (I).

El compuesto de fórmula (IV) también puede prepararse tal como se muestra en el esquema de reacción (E) a partir de 2-, 3- o 4-acetilbenzaldehído a través de reacciones de condensación y sustitución (véase [Tetrahedron Lett., 3251 (2000)]; [Vasily, N *et al.*, Tetrahedron vol. 57, 7519 (2001)]; e [Hideo, T *et al.*, J. Org. Chem., vol. 54, 444 (1989)]):

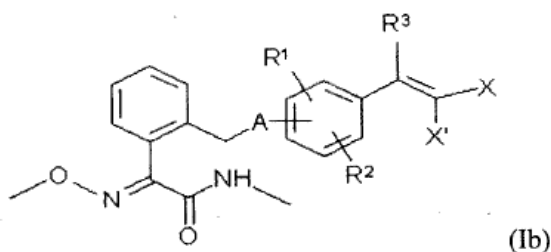
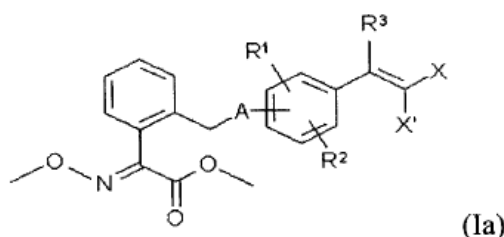


## Esquema de reacción (E)



en el que,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen los mismos significados definidos en la fórmula (I).

- 5 El compuesto de metoxiamida de fórmula (Ib), que es el compuesto de fórmula (I) según la presente invención en la que W es NH, puede prepararse sometiendo el compuesto de fórmula (Ia) a amidación.



en las que, A, X, X',  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen los mismos significados definidos en la fórmula (I).

- 10 Específicamente, el compuesto de amida de fórmula (Ib) puede prepararse disolviendo el compuesto de fórmula (Ia) en metanol, añadiendo metilamina acuosa al 40% al mismo, agitando durante 6 horas a de  $-10^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente.

El compuesto de fórmula (I) de la presente invención preparado según el método anterior tiene una actividad fungicida excelente. Por tanto, la presente invención proporciona una composición de fungicida que comprende el mismo como componente activo.

- 15 La composición según la presente invención puede formularse en diversas formas mezclando al menos uno del compuesto de fórmula (I) con un aditivo apropiado (por ejemplo: portador o diluyente) tal como una emulsión, un polvo humectable, un concentrado de suspensión, un polvo y gránulos. Por ejemplo, el componente activo puede usarse en una cantidad del 1 al 50% basándose en el peso de una emulsión, un polvo humectable o concentrado de suspensión, del 0,1 al 50% basándose en el peso de un polvo y del 0,1 al 20% basándose en el peso de un gránulo, pero sin limitarse a los mismos.

- 20 El portador que puede usarse en la composición de la presente invención puede ser un portador líquido y un portador sólido. El portador líquido puede incluir agua, alcoholes (por ejemplo: alcohol primario tal como metanol, alcohol secundario tal como etilenglicol o alcohol terciario tal como glicerina), cetonas (por ejemplo: acetona o metiletilcetona), éteres (por ejemplo: dioxano, tetrahidrofurano (THF) o Cellosolve), hidrocarburos alifáticos (por ejemplo: gasolina o queroseno), hidrocarburos halogenados (por ejemplo: cloroformo o tetracloruro de carbono), amidas de ácido (por ejemplo: dimetilformamida), ésteres (por ejemplo: acetato de etilo, acetato de butilo o éster alifático de glicerina) y acetonitrilo, y en la presente invención, el portador puede usarse individualmente o en una
- 25

mezcla de los mismos. Además, el portador sólido puede incluir una partícula mineral (por ejemplo: caolín, arcilla, bentonita, arcilla ácida, talco, sílice o arena). Además, la composición según la invención puede comprender además un emulsionante, adhesivo, agente dispersante o agente humectante, por ejemplo, un tensioactivo no iónico, aniónico o catiónico tal como polioxialquilésteres de sosa de ácido graso, sulfonatos de alquilo o ésteres de polietilenglicol.

Además, puede añadirse un principio agroquímicamente activo, por ejemplo, un insecticida, herbicida, regulador del crecimiento de plantas, germicida y fertilizante, en la composición de la presente invención.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar adicionalmente la presente invención sin limitar su alcance.

### Ejemplos

10 Ejemplo de preparación 1: Preparación de (2E)-2-metoxiimino-2-(2'-bromometil)fenilacetato de metilo (compuesto de fórmula (II))

Etapa 1) Preparación de 2-oxo-O-tolilacetónitrilo

15 Se disolvieron cloruro de 2-metilbenzoílo (30,9 g, 0,2 mol) y cianuro de sodio (10,8 g, 0,22 mol) en 200 ml de diclorometano, se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 2 horas y se extrajo con dicloroetano. Se lavó la fase orgánica 2-3 veces con agua, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se destiló. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna de gel de sílice (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título como un líquido incoloro (26,71 g, 92%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,88-7,01 (m, 4H), 2,35 (s, 3H)

Etapa 2) Preparación de 2-oxo-2-O-tolilacetato de metilo

20 Se añadieron lentamente 12 ml de ácido sulfúrico al 85% a una mezcla de 2-oxo-O-tolilacetónitrilo (14,5 g, 0,1 mol) obtenido en la etapa 1 y bromuro de sodio (0,52 g, 1 mmol) a la misma y se agitó la mezcla durante 1 hora. Se añadieron lentamente 15 ml de metanol a la mezcla de reacción y se sometió la mezcla a reflujo durante 2 horas. Se retiró el disolvente de la misma a presión reducida y se extrajo el filtrado tres veces con dicloroetano. Se lavó la fase orgánica 2-3 veces con agua, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se destiló. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna de gel de sílice (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título como un líquido incoloro (14,8 g, 83%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,88-7,01 (m, 4H), 3,67 (s, 3H), 2,35 (s, 3H)

Etapa 3) Preparación de (2E)-2-metoxiimino-2-(2'-metil)fenilacetato de metilo

30 Se mezclaron clorhidrato de O-metilhidroxilamina (8,35 g, 0,1 mol) y piridina (8,1 ml, 0,1 mol) en metanol (100 ml), se añadió 2-oxo-2-O-tolilacetato de metilo (17,8 g, 0,1 mol) obtenido en la etapa 2 a los mismos y se agitó la mezcla y se calentó durante 12 horas. Tras secar la mezcla de reacción a presión reducida, se añadió agua a la misma, y se extrajo la mezcla con acetato de etilo. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, se filtró y se destiló. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna de gel de sílice (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título como un líquido incoloro (19,07 g, 92%).

35 El compuesto del título así obtenido tenía dos isómeros, y estaba compuesto por el 25% de producto líquido (mancha superior) y el 75% de producto sólido (mancha inferior) a una razón de 1:3. Se separaron estos isómeros, y se recristalizó el producto sólido con n-hexano. Se sometió el producto así obtenido que tenía un p.f. de 63 a 64°C a cristalografía de rayos X, y se confirmó que el producto era el isómero E. Se usó el isómero E en la siguiente etapa.

Isómero Z (mancha superior): compuesto líquido incoloro

40  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,41-7,15 (m, 4H), 4,01 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 2,45 (s, 3H)

Isómero E (mancha inferior): compuesto sólido incoloro

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,38-7,05 (m, 4H), 4,04 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 2,19 (s, 3H)

Etapa 4) Preparación de (2E)-2-metoxiimino-2-(2'-bromometil)fenilacetato de metilo

45 Se mezclaron (2E)-2-metoxiimino-2-(2'-metil)fenilacetato de metilo (9,0 g, 0,0435 mol) obtenido en la etapa 3 y N-bromosuccinimida (NBS, 7,74 g, 0,0435 mol) con tetracloruro de carbono (50 ml), se añadió a los mismos 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN, 0,16 g, 1 mmol) como iniciador de radicales, y se agitó la mezcla y se calentó durante 12 horas. Se enfrió la disolución que estaba reaccionando, se retiró por filtración la succinimida y se eliminó el disolvente a presión reducida. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna de gel de sílice (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título como un líquido incoloro (11,16 g, 90%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,62-7,01 (m, 4H), 4,39 (s, 2H), 4,04 (s, 3H), 3,85 (s, 3H)

<Preparación del compuesto de fórmula (III)>

Ejemplo de preparación 2: Preparación de 3-(2,2-diclorovinil)fenol

Etapa 1) Preparación de 3-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)fenol

- 5 Se añadieron aluminio (8,06 g, 0,3 mol) y bromuro de plomo (3,7 g, 0,01 mmol) a una mezcla de 3-hidroxibenzaldehído (12,3 g, 0,1 mol) que se mezcló con 200 ml de dimetilformamida. Se añadió lentamente a la misma tetracloruro de carbono (61,53 g, 0,4 mol), se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 10 horas y se filtró el sólido sin reaccionar para retirarlo de la misma. Tras añadir secuencialmente HCl al 5%, acetato de etilo y agua a la misma, se extrajo la mezcla tres veces con acetato de etilo. Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se destiló. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título (12,57 g, 91%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 5,49 (s, 1H), 6,68-7,02 (m, 4H)

Etapa 2) Preparación de 3-(2,2-diclorovinil)fenol

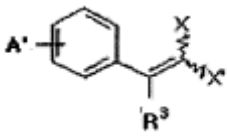
- 15 Se añadieron aluminio (3,73 g, 0,091 mol), bromuro de plomo (2,28 g, 0,0091 mol) y HC al 36% (15,47 ml, 0,182 mol) a 200 ml de metanol, y se añadió a los mismos 3-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)fenol (12,57 g, 0,091 mol) obtenido en la etapa 1. Se agitó la mezcla a 60°C durante 4 horas. Se retiró el disolvente de la misma a presión reducida. Se añadió hielo a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla resultante tres veces con n-hexano y éter (1:1). Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se destiló a presión reducida. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna de gel de sílice (acetato de etilo:n-hexano = 1:9) para obtener el compuesto del título (16,0 g, 93%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,26 (s, 1H), 6,78-7,47 (m, 4H)

Ejemplos de preparación 3 a 20

- 25 Se repitió el procedimiento del ejemplo de preparación 2 excepto porque se usaron cada uno de los materiales de partida correspondientes en vez de 3-hidroxibenzaldehído, y usando cada uno de los halocarbonos correspondientes en vez de  $\text{CCl}_4$  para obtener los compuestos de fórmula 3 mostrados en la tabla 1.

Tabla 1

					
Ej. de prep.	X	X'	A'	R <sup>3</sup>	$^1\text{H-RMN}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) $\delta$ (ppm)
3	Br	Br	3-OH	H	6,78 - 7,747 (m, 4H), 7,63 (s, 1H)
4	F	Cl	3-OH	H	6,36 (d d, 1H), 6,61 - 7,09 (m, 4H)
5	Cl	Br	3-OH	H	7,21 (d, 1H), 6,69 - 7,50 (m, 4H)
6	Cl	Cl	4-OH	H	6,68 - 7,13 (m, 4H), 6,94 (s, 1H)
7	Br	Br	4-OH	H	6,63 - 7,27 (m, 4H), 7,63 (s, 1H)
8	F	F	4-OH	H	5,21 (s, 1H), 6,69 - 7,51 (m, 4H)
9	F	Cl	4-OH	H	5,79 (d, 1H), 6,61 - 7,29 (m, 4H)
10	Cl	Br	4-OH	H	6,69 - 7,21 (m, 4H), 7,36 (d, 1H)
11	Cl	Cl	3- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,55 (s, 3H), 6,94 (s, 1H), 6,78 - 7,47 (m, 4H)
12	Br	Br	3- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,59 (s, 3H), 7,53 (s, 1H), 7,40 - 8,02 (m, 4H)
13	F	F	3- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,61 (s, 3H), 5,23 (s, 1H), 7,38 - 7,98 (m, 4H)
14	F	Cl	3- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,54 (s, 3H), 5,79 (dd, 1H), 6,61 - 7,09 (m, 4H)
15	Cl	Br	3- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,60 (s, 3H), 7,36 (d, 1H), 6,69 - 7,50 (m, 4H)
16	Cl	Cl	4- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,54 (s, 3H), 6,94 (s, 1H), 6,78 - 7,47 (m, 4H)
17	Br	Br	4- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,58 (s, 3H), 7,38 (s, 1H), 7,40 - 8,02 (m, 4H)
18	F	F	4- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,61 (s, 3H), 5,23 (d, 1H), 7,38 - 7,98 (m, 4H)
19	F	Cl	4- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,54 (s, 3H), 5,79 (dd, 1H), 6,78 - 7,09 (m, 4H)
20	Cl	Br	4- $\text{CH}_3\text{CO}$	H	2,60 (s, 3H), 7,36 (d, 1H), 6,69 - 7,48 (m, 4H)

Ejemplo de preparación 21: Preparación de oxima de 1-(3-(2,2-diclorovinil)fenil)etan-2-ona

- 5 Se añadió una mezcla de 1-(3-(2,2-diclorovinil)fenil)etanona (10,75 g, 50 mmol) obtenida en el ejemplo de preparación 11 y clorhidrato de hidroxilamina (3,48 g, 50 mmol) en 100 ml de metanol. Se añadió a la misma piridina (4,05 ml, 50 mmol), y se sometió la mezcla a reflujo durante 1 hora. Tras añadir agua a la misma, se lavó la mezcla con 30 ml de acetato de etilo tres veces. Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se destiló. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título (9,79 g, 91%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7,26 (s, 1H), 6,78-7,47 (m, 4H)

#### Ejemplos de preparación 22 a 30

- 10 Se repitió el procedimiento del ejemplo de preparación 21 excepto porque se usaron cada uno de los compuestos intermedios correspondientes obtenidos en los ejemplos de preparación 12 a 20 en vez de la 1-(3-(2,2-diclorovinil)fenil)etanona obtenida en el ejemplo de preparación 11 mostrados en la tabla 2.

Tabla 2

Ej. de prep.	X	X'	A'	R <sup>3</sup>	$^1\text{H-RMN}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) $\delta$ (ppm)
22	Br	Br	3- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,26 (s, 3H), 7,68 (s, 1H), 7,13 - 7,62 (m, 4H)
23	F	F	3- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,18 (s, 3H), 5,67 (s, 1H), 7,16 - 7,48 (m, 4H)
24	F	Cl	3- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,25 (s, 3H), 6,38 (s, 1H), 7,15 - 7,52 (m, 4H)
25	Cl	Br	3- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,24 (s, 3H), 7,21 (s, 1H), 7,22 - 7,67 (m, 4H)
26	Cl	Cl	4- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,21 (s, 3H), 6,94 (s, 1H), 7,18 - 7,51 (m, 4H)
27	Br	Br	4- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,26 (s, 3H), 7,69 (s, 1H), 7,14 - 7,63 (m, 4H)
28	F	F	4- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,18 (s, 3H), 5,66 (s, 1H), 7,16 - 7,47 (m, 4H)
29	F	Cl	4- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,24 (s, 3H), 6,37 (s, 1H), 7,15 - 7,52 (m, 4H)
30	Cl	Br	4- $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$	H	2,24 (s, 3H), 7,21 (s, 1H), 7,22 - 7,67 (m, 4H)

#### Ejemplo de preparación 31: Preparación de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol

##### Etapa 1) Preparación de 2-cloro-4-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)fenol

- 15 Se añadió 3-cloro-4-hidroxibenzaldehído (15,6 g, 0,1 mol) a 200 ml de dimetilformamida, se agitó una mezcla, se añadieron aluminio (8,09 g, 0,3 mol) y bromuro de plomo (3,67 g, 0,01 mmol) a la misma. Se añadió lentamente  $\text{CCl}_4$  (61,53 g, 0,4 mol) a la mezcla de reacción. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 10 horas, y se filtró el sólido sin reaccionar para retirarlo de la misma. Tras añadir secuencialmente HCl al 5%, acetato de etilo y agua a la misma, se extrajo la mezcla tres veces con acetato de etilo. Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se destiló. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título (24,55 g, 89%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,33 (s, 1H), 5,14 (s, 1H), 5,72 (s, 1H), 7,00-7,62 (m, 3H)

##### Etapa 2) Preparación de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol

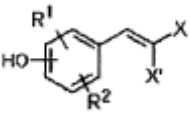
- 25 Se añadieron aluminio (3,64 g, 0,089 mol), bromuro de plomo (2,23 g, 0,0089 mol) y HCl al 36% (15,13 ml, 0,178 mol) a 200 ml de metanol, se agitó la mezcla y se añadió a la misma 2-cloro-4-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)fenol (24,55 g, 0,089 mol) obtenido en la etapa 1. Se agitó la mezcla a 60°C durante 4 horas. Se retiró el disolvente de la misma a presión reducida. Se añadió hielo a la mezcla de reacción y se lavó la mezcla resultante tres veces con n-hexano y éter (1:1). Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se destiló a presión reducida. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título (17,3 g, 87%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 5,65 (s, 1H), 6,73 (s, 1H), 6,99-7,59 (m, 3H)

#### Ejemplos de preparación 32 a 54

- 35 Se repitió el procedimiento del ejemplo de preparación 31 excepto porque se usaron cada uno de los materiales de partida correspondientes en vez de 3-cloro-4-hidroxibenzaldehído para obtener los compuestos de fórmula 3 mostrados en la tabla 3.

Tabla 3

						
Ej. de prep.	X	X'	OH	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , TMS) (ppm)
32	Cl	Cl	posición 4	2-metilo	H	2,25 (s, 3H), 4,88 (s, 1H), 6,74 - 7,33 (m, 4H)
33	Cl	Cl	posición 3	2-Cl	H	5,63 (s, 1H), 7,20 - 7,45 (m, 4H)
34	Cl	Cl	posición 2	4-metilo	H	2,31 (s, 3H), 5,35 (s, 1H), 6,71 - 7,49 (m, 4H)
35	Cl	Cl	posición 3	2-metoxilo	H	3,90 (s, 3H), 5,63 (s, 1H), 6,74 - 7,26 (m, 4H)
36	Cl	Cl	posición 2	6-metilo	H	2,35 (s, 3H), 5,27 (s, 1H), 6,67 - 7,21 (m, 4H)
37	Cl	Cl	posición 3	2-Br	6-metoxilo	3,73 (s, 3H), 5,63 (s, 1H), 6,49 - 7,42 (m, 4H)
38	Cl	Cl	posición 4	2-Br	H	5,92 (s, 1H), 6,84 - 7,34 (m, 4H)
39	Cl	Cl	posición 2	4-F	H	5,47 (s, 1H), 6,90 - 7,25 (m, 4H)
40	Cl	Cl	posición 4	3-Cl	H	5,55 (s, 1H), 7,01 - 7,44 (m, 4H)
41	Cl	Cl	posición 4	2-etoxilo	H	1,36 (t, 3H), 3,90 (m, 2H), 5,44 (s, 1H), 6,74 - 7,26(m, 4H)
42	Cl	Cl	posición 2	5-Br	H	5,72 (s, 1H), 6,64 - 7,34 (m, 4H)
43	Br	Br	posición 4	2-Cl	H	5,45 (s, 1H), 6,92 - 7,33 (m, 4H)
44	Br	Br	posición 4	2-metilo	H	2,25 (s, 3H), 4,88 (s, 1H), 6,74 - 7,33 (m, 4H)
45	Br	Br	posición 3	2-Cl	H	5,63 (s, 1H), 7,20 - 7,45 (m, 4H)
46	Br	Br	posición 2	4-metilo	H	2,31 (s, 3H), 5,35 (s, 1H), 6,71 - 7,39 (m, 4H)
47	Br	Br	posición 3	2-metoxilo	H	3,90 (s, 3H), 5,63 (s, 1H), 6,74 - 7,26 (m, 4H)
48	Br	Br	posición 2	6-metilo	H	2,35 (s, 3H), 5,27 (s, 1H), 6,67 - 7,21 (m, 4H)
49	Br	Br	posición 3	2-Br	6-metoxilo	3,73 (s, 3H), 5,63 (s, 1H), 6,49 - 7,42 (m, 4H)
50	Br	Br	posición 4	2-Br	H	5,92 (s, 1H), 6,84 - 7,34 (m, 4H)
51	Br	Br	posición 2	4-F	H	5,47 (s, 1H), 6,90 - 7,25 (m, 4H)
52	Br	Br	posición 4	3-Cl	H	5,55 (s, 1H), 7,01 - 7,44 (m, 4H)
53	Br	Br	posición 4	2-etoxilo	H	1,36 (t, 3H), 3,90 (m, 2H), 5,44 (s, 1H), 6,74 - 7,26(m, 4H)
54	Br	Br	posición 2	5-Br	H	5,72 (s, 1H), 6,64 - 7,24 (m, 4H)

**Ejemplo 1:** Preparación de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se disolvió el 3-(2,2-diclorovinil)fenol (1,44 g, 7,6 mmol) obtenido en el ejemplo de preparación 2 en 50 ml de acetonitrilo, se añadió carbonato de potasio (2,1 g, 15,2 mmol) al mismo y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Se añadió el (2E)-2-metoxiimino-2-(2'-bromometil)fenilacetato de metilo (3,0 g, 7,6 mmol) obtenido en el ejemplo de preparación 1 a la mezcla de reacción y se sometió la mezcla a reflujo durante 5 horas. Tras completarse la reacción, se filtró el sólido sin reaccionar para retirarlo de la misma y se destiló el filtrado a presión reducida. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título (2,63 g, 88%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 3,88 (s, 3H), 4,04 (s, 3H), 4,97 (s, 2H), 6,73 (s, 1H), 6,89-7,54 (m, 8H)

**Ejemplo 2:** Preparación de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se añadió el (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,4 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 1 a 10 ml de metanol. Se añadió lentamente al mismo una disolución de metilamina al 40% (0,39 g, 5 mmol), y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 6 horas. Se retiró el disolvente de la misma a presión reducida. Tras añadir agua a la misma, se extrajo la mezcla tres veces con acetato de etilo. Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se destiló a presión reducida. Se sometió el residuo resultante a cromatografía en columna (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título (0,35 g, 89%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 2,81 (s, 3H), 3,93 (s, 3H), 4,97 (s, 2H), 6,71 (s, 1H), 6,88-7,51 (m, 8H)

**Ejemplo 3:** Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó 4-(2,2-diclorovinil)fenol (1,44 g, 7,6 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,73 g, 91%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 3,87 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 4,97 (s, 2H), 6,77 (s, 1H), 6,88-7,54 (m, 8H)

Ejemplo 4: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,39 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 3 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,37 g, 94%).

5  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,80 (s, 3H), 3,93 (s, 3H), 4,96 (s, 2H), 6,71 (s, 1H), 6,78-7,50 (m, 8H)

Ejemplo 5: Preparación de (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó 3-(2,2-dibromovinil)fenol (2,0 g, 7,2 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (3,03 g, 87%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,86 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 4,95 (s, 2H), 6,79 (d, 1H), 7,04-7,59 (m, 8H)

10 Ejemplo 6: Preparación de (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,48 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 5 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,415 g, 86%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,84 (d, 3H), 3,94 (s, 3H), 4,98 (s, 2H), 6,76 (d, 1H), 7,11-7,53 (m, 8H)

15 Ejemplo 7: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó 4-(2,2-dibromovinil)fenol (2,0 g, 7,2 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,89 g, 87%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,82 (s, 3H), 4,00 (s, 3H), 4,95 (s, 2H), 6,84 (s, 1H), 6,88-7,49 (m, 8H)

Ejemplo 8: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

20 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,48 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 7 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,425 g, 88%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,87 (d, 3H), 3,95 (s, 3H), 4,96 (s, 2H), 6,84 (d, 1H), 7,22-7,51 (m, 8H)

Ejemplo 9: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó 4-(2,2-difluorovinil)fenol (1,56 g, 10 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (3,35 g, 93%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,84 (s, 3H), 4,11 (s, 3H), 4,97 (s, 2H), 5,23 (d, 1H), 6,78-7,46 (m, 8H)

Ejemplo 10: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-(2-((4-(2,2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,36 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 9 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,343 g, 95%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,82 (d, 3H), 3,93 (s, 3H), 4,97 (s, 2H), 5,21 (d, 1H), 6,68-7,54 (m, 8H)

Ejemplo 11: Preparación de (2E)-2-(2-((3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

35 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó 3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenol (1,73 g, 10 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,87 g, 76%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,67 (s, 3H), 4,01 (s, 3H), 5,21 (s, 2H), 5,79 (d, 1H), 6,65-7,72 (m, 8H)

Ejemplo 12: Preparación de (2E)-2-(2-((3-(2-cloro-2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

40 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (2E)-2-(2-((3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,38 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 11 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,314 g, 83%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,78 (d, 3H), 3,93 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 5,78 (d, 1H), 6,68-7,66 (m, 8H)

Ejemplo 13: Preparación de (2E)-2-(2-((4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó 4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenol (1,73 g, 10 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,95 g, 78%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,69 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 5,18 (s, 2H), 5,82 (d, 1H), 6,65-7,72 (m, 8H)

Ejemplo 14: Preparación de (2E)-2-(2-((4-(2-cloro-2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

- 5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (2E)-2-(2-((4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,38 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 13 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,337 g, 89%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,78 (d, 3H), 3,93 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 5,78 (d, 1H), 6,68-7,62 (m, 8H)

Ejemplo 15: Preparación de (2E)-2-(2-((3-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

- 10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó 3-(2-bromo-2-clorovinil)fenol (1,17 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,78 g, 81%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,67 (s, 3H), 4,01 (s, 3H), 5,19 (s, 2H), 7,36 (d, 1H), 6,71-7,72 (m, 8H)

Ejemplo 16: Preparación de (2E)-2-(2-((3-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

- 15 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (2E)-2-(2-((3-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,44 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 15 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,337 g, 89%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,74 (d, 3H), 4,01 (s, 3H), 5,20 (s, 2H), 7,36 (d, 1H), 6,68-7,72 (m, 8H)

Ejemplo 17: Preparación de (2E)-2-(2-((4-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

- 20 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó 4-(2-bromo-2-clorovinil)fenol (1,17 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,71 g, 78%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,82 (s, 3H), 4,08 (s, 3H), 5,08 (s, 2H), 7,31 (d, 1H), 6,67-7,62 (m, 8H)

Ejemplo 18: Preparación de (2E)-2-(2-((4-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

- 25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (2E)-2-(2-((4-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,44 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 17 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,345 g, 91%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,81 (d, 3H), 4,21 (s, 3H), 5,20 (s, 2H), 7,35 (d, 1H), 6,68-7,72 (m, 8H)

- 30 Ejemplo 19: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(3-(2,2-diclorovinil)fenil)etan-1-ona (1,15 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,76 g, 81%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,08 (s, 3H), 3,74 (s, 3H), 4,03 (s, 3H), 4,96 (s, 2H), 6,95 (s, 1H), 7,27-7,72 (m, 8H)

- 35 Ejemplo 20: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,436 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 19 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,404 g, 93%).

- 40  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,11 (s, 3H), 2,87 (d, 3H), 3,80 (s, 3H), 5,01 (s, 2H), 6,94 (d, 1H), 7,23-7,51 (m, 8H)

Ejemplo 21: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(4-(2,2-diclorovinil)fenil)etan-1-ona (1,15 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,74 g, 80%).

- 45  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,09 (s, 3H), 3,84 (s, 3H), 4,03 (s, 3H), 4,96 (s, 2H), 6,95 (s, 1H), 7,27-7,72 (m, 8H)

Ejemplo 22: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,436 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 21 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,391 g, 90%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,23 (s, 3H), 2,87 (d, 3H), 3,99 (s, 3H), 5,01 (s, 2H), 6,97 (d, 1H), 7,27-7,78 (m, 8H)

Ejemplo 23: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(3-(2,2-dibromovinil)fenil)etan-1-ona (1,6 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,31 g, 86%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,17 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 4,01 (s, 3H), 5,09 (s, 2H), 7,25 (s, 1H), 7,17-7,52 (m, 8H)

Ejemplo 24: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

15 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,54 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 23 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,478 g, 89%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,23 (s, 3H), 2,88 (d, 3H), 4,00 (s, 3H), 5,13 (s, 2H), 7,24 (d, 1H), 7,18-7,49 (m, 8H)

20 Ejemplo 25: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(4-(2,2-dibromovinil)fenil)etan-1-ona (1,6 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,34 g, 87%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,24 (s, 3H), 3,79 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 5,12 (s, 2H), 7,25 (s, 1H), 7,17-7,50 (m, 8H)

25 Ejemplo 26: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,54 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 25 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,467 g, 87%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,18 (s, 3H), 2,87 (d, 3H), 3,98 (s, 3H), 5,08 (s, 2H), 7,24 (d, 1H), 7,18-7,51 (m, 8H)

Ejemplo 27: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

35 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(3-(2,2-difluorovinil)fenil)etan-1-ona (1,0 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,57 g, 78%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,18 (s, 3H), 3,69 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 5,20 (s, 2H), 5,63 (s, 1H), 6,87-7,45 (m, 8H)

Ejemplo 28: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

40 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,40 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 27 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,334 g, 83%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,24 (s, 3H), 2,82 (d, 3H), 3,98 (s, 3H), 5,21 (s, 2H), 5,64 (d, 1H), 6,88-7,46 (m, 8H)

45 Ejemplo 29: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(4-(2,2-difluorovinil)fenil)etan-1-ona (1,0 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,63 g, 81%).



$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,19 (s, 3H), 3,69 (s, 3H), 4,01 (s, 3H), 5,22 (s, 2H), 5,67 (s, 1H), 6,80-7,55 (m, 8H)

**Ejemplo 30:** Preparación de (E)-2-[[[[2-[4-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[2-[4-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,40 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 29 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,330 g, 82%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,21 (s, 3H), 2,84 (d, 3H), 3,98 (s, 3H), 5,19 (s, 2H), 5,63 (d, 1H), 6,87-7,48 (m, 8H)

10 **Ejemplo 31:** Preparación de (E)-2-[[[[2-[3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil)etan-1-ona (1,07 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,78 g, 85%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,24 (d, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 5,20 (s, 2H), 6,37 (s, 1H), 7,17-7,50 (m, 8H)

15 **Ejemplo 32:** Preparación de (E)-2-[[[[2-[3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[2-[3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,42 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 31 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,369 g, 88%).

20  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,08 (s, 3H), 2,24 (d, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 5,18 (s, 2H), 6,35 (s, 1H), 7,15-7,48 (m, 8H)

**Ejemplo 33:** Preparación de (E)-2-[[[[2-[4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil)etan-1-ona (1,07 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,78 g, 85%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,26 (d, 3H), 3,71 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 5,20 (s, 2H), 6,37 (s, 1H), 7,17-7,54 (m, 8H)

**Ejemplo 34:** Preparación de (E)-2-[[[[2-[4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[2-[4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,42 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 33 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,369 g, 88%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,11 (s, 3H), 2,25 (d, 3H), 3,72 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 5,18 (s, 2H), 6,35 (s, 1H), 7,15-7,51 (m, 8H)

35 **Ejemplo 35:** Preparación de (E)-2-[[[[2-[3-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(3-(2-bromo-2-clorovinil)fenil)etan-1-ona (1,37 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,01 g, 84%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,17 (d, 3H), 3,67 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 5,21 (s, 2H), 7,19 (s, 1H), 7,27-7,77 (m, 8H)

40 **Ejemplo 36:** Preparación de (E)-2-[[[[2-[3-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

45 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[2-[3-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,48 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 35 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,401 g, 85%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,15 (s, 3H), 2,26 (d, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 5,27 (s, 2H), 7,21 (s, 1H), 7,28-7,78 (m, 8H)

Ejemplo 37: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[4-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto porque se usó oxima de 1-(4-(2-bromo-2-clorovinil)fenil)etan-1-ona (1,37 g, 5 mmol) en vez de 3-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,08 g, 87%).

5  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,20 (d, 3H), 3,67 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 5,21 (s, 2H), 7,19 (s, 1H), 7,25-7,80 (m, 8H)

Ejemplo 38: Preparación de (E)-2-[[[[[2-[4-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se usó (E)-2-[[[[[2-[4-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,48 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 37 en vez de (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,401 g, 85%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,19 (s, 3H), 2,28 (d, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 5,27 (s, 2H), 7,21 (s, 1H), 7,30-7,82 (m, 8H)

Ejemplo 39: Preparación de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

15 Se disolvió el 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol (2,23 g, 10 mmol) obtenido en el ejemplo de preparación 31 en 50 ml de acetonitrilo, se añadió carbonato de potasio (2,1 g, 15,2 mmol) al mismo y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Se añadió el (2E)-2-metoxiimino-2-(2'-bromometil)fenilacetato de metilo (3,95 g, 10 mmol) obtenido en el ejemplo de preparación 1 a la mezcla de reacción y se sometió la mezcla a reflujo durante 5 horas. Tras completarse la reacción, se filtró el sólido sin reaccionar para retirarlo de la misma y se destiló el filtrado a presión reducida. Se  
20 sometió el residuo resultante a cromatografía en columna (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título (3,68 g, 86%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,86 (s, 3H), 4,03 (s, 3H), 5,04 (s, 2H), 6,71 (s, 1H), 6,83-7,61 (m, 7H)

EM: 427,0

Ejemplo 40: Preparación de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

25 Se añadió el (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,428 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 39 a 10 ml de metanol. Se añadió lentamente disolución de metilamina al 40% (0,39 g, 5 mmol) al mismo y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 6 horas. Se retiró el disolvente de la misma a presión reducida. Tras añadir agua a la misma, se extrajo la mezcla tres veces con acetato de etilo. Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se destiló a presión reducida. Se sometió el  
30 residuo resultante a cromatografía en columna (acetato de etilo:n-hexano = 1:4) para obtener el compuesto del título (0,38 g, 89%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,89 (d, 3H), 3,93 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 6,70 (s, 1H), 6,76 (s, 1H), 6,78-7,61 (m, 7H)

EM: 426,0

Ejemplo 41: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

35 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 4-(2,2-diclorovinil)-2-metilfenol (1,54 g, 7,6 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,82 g, 91%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,24 (s, 3H), 3,82 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 4,98 (s, 2H), 6,74 (s, 1H), 6,77-7,56 (m, 7H)

EM: 407,1

Ejemplo 42: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

40 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,408 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 41 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,350 g, 86%).

45  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,23 (s, 3H), 2,88 (d, 3H), 3,94 (s, 3H), 4,98 (s, 2H), 6,73 (s, 1H), 6,71-6,79 (m, 2H), 7,20-7,54 (m, 6H)

EM: 406,0

Ejemplo 43: Preparación de (E)-2-(2-((2-cloro-3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-cloro-3-(2,2-diclorovinil)fenol (1,65 g, 7,4 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,76 g, 87%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,85 (s, 3H), 4,03 (s, 3H), 5,02 (s, 2H), 6,83 (d, 1H), 7,05 (s, 1H), 7,13-7,61 (m, 6H)

EM: 427,0

5 Ejemplo 44: Preparación de (E)-2-(2-((2-cloro-3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-cloro-3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,429 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 43 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,376 g, 88%).

10  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,88 (d, 3H), 3,96 (s, 3H), 5,06 (s, 2H), 6,74 (s, 1H), 6,84-6,88 (m, 1H), 7,05 (s, 1H), 7,13-7,45 (m, 6H)

EM: 426,0

Ejemplo 45: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

15 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-(2,2-diclorovinil)-4-metilfenol (2,03 g, 10 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (3,80 g, 93%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,28 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 4,03 (s, 3H), 5,01 (s, 2H), 6,70 (s, 1H), 6,84-7,61 (m, 8H)

EM: 407,1

Ejemplo 46: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

20 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,48 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 45 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,388 g, 95%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,28 (s, 3H), 2,87 (d, 3H), 3,92 (s, 3H), 4,97 (s, 2H), 6,71-6,74 (m, 2H), 7,07 (s, 1H), 7,00-7,56 (m, 6H)

25 EM: 406,1

Ejemplo 47: Preparación de (E)-2-(2-((5-(2,2-diclorovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 5-(2,2-diclorovinil)-2-metoxifenol (1,75 g, 8 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,58 g, 76%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,85 (s, 3H), 3,88 (s, 3H), 4,05 (s, 3H), 5,01 (s, 2H), 6,69 (s, 1H), 6,84-7,57 (m, 7H)

30 EM: 423,1

Ejemplo 48: Preparación de (E)-2-(2-((5-(2,2-diclorovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

35 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((5-(2,2-diclorovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,424 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 47 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,351 g, 83%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,90 (d, 3H), 3,88 (s, 3H), 3,95 (s, 3H), 5,02 (s, 2H), 6,72 (s, 1H), 6,75-7,55 (m, 8H)

EM: 422,0

Ejemplo 49: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

40 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-(2,2-diclorovinil)-6-metilfenol (2,03 g, 10 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (3,18 g, 78%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,21 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 4,03 (s, 3H), 4,66 (s, 2H), 6,41 (s, 1H), 7,00 (s, 1H), 7,03-7,66 (m, 7H)

EM: 407,0

Ejemplo 50: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,408 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 49 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,362 g, 89%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,23 (s, 3H), 2,90 (d, 3H), 3,95 (s, 3H), 4,66 (s, 2H), 6,77 (s, 1H), 7,02 (s, 1H), 7,05-7,67 (m, 7H)

EM: 406,9

10 Ejemplo 51: Preparación de (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-diclorovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-bromo-3-(2,2-diclorovinil)-6-metoxifenol (1,79 g, 6 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,44 g, 81%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,84 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 4,83 (s, 2H), 6,90 (s, 1H), 6,87-7,88 (m, 6H)

EM: 500,8

15 Ejemplo 52: Preparación de (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-diclorovinil)-6-fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

20 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-diclorovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,503 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 51 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,412 g, 82%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,89 (d, 3H), 3,83 (s, 3H), 3,94 (s, 3H), 4,85 (s, 2H), 6,67 (s, 1H), 6,90 (s, 1H), 6,87-7,82 (m, 6H)

EM: 499,9

Ejemplo 53: Preparación de (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-bromo-4-(2,2-diclorovinil)fenol (1,34 g, 5 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,84 g, 78%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,87 (s, 3H), 4,04 (s, 3H), 5,04 (s, 2H), 6,71 (s, 1H), 6,80-7,77 (m, 7H)

EM: 472,9

Ejemplo 54: Preparación de (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,473 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 53 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,430 g, 91%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,90 (d, 3H), 3,94 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 6,70 (s, 1H), 6,77-7,77 (m, 8H)

35 EM: 471,8

Ejemplo 55: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-(2,2-diclorovinil)-4-fluorofenol (1,45 g, 7,0 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,68 g, 93%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,84 (s, 3H), 4,22 (s, 3H), 5,04 (s, 2H), 6,92 (d, 1H), 7,05 (s, 1H), 7,17-7,63 (m, 6H)

40 EM: 411,0

Ejemplo 56: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

45 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,41 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 55 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,358 g, 87%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,88 (d, 3H), 3,96 (s, 3H), 5,06 (s, 2H), 6,74 (s, 1H), 6,84-6,88 (m, 1H), 7,05 (s, 1H), 7,13-7,45 (m, 6H)

EM: 410,0

Ejemplo 57: Preparación de (E)-2-(2-((3-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

- 5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 3-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol (1,61 g, 7,2 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,65 g, 86%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,89 (s, 3H), 4,11 (s, 3H), 5,04 (s, 2H), 6,89 (d, 1H), 7,07 (s, 1H), 7,12-7,66 (m, 6H)

EM: 427,0

Ejemplo 58: Preparación de (E)-2-(2-((3-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

- 10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((3-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,428 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 57 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,389 g, 91%).

15  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,91 (d, 3H), 3,99 (s, 3H), 5,08 (s, 2H), 6,82 (s, 1H), 6,83-6,88 (m, 1H), 7,04 (s, 1H), 7,21-7,50 (m, 6H)

EM: 426,0

Ejemplo 59: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 4-(2,2-diclorovinil)-2-etoxifenol (2,33 g, 10 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (4,08 g, 93%).

20  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1,33 (t, 3H), 3,88 (s, 3H), 3,98 (m, 2H), 4,00 (s, 3H), 5,02 (s, 2H), 6,62-7,44 (m, 8H)

EM: 437,0

Ejemplo 60: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

- 25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,438 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 59 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,407 g, 93%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1,33 (t, 3H), 2,74 (s, 3H), 3,98 (m, 2H), 4,00 (s, 3H), 5,02 (s, 2H), 6,62-7,44 (m, 8H)

EM: 436,1

Ejemplo 61: Preparación de (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

- 30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 5-bromo-2-(2,2-diclorovinil)fenol (2,52 g, 9,4 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (3,91 g, 88%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,90 (s, 3H), 4,09 (s, 3H), 5,11 (s, 2H), 6,72 (s, 1H), 6,88-7,71 (m, 7H)

EM: 470,9

Ejemplo 62: Preparación de (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

- 35 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,473 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 61 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,368 g, 78%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,91 (d, 3H), 4,08 (s, 3H), 5,02 (s, 2H), 6,70-7,53 (m, 9H)

40 EM: 469,9

Ejemplo 63: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 4-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenol (2,84 g, 9,1 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (4,10 g, 87%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,88 (s, 3H), 4,05 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 6,69 (s, 1H), 6,90-7,61 (m, 7H)

EM: 514,9

Ejemplo 64: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,518 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 63 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,413 g, 80%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,92 (d, 3H), 3,87 (s, 3H), 3,96 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 6,74-7,60 (m, 9H)

EM: 513,7

10 Ejemplo 65: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 4-(2,2-dibromovinil)-2-metilfenol (1,87 g, 6,4 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,90 g, 91%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,25 (s, 3H), 3,81 (s, 3H), 4,00 (s, 3H), 5,04 (s, 2H), 6,77 (s, 1H), 6,79-7,66 (m, 7H)

EM: 494,9

15 Ejemplo 66: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó 2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato (0,97 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 65 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,408 g, 82%).

20  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,31 (s, 3H), 2,92 (d, 3H), 3,98 (s, 3H), 5,01 (s, 2H), 6,70 (s, 1H), 6,72-6,79 (m, 2H), 7,33-7,68 (m, 6H)

EM: 493,9

Ejemplo 67: Preparación de (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 3-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenol (1,87 g, 6 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,36 g, 76%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,84 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 5,09 (s, 2H), 6,83 (d, 1H), 7,11 (s, 1H), 7,34-7,62 (m, 6H)

EM: 514,9

Ejemplo 68: Preparación de (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,517 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 67 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,434 g, 84%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,86 (d, 3H), 3,92 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 6,74 (s, 1H), 6,82-6,89 (m, 1H), 7,06 (s, 1H), 7,25-7,55 (m, 6H)

35 EM: 513,9

Ejemplo 69: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-(2,2-dibromovinil)-4-metilfenol (1,81 g, 6,2 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,87 g, 93%).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,84 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 5,04 (s, 2H), 6,74 (s, 1H), 6,91-7,66 (m, 8H)

40 EM: 494,1

Ejemplo 70: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,497 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 69 en vez de (E)-2-

(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,452 g, 91%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 2,34 (s, 3H), 2,85 (d, 3H), 3,93 (s, 3H), 4,97 (s, 2H), 6,69-6,75 (m, 2H), 7,11 (s, 1H), 7,04-7,67 (m, 6H)

5 EM: 493,9

Ejemplo 71: Preparación de (E)-2-(2-((5-(2,2-dibromovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 5-(2,2-dibromovinil)-2-metoxifenol (2,22 g, 7,2 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,96 g, 80%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 3,82 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 4,66 (s, 3H), 5,05 (s, 2H), 6,69 (s, 1H), 7,04-7,72 (m, 7H)

10 EM: 510,9

Ejemplo 72: Preparación de (E)-2-(2-((5-(2,2-dibromovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((5-(2,2-dibromovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,513 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 71 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,492 g, 96%).

15

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 2,88 (d, 3H), 3,86 (s, 3H), 3,97 (s, 3H), 5,11 (s, 2H), 6,78 (s, 1H), 6,97-7,55 (m, 8H)

EM: 509,9

Ejemplo 73: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

20 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-(2,2-dibromovinil)-6-metilfenol (2,34 g, 8 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (3,46 g, 87%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 2,23 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 4,04 (s, 3H), 4,74 (s, 2H), 6,89 (s, 1H), 7,24-7,64 (m, 7H)

EM: 494,9

Ejemplo 74: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,497 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 73 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,427 g, 86%).

30 <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 2,31 (s, 3H), 2,92 (d, 3H), 3,95 (s, 3H), 4,64 (s, 2H), 6,89 (s, 1H), 7,09 (s, 1H), 7,14-7,62 (m, 7H)

EM: 493,9

Ejemplo 75: Preparación de (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-dibromovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

35 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-bromo-3-(2,2-dibromovinil)-6-metoxifenol (2,32 g, 6 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,80 g, 79%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 3,84 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 4,04 (s, 3H), 4,92 (s, 2H), 6,94 (s, 1H), 6,86-7,88 (m, 6H)

EM: 588,9

Ejemplo 76: Preparación de (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-dibromovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

40 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-dibromovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,592 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 75 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,534 g, 92%).

45 <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 2,84 (d, 3H), 3,82 (s, 3H), 3,96 (s, 3H), 4,88 (s, 2H), 6,72 (s, 1H), 6,94 (s, 1H), 6,99-7,82 (m, 6H)

EM: 587,9

Ejemplo 77: Preparación de (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-bromo-4-(2,2-dibromovinil)fenol (2,43 g, 6,8 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (3,21 g, 84%).

5  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,82 (s, 3H), 4,03 (s, 3H), 5,02 (s, 2H), 6,77 (s, 1H), 6,90-7,65 (m, 7H)

EM: 558,9

Ejemplo 78: Preparación de (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,562 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 77 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,505 g, 90%).

 $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,93 (d, 3H), 3,98 (s, 3H), 5,02 (s, 2H), 6,74 (s, 1H), 6,29-7,67 (m, 8H)

EM: 557,8

15 Ejemplo 79: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 2-(2,2-dibromovinil)-4-fluorofenol (2,25 g, 7,6 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (3,31 g, 87%).

 $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,83 (s, 3H), 4,23 (s, 3H), 5,06 (s, 2H), 6,98 (d, 1H), 7,02 (s, 1H), 7,19-7,76 (m, 6H)

EM: 498,9

20 Ejemplo 80: Preparación de (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,501 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 79 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,455 g, 91%).

25  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,90 (d, 3H), 3,98 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 6,87 (s, 1H), 6,90-6,94 (m, 1H), 7,11 (s, 1H), 7,14-7,62 (m, 6H)

EM: 497,9

Ejemplo 81: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-3-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 4-(2,2-dibromovinil)-3-clorofenol (1,56 g, 5 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (1,99 g, 77%).

 $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 3,90 (s, 3H), 4,08 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 6,92 (d, 1H), 7,11 (s, 1H), 7,14-7,72 (m, 6H)

EM: 514,9

Ejemplo 82: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-3-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

35 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-3-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,518 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 81 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,486 g, 94%).

 $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2,93 (d, 3H), 4,00 (s, 3H), 5,06 (s, 2H), 6,84 (s, 1H), 6,89-6,92 (m, 1H), 7,11 (s, 1H), 7,24-7,56 (m, 6H)

40 EM: 513,9

Ejemplo 83: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 4-(2,2-dibromovinil)-2-etoxifenol (1,93 g, 6 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,78 g, 88%).



<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1,42 (t, 3H), 3,90 (s, 3H), 3,99 (m, 2H), 4,04 (s, 3H), 5,01 (s, 2H), 6,89-7,53 (m, 8H)  
EM: 525,0

Ejemplo 84: Preparación de (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,527 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 83 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,474 g, 90%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 1,42 (t, 3H), 3,90 (s, 3H), 3,98 (m, 2H), 4,03 (s, 3H), 5,02 (s, 2H), 6,84-7,47 (m, 8H)  
EM: 524,0

10 Ejemplo 85: Preparación de (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 39 excepto porque se usó 5-bromo-2-(2,2-dibromovinil)fenol (2,85 g, 8 mmol) en vez de 2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenol para obtener el compuesto del título (2,14 g, 75%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 3,92 (s, 3H), 4,11 (s, 3H), 5,10 (s, 2H), 6,78 (s, 1H), 6,90-7,72 (m, 7H)  
EM: 558,9

15 Ejemplo 86: Preparación de (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida

20 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 excepto porque se usó (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo (0,562 g, 1 mmol) obtenido en el ejemplo 85 en vez de (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo para obtener el compuesto del título (0,454 g, 81%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm): 2,93 (d, 3H), 4,07 (s, 3H), 5,00 (s, 2H), 6,77-7,60 (m, 9H)  
EM: 557,9

Ejemplo de prueba: Prueba de actividad fungicida

25 Para examinar la actividad fungicida de los compuestos de fórmula (I) de la presente invención obtenidos a partir de los ejemplos 1 a 86 frente a un patógeno de plantas, se disolvió cada uno de los compuestos en acetona al 10%, y se añadió Tween-20 a la misma hasta una concentración de 2.250 ppm (500 ppm en caso de arroz). Se pulverizaron 50 ml de la disolución resultante sobre las hojas de una planta huésped. Se mantuvo la planta a temperatura ambiente durante 24 horas para dejar que el disolvente y el agua se evaporasen, y luego, se inoculó un hongo patógeno sobre las mismas. Se repitió este procedimiento dos veces para cada prueba. Cuando los resultados de  
30 someter los compuestos a la 1ª concentración de prueba de 100 ppm eran de más del 90%, los compuestos que tenían un V.C. de más del 90% se sometieron a la 2ª prueba a niveles de concentración reducida de 50, 10 y 2 ppm.

Además, se repitió este procedimiento usando azoxistrobina (Syngenta), fenarimol (DowElanco) y cresoxim-metilo (BASF) como fármaco comparativo.

35 La actividad fungicida del compuesto de la presente invención se reprime mediante un valor de control (V.C.) calculado como;

$$\text{V.C. (\%)} = \frac{\text{A.L. de grupo control} - \text{A.L. de grupo de prueba}}{\text{A.L. de grupo control}} \times 100$$

Se midió el área de lesión (A.L.) que atacó el hongo patógeno según un método de Cho (Cho, K. Y., Search Report by Korea Research Institute of Chemical Technology (1989)).

Ejemplo de prueba 1: Actividad fungicida frente a la enfermedad del añublo del arroz (RCB, *Rice Blast*)

40 Se inoculó *Pyricularia oryzae* Carvara KA301 en un medio de agar y salvado de arroz (20 g de salvado de arroz, 10 g de dextrosa, 15 g de agar y 1 l de agua destilada), y se cultivó a 26°C durante 1 semana. Se rascó la superficie del medio usando una varilla de vidrio con punta de caucho para retirar los micelios aéreos, y se cultivó bajo una luz fluorescente (de 25°C a 28°C) durante 48 horas para formar una espora. Se suspendieron las esporas en agua esterilizada a una concentración de  $1 \times 10^6$  esporas/ml. Se pulverizó con la suspensión de esporas lo suficiente para  
45 empapar las hojas de una planta de arroz Nakdong sensible a la enfermedad RCB que tenía 3 ó 4 hojas. Se mantuvo la planta de arroz en una sala oscura humidificada durante 24 horas, se transfirió a una incubadora

mantenida a  $26\pm 2^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa de más del 80% y se mantuvo durante 5 días para inducir RCB. Se midió el A.L. en una hoja con crecimiento total que apareció bajo una hoja superior para calcular un V.C.

Ejemplo de prueba 2: Actividad fungicida frente a la enfermedad del tizón de la vaina del arroz (RSB, *Rice Sheath Blight*)

5 Se cultivó *Rhizoctonia solani* AG-I en un medio de agar de dextrosa de patata (PDA) durante 3 días y se inoculó el disco de agar y se cultivó en medio de salvado de trigo esterilizado en una botella de 1 l a  $27\pm 1^{\circ}\text{C}$  durante 7 días. Se trituró una masa micelial, se inoculó uniformemente en la tierra de una maceta en la que crecía una planta de arroz Nakdong que tenía 2 ó 3 hojas y una altura de 5 cm, y se mantuvo en cámara de humedad ( $28\pm 1^{\circ}\text{C}$ ) durante 5 días para inducir RSB. Se midió el A.L. en la vaina de una hoja para calcular un V.C.

10 Ejemplo de prueba 3: Actividad fungicida frente a la enfermedad de podredumbre gris del pepino (CGM, *Cucumber Gray Mold Rot*)

15 Se inoculó *Botrytis cinerae*, que se aisló de pepino infectado por el mismo, en un medio de agar de patata (PEC) y se cultivó con un ciclo de 12L/12O a  $25^{\circ}\text{C}$  durante 15 días para formar esporas. Se rasparon las esporas, se filtraron a través de una gasa y luego se suspendieron en caldo de dextrosa de patata a una concentración de  $1 \times 10^6$  esporas/ml. Se pulverizó con la suspensión de esporas sobre una planta de pepino que tenía una hoja. Se mantuvo la planta de pepino en una sala humidificada a  $20^{\circ}\text{C}$  durante 3 días. Se midió el A.L. en una hoja para calcular un V.C.

Ejemplo de prueba 4: Actividad fungicida frente a la enfermedad de tizón tardío del tomate (TLB, *Tomato Late Blight*)

20 Se cultivó *Phytophthora infestans* en un medio de agar y zumo (200 ml de zumo V-8, 4,5 g de  $\text{CaCO}_3$ , 15 g de agar y 800 ml de agua destilada) con un ciclo de 16L/8D a  $20^{\circ}\text{C}$  durante 14 días para formar esporas. Se añadió agua esterilizada al mismo, se agitó el recipiente para liberar sacos de zoosporas de la masa fúngica y se recogieron los sacos de zoosporas usando una gasa de cuatro capas. Se pulverizó con la suspensión de sacos de zoosporas que tenía una concentración de  $1 \times 10^5$  esporas/ml sobre una planta joven de tomate. Se mantuvo la planta de tomate en una sala humidificada a  $20^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, se transfirió a una incubadora mantenida a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa de más del 80%, y se cultivó durante 4 días para inducir TLB. Se midió el A.L. en las hojas primarias y secundarias para calcular un V.C.

Ejemplo de prueba 5: Actividad fungicida frente a la enfermedad de la roya de la hoja del trigo (WLR, *Wheat Leaf Rust*)

30 Se subcultivó *Puccinia recondita* en una planta de trigo en un laboratorio. Se sembraron 15 g de semillas de trigo en una maceta (diámetro de 6,5 cm) y se cultivaron en un invernadero durante 7 días para obtener una planta de trigo que tenía sólo una hoja primaria. Se inoculó la planta de trigo con esporas mediante agitación sobre la misma de otra planta infectada por las mismas. Se mantuvo la planta de trigo inoculada en una sala humidificada a  $20^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, se transfirió a una incubadora mantenida a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del 70%, y se cultivó durante 10 días para inducir WLR. Se midió el A.L. en la hoja primaria para calcular un V.C.

35 Ejemplo de prueba 6: Actividad fungicida frente a la enfermedad de oídio de la cebada (BPM, *Barley Powdery Mildew*)

40 Se subcultivó *Erysiphae graminis* en una planta de cebada en un laboratorio. Se sembraron 15 g de semillas de cebada (Barley, Dong 1) en una maceta (diámetro de 6,5 cm) y se cultivaron en un invernadero ( $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) durante 7 días para obtener una planta de cebada que tenía sólo una hoja primaria. Se inoculó la planta de cebada con esporas mediante agitación sobre la misma de otra planta infectada por BPM. Se cultivó la planta de cebada inoculada en una incubadora mantenida a una temperatura de 22 a  $24^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del 50%, y se cultivó durante 7 días para inducir BPM. Se midió el A.L. en la hoja para calcular un V.C.

45 Los compuestos de la presente invención que tenían un V.C. de 100% en la 1ª concentración de prueba de 100 ppm en los ejemplos de prueba 1 a 6, se sometieron a la 2ª prueba a una concentración de 50 ppm. Por consiguiente, estos compuestos que tenían un V.C. de más del 90% en la 2ª concentración de prueba se sometieron a otra serie de pruebas a niveles de concentración reducida de 10 y 2 ppm. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

N.º de comp.	Conc. (ppm.)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
1	100	100	45	29	100	100	100
	50	92	-	-	100	100	100
	10	50	-	-	92	100	100
	2	13	-	-	80	98	100
2	100	100	32	34	100	100	100
	50	100	-	-	100	98	100
	10	97	-	-	100	90	100
	2	90	-	-	98	30	100
3	100	100	60	50	98	100	95
	50	100	-	-	95	100	95
	10	90	-	-	35	90	50
	2	30	-	-	0	40	20
4	100	100	100	75	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	98	-	100	100	100
	2	100	90	-	100	100	100
5	100	100	32	34	93	92	87
	50	100	-	-	55	-	-
	10	97	-	-	-	-	-
	2	90	-	-	-	-	-
6	100	100	100	60	50	98	97
	50	100	100	-	-	95	90
	10	100	90	-	-	35	30
	2	98	30	-	-	0	0
7	100	100	100	35	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	98	-	100	100	100
8	100	100	32	7	100	100	100
	50	100	-	-	100	98	100
	10	97	-	-	100	90	100
	2	90	-	-	98	90	99

N.º de comp.	Conc. (mm)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
9	100	100	10	50	100	100	100
	50	100	-	-	100	100	93
	10	100	-	-	100	100	60
	2	100	-	-	100	100	15
10	100	100	45	50	100	100	98
	50	100	-	-	100	100	60
	10	100	-	-	100	100	-
	2	100	-	-	100	100	-
11	100	95	30	43	60	100	90
	50	70	-	-	-	90	60
	10	-	-	-	-	40	-
	2	-	-	-	-	-	-
12	100	97	15	40	93	82	80
	50	90	-	-	55	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
13	100	95	67	0	60	90	75
	50	70	-	-	-	40	-
	10	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
14	100	95	15	40	98	72	60
	50	90	-	-	35	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
15	100	100	10	50	100	100	95
	50	100	-	-	90	100	93
	10	100	-	-	10	100	60
	2	70	-	-	-	100	15
16	100	100	100	65	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	98	-	95	100	100
	2	100	95	-	93	100	100

ES 2 532 726 T3

N.º de comp.	Conc. (ppm.)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
17	100	100	90	50	100	100	95
	50	100	-	-	90	100	93
	10	100	-	-	10	100	90
	2	70	-	-	-	100	35
18	100	100	100	45	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	98	-	80	100	98
	2	100	90	-	30	100	95
19	100	100	80	59	100	100	100
	50	100	-	-	100	100	100
	10	100	-	-	92	100	100
	2	98	-	-	80	98	100
20	100	100	75	74	100	100	100
	50	100	-	-	100	98	100
	10	97	-	-	100	90	100
	2	90	-	-	98	30	100
21	100	100	60	50	98	100	95
	50	100	-	-	95	100	95
	10	90	-	-	35	90	50
	2	30	-	-	0	40	20
22	100	100	100	45	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	98	-	100	100	100
	2	100	90	-	90	100	98
23	100	100	100	34	93	80	95
	50	100	100	-	55	-	80
	10	97	100	-	-	-	50
	2	90	98	-	-	-	20
24	100	100	100	60	50	98	100
	50	100	100	-	-	95	90
	10	100	90	-	-	35	60
	2	98	30	-	-	0	10
25	100	100	100	35	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	98	-	100	100	100
	2	100	90	-	93	100	100

ES 2 532 726 T3

N.º de comp.	Conc. (ppm)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
26	100	100	32	7	100	100	100
	50	100	-	-	100	98	100
	10	97	-	-	100	90	100
	2	90	-	-	98	90	99
27	100	100	0	55	100	100	100
	50	100	-	-	100	100	100
	10	97	-	-	100	100	100
	2	90	-	-	98	100	98
28	100	95	35	50	60	100	90
	50	70	-	-	-	100	60
	10	-	-	-	-	90	-
	2	-	-	-	-	40	-
29	100	100	30	24	100	100	100
	50	100	-	-	100	100	93
	10	100	-	-	100	100	60
	2	100	-	-	100	100	15
30	100	100	45	60	100	100	98
	50	100	-	-	100	100	60
	10	100	-	-	100	100	-
	2	100	-	-	100	90	-
31	100	95	30	43	60	100	90
	50	70	-	-	-	90	60
	10	-	-	-	-	40	-
	2	-	-	-	-	-	-

N.º de comp.	Conc. (ppm.)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
32	100	97	65	34	93	82	80
	50	90	-	-	55	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
33	100	95	67	15	60	90	80
	50	70	-	-	-	40	-
	10	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
34	100	95	15	40	98	72	60
	50	90	-	-	35	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
35	100	100	10	50	100	100	95
	50	100	-	-	90	100	93
	10	100	-	-	10	100	60
	2	70	-	-	-	100	15
36	100	100	100	65	100	100	100
	50	100	98	-	100	100	100
	10	100	90	-	80	100	100
	2	100	67	-	30	100	100
37	100	100	90	50	100	100	95
	50	100	-	-	90	100	93
	10	90	-	-	10	100	90
	2	75	-	-	-	100	35
38	100	100	100	65	100	100	100
	50	100	98	-	100	100	100
	10	100	95	-	80	100	98
	2	100	80	-	30	100	95

ES 2 532 726 T3

N.º de comp.	Conc. (ppm)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
39	100	100	100	75	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	100	-	100	100	100
40	100	100	100	10	30	100	100
	50	100	100	-	-	100	100
	10	100	100	-	-	100	100
	2	100	100	-	-	100	100
41	100	100	100	90	100	100	100
	50	100	100	75	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	100	-	100	100	100
42	100	100	100	0	95	100	100
	50	100	100	-	70	100	100
	10	100	100	-	-	100	100
	2	100	100	-	-	100	100
43	100	100	100	0	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	99	100	-	100	100	100
	2	90	90	-	100	100	100
44	100	100	100	10	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	90	-	95	100	100
45	100	100	100	35	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	98	100	100
	2	100	100	-	92	100	100
46	100	100	100	30	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	95	98	-	96	100	100



ES 2 532 726 T3

N.º de comp.	Conc. (ppm)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
47	100	100	100	55	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	99	100	-	95	100	100
	2	80	95	-	85	100	100
48	100	100	100	50	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	98	-	99	100	100
	2	90	95	-	70	100	99
49	100	100	100	30	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	98	-	99	100	100
	2	93	95	-	97	100	100
50	100	100	100	20	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	98	98	-	99	100	100
	2	85	95	-	90	100	100
51	100	100	100	75	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	98	-	97	100	100
	2	90	90	-	90	100	100
52	100	100	100	45	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	70	95	-	95	100	99
53	100	100	100	50	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	97	98	-	99	100	100
	2	70	85	-	90	100	100
54	100	100	100	65	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	90	98	-	95	100	100
	2	30	90	-	93	100	100

ES 2 532 726 T3

N.º de comp.	Conc. (ppm)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
55	100	100	100	75	100	100	100
	50	100	100	25	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	90	-	99	100	100
56	100	100	100	65	100	100	100
	50	100	100	20	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	97	95	-	95	100	100
57	100	100	100	75	100	100	100
	50	100	100	20	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	90	90	-	99	95	100
58	100	100	100	35	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	90	-	99	100	100
59	100	100	100	65	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	97	98	-	98	90	98
60	100	100	100	45	100	100	100
	50	100	100	-	95	100	100
	10	96	100	-	92	100	98
	2	80	98	-	70	95	95
61	100	100	100	85	100	100	100
	50	100	100	40	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	99	95	-	99	100	100
62	100	100	100	85	100	100	100
	50	100	100	30	100	100	100
	10	99	100	-	100	100	100
	2	90	93	-	99	100	99
63	100	100	100	75	100	100	100
	50	100	100	20	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	90	-	99	100	100

ES 2 532 726 T3

N.º de comp.	Conc. (ppm)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
64	100	100	100	80	100	100	100
	50	100	100	40	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	95	-	99	100	97
65	100	100	100	35	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	80	100	95
	2	100	97	-	50	100	60
66	100	100	100	45	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	60	65	-	75	95	97
67	100	100	100	85	100	100	100
	50	100	100	40	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	100	-	99	100	100
68	100	100	100	70	100	100	100
	50	100	100	20	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	100	-	100	100	100
69	100	100	100	60	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	100	100	-	100	100	100
	2	100	100	-	100	100	100
70	100	100	100	50	100	100	100
	50	100	100	-	90	100	100
	10	100	100	-	35	100	100
	2	100	100	-	-	100	100
71	100	100	100	65	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	30	65	-	70	95	95
72	100	100	100	79	100	100	100
	50	100	100	-	100	100	100
	10	99	98	-	90	100	100
	2	80	75	-	70	97	98

ES 2 532 726 T3

N.º de comp.	Conc. (ppm)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
73	100	100	10	20	100	100	95
	50	100	-	-	90	100	93
	10	90	-	-	10	100	60
	2	70	-	-	-	100	15
74	100	100	100	35	100	100	100
	50	100	90	-	90	100	100
	10	90	80	-	80	99	100
	2	10	67	-	-	90	92
75	100	100	100	40	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	98
	2	30	65	-	70	95	92
76	100	100	100	45	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	30	65	-	70	95	95
77	100	100	100	70	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	30	65	-	70	95	90
78	100	100	100	40	100	100	100
	50	98	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	98	100
	2	40	65	-	70	95	90
79	100	100	100	40	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	98	98	-	90	100	100
	2	80	85	-	70	95	90
80	100	100	100	55	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	35	65	-	70	95	90
81	100	100	100	60	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	70	55	-	60	95	98

N.º de comp.	Conc. (ppm)	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
82	100	100	100	0	90	100	95
	50	100	99	-	90	100	95
	10	90	90	-	30	100	90
	2	70	70	-	-	98	5
83	100	100	100	50	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	50	75	-	70	95	95
84	100	100	100	70	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	30	55	-	70	95	90
85	100	100	99	35	100	100	100
	50	100	96	-	100	100	97
	10	90	85	-	20	99	70
	2	70	60	-	-	80	25
86	100	100	100	40	100	100	100
	50	100	100	-	98	100	100
	10	90	98	-	90	100	100
	2	30	65	-	70	95	90
Azoxis- trobina	50	100	100	40	100	100	100
	10	100	100	-	98	100	100
	2	90	98	-	90	100	100
	0.4	30	67	-	50	95	95
Fenarimol	50	20	100	30	95	100	100
	10	0	85	7	80	100	100
	2	-	40	7	75	80	100
	0.4	-	30	7	65	15	95
Cresozim- metilo	50	100	100	30	100	100	100
	10	95	98	-	95	100	100
	2	60	90	-	80	95	100
	0.4	30	67	-	30	85	95

5 Tal como se muestra en la tabla 4, los compuestos de la presente invención tienen un amplio espectro fungicida frente a la enfermedad de los hongos objetivo en comparación con los compuestos de control tales como azoxistrobina, fenarimol y cresoxim-metilo. En particular, los compuestos de la invención tienen excelente actividad fungicida frente a la enfermedad de RCB, RSB, TLB, WLR y BPM incluso a una concentración de 2 ppm.

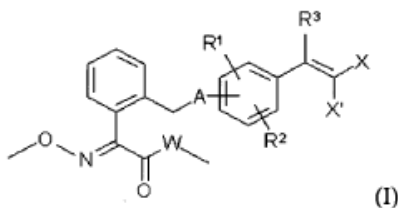
#### Aplicabilidad industrial

El compuesto de metoxiimino de fórmula (I) de la presente invención que tiene una alta actividad fungicida frente a diversos cultivos incluso a una baja concentración puede usarse como fungicida.

10 Aunque se ha descrito la invención con respecto a las anteriores realizaciones específicas, debe reconocerse que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones y también se encuentran dentro del alcance de la invención según está definido por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de metoxiimino de fórmula (I):



en la que,

- 5 A es O u O-N=C(CH<sub>3</sub>);  
R<sup>1</sup> es H, halógeno, alquilo C<sub>1-3</sub> o alcoxilo C<sub>1-3</sub>;  
R<sup>2</sup> es H o alcoxilo C<sub>1-3</sub>;  
R<sup>3</sup> es H o alquilo C<sub>1-4</sub> sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1-4</sub> o halógenos;  
X y X' son cada uno independientemente halógeno; y
- 10 W es O o NH.
2. Compuesto de metoxiimino según la reivindicación 1, en el que X y X' son cada uno independientemente F, Cl o Br; R<sup>1</sup> es H, F, Cl, Br, metilo, metoxilo o etoxilo; R<sup>2</sup> es H o metoxilo; y R<sup>3</sup> es H o alquilo C<sub>1-4</sub> sustituido con uno o más átomos de flúor.
3. Compuesto de metoxiimino según la reivindicación 1, que se selecciona del grupo que consiste en:
- 15 (1) (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
(2) (E)-2-(2-((3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
(3) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
(4) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
(5) (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 20 (6) (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
(7) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
(8) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
(9) (E)-2-(2-((4-(2,2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
(10) (E)-2-(2-((4-(2,2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 25 (11) (2E)-2-(2-((3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
(12) (2E)-2-(2-((3-(2-cloro-2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
(13) (2E)-2-(2-((4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
(14) (2E)-2-(2-((4-(2-cloro-2-difluorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
(15) (2E)-2-(2-((3-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 30 (16) (2E)-2-(2-((3-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
(17) (2E)-2-(2-((4-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
(18) (2E)-2-(2-((4-(2-bromo-2-clorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
(19) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;

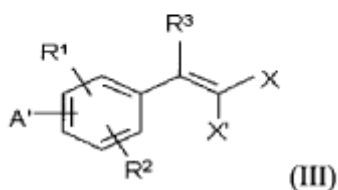
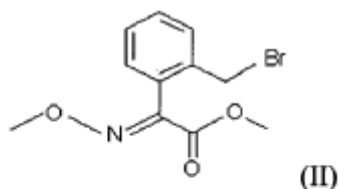
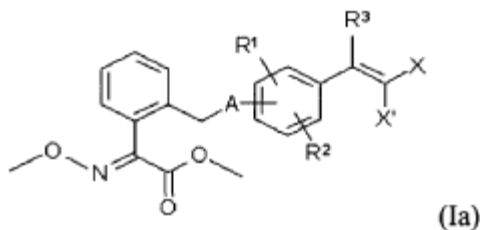
- (20) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (21) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 5 (22) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-diclorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (23) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 10 (24) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (25) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (26) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-dibromovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 15 (27) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (28) (E)-2-[[[[[2-[3-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 20 (29) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (30) (E)-2-[[[[[2-[4-(2,2-difluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (31) (E)-2-[[[[[2-[3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 25 (32) (E)-2-[[[[[2-[3-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (33) (E)-2-[[[[[2-[4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 30 (34) (E)-2-[[[[[2-[4-(2-cloro-2-fluorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (35) (E)-2-[[[[[2-[3-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (36) (E)-2-[[[[[2-[3-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 35 (37) (E)-2-[[[[[2-[4-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (38) (E)-2-[[[[[2-[4-(2-bromo-2-clorovinil)fenil](1-metil)metiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (39) (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 40 (40) (E)-2-(2-((2-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (41) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (42) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (43) (E)-2-(2-((2-cloro-3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (44) (E)-2-(2-((2-cloro-3-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 45 (45) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;

- (46) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (47) (E)-2-(2-((5-(2,2-diclorovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (48) (E)-2-(2-((5-(2,2-diclorovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (49) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 5 (50) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (51) (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-diclorovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (52) (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-diclorovinil)-6-fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (53) (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (54) (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 10 (55) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (56) (E)-2-(2-((2-(2,2-diclorovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (57) (E)-2-(2-((3-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (58) (E)-2-(2-((3-cloro-4-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (59) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 15 (60) (E)-2-(2-((4-(2,2-diclorovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (61) (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (62) (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-diclorovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (63) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (64) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 20 (65) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (66) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (67) (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (68) (E)-2-(2-((3-(2,2-dibromovinil)-2-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (69) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 25 (70) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (71) (E)-2-(2-((5-(2,2-dibromovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (72) (E)-2-(2-((5-(2,2-dibromovinil)-2-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (73) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (74) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-6-metilfenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 30 (75) (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-dibromovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (76) (E)-2-(2-((2-bromo-3-(2,2-dibromovinil)-6-metoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (77) (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (78) (E)-2-(2-((2-bromo-4-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (79) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- 35 (80) (E)-2-(2-((2-(2,2-dibromovinil)-4-fluorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- (81) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-3-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;
- (82) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-3-clorofenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;

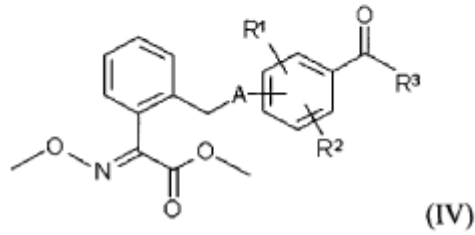
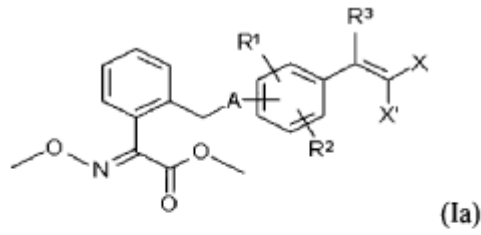


- (83) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo;  
 (84) (E)-2-(2-((4-(2,2-dibromovinil)-2-etoxifenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;  
 (85) (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiiminoacetato de metilo; y  
 (86) (E)-2-(2-((5-bromo-2-(2,2-dibromovinil)fenoxi)metil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida.

- 5 4. Método para preparar un compuesto de fórmula (Ia), que comprende someter un compuesto de fórmula (II) a una reacción de sustitución con un compuesto de fórmula (III) en presencia de una base para obtener el compuesto de fórmula (Ia):



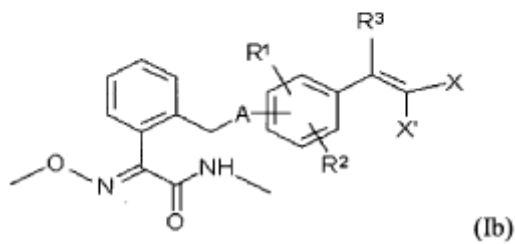
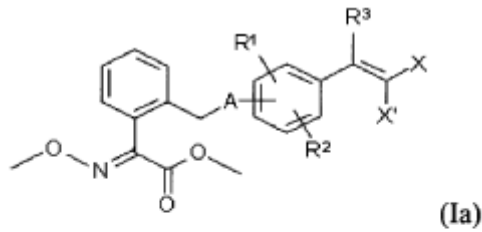
- 10 en las que,  
 A' es OH o C(CH<sub>3</sub>)=NOH, y  
 A, X, X', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados según se definen en la reivindicación 1.
5. Método según la reivindicación 4, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre -10°C y 150°C.
- 15 6. Método para preparar un compuesto de fórmula (Ia), que comprende someter un compuesto de fórmula (IV) a una reacción de sustitución con un compuesto halogenado que tiene dos o más átomos de halógeno para obtener el compuesto de fórmula (Ia):



en las que,

A, X, X', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados según se definen en la reivindicación 1.

- 5
7. Método según la reivindicación 6, en el que el compuesto halogenado es cloroformo, CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub> o CClBr<sub>3</sub>.
  8. Método según la reivindicación 6, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 0°C y 100°C.
  9. Método para preparar un compuesto de fórmula (Ib), que comprende someter un compuesto de fórmula (Ia) a amidación para obtener el compuesto de fórmula (Ib):



10

en las que,

A, X, X', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los mismos significados según se definen en la reivindicación 1.

10. Composición de fungicida que comprende el compuesto de metoxiimino de fórmula (I) según la reivindicación 1 como componente activo.