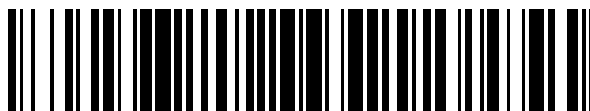


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 956**

51 Int. Cl.:

C07C 257/10	(2006.01)	C07F 7/12	(2006.01)
A01N 37/52	(2006.01)	C07B 61/00	(2006.01)
A01N 43/10	(2006.01)		
A01N 55/00	(2006.01)		
C07C 211/45	(2006.01)		
C07C 257/12	(2006.01)		
C07D 209/48	(2006.01)		
C07D 213/58	(2006.01)		
C07D 333/20	(2006.01)		
C07F 7/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2011 PCT/JP2011/075268**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12060401**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2011 E 11838051 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2636668**

54 Título: **Compuesto de etinilfenilamidina o sal del mismo, procedimiento para producir el mismo y fungicida para una utilización agrícola y hortícola**

30 Prioridad:

01.08.2011 JP 2011168214
05.11.2010 JP 2010248118

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2018

73 Titular/es:

OAT AGRIO CO., LTD. (100.0%)
3-1, Kanda Ogawa-machi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 101-0052 , JP

72 Inventor/es:

MASUMOTO, SATORU;
MUTSUTANI, HITOSHI y
KIMURA, SACHI

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 689 956 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

Compuesto de etinilfenilamidina o sal del mismo, procedimiento para producir el mismo y fungicida para una utilización agrícola y hortícola.

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, a un procedimiento para producir el mismo y a un fungicida agrícola y hortícola.

10

Técnica anterior

Diversos compuestos con actividad fungicida para uso agrícola y hortícola se conocen como compuestos que presentan un grupo amidino en el anillo de fenilo. Muchos de estos compuestos tienen un sustituyente en la posición para del grupo amidino, y el sustituyente está unido a través de un heteroátomo (oxígeno, azufre o nitrógeno) (ver los documentos de patente 1 a 10). No obstante, la actividad fungicida de estos compuestos es insuficiente.

15

También se ha informado de un compuesto que presenta un sustituyente en la posición para mencionada anteriormente unido directamente a un átomo de carbono sin un heteroátomo (ver el documento de patente 11). No obstante, el compuesto del documento de patente 11 muestra una actividad fungicida excelente cuando se utiliza a una concentración elevada, pero tiene un efecto insuficiente en un uso práctico como agente agrícola y hortícola (ver el ensayo comparativo 1, descrito a continuación).

20

En general, el uso prolongado de fungicidas ha dado lugar recientemente a la aparición de hongos resistentes a fármacos. En consecuencia, combatirlos mediante fungicidas convencionales, tales como agentes de bencimidazol, se ha vuelto complicado. Por lo tanto, existe la demanda urgente de desarrollar un nuevo tipo de fármacos que tenga actividad fungicida no solo sobre hongos sensibles a fármacos, sino también sobre hongos resistentes a fármacos.

25

30

En el documento NPTL 1, Mongin et al. describen la síntesis de tripodafirinas homo- y heteroorganometálicas de tamaño nanométrico.

En el documento NPTL 2, Mate Erdelyi et al. informan sobre reacciones de acoplamiento de Songashira en fase homogénea utilizando calentamiento por microondas controlado.

35

En el documento NPTL 3, Mohamed Ahmed et al. describen el acoplamiento de Sonogashira con amoniaco acuoso dirigido a la síntesis de derivados de azotolano.

En el documento NPTL 4, Dongbing Zhao et al. informan sobre el acoplamiento cruzado descarboxilativo catalizado con cobre de ácidos alquilcarboxílicos con haluros de arilo.

40

El documento PTL 12 se refiere a determinadas tetrahidropiridinas e hidroxipiperidinas sustituidas y derivados de las mismas que se indica que son útiles como agentes farmacéuticos, a procedimientos para su producción y a composiciones farmacéuticas que incluyen estos compuestos y un vehículo farmacéuticamente aceptable.

45

El documento PTL 13 se refiere a un procedimiento de producción de un compuesto de etinilo, a un procedimiento de manipulación de un compuesto de etinilo y a un procedimiento de utilización de ácido ascórbico o una sal del mismo, procedimientos que son adecuados para la producción, la utilización o la manipulación de un compuesto de etinilo monosustituido que es útil como material funcional tal como un intermedio médico o agroquímico, cristal líquido, un material electrónico y similares.

50

El documento PTL 14 se refiere a la utilización de determinados compuestos y sus sales farmacéuticamente aceptables para la fabricación de medicamentos para el tratamiento o la prevención de trastornos mediados por el receptor de mGluR5.

55

El documento PTL 15 se refiere a determinados compuestos de etinilanilina para la determinación de biomoléculas. Estos compuestos son quelatos de lantánidos y preferentemente se utilizan en espectroscopia de fluorescencia.

60

El documento PTL 16 se refiere a piperazinas sustituidas y derivados de las mismas útiles como agentes farmacéuticos, que se utilizan preferentemente como agentes dopaminérgicos.

El documento PTL 17 se refiere a un proceso catalizado con paladio para la preparación de una amplia diversidad de aril-1-alquinos de una determinada fórmula sustituidos multifuncionalmente partiendo de tosilatos de arilo y alquinos terminales en presencia de una base, un ligando bidentado y un disolvente prótico.

65

5 El documento PTL 18 se refiere a determinados compuestos y sales farmacéuticamente aceptables o ésteres de los mismos, a su utilización, solos o en combinación con otros agentes terapéuticos, en el tratamiento o la prevención de infección por VIH y a composiciones farmacéuticas que comprenden los compuestos que son activos frente al VIH.

10 El documento PTL 19 divulga una composición específica que contiene un derivado de acetileno que se obtiene, por ejemplo, mediante la reacción de acoplamiento de un acetileno monosustituido con un halogenoalqueno tal como p-yodotolueno en una solución de dietilamina y la adición de una cantidad catalítica de yoduro de cobre (I) y un complejo de paladio.

15 El documento PTL 20 se refiere a la preparación de determinados aminoarilacetilenos a partir de haluros de aminoarilo y acetilenos terminales que se indica que son valiosos como precursores de compuestos farmacéuticamente activos y de polímeros terminados en acetileno.

El documento PTL 21 divulga determinados derivados de fenilamidina que se indica que tienen actividad fungicida.

20 El documento PTL 22 se refiere a determinados derivados de etinilo que se indica que son moduladores alostéricos positivos (PAM) del receptor de glutamato metabotrópico subtipo 5 (mGluR5).

El documento PTL 23 se refiere a determinados herbicidas que se indica que son útiles para combatir selectivamente malas hierbas de hoja ancha y malezas gramíneas en cultivos de plantas útiles.

25 El documento PTL 24 divulga determinados derivados de hidantoína que se indica que son adecuados para la inhibición de UDP-3-O-(R-3-hidroximiristoil)-N-acetilglucosamina desacetilasa (LpxC) y, por lo tanto, tienen actividad antimicrobiana.

30 **Listado de referencias**

Literatura de patente

35 PTL 1: WO 2003/093224
 PTL 2: WO 2007/031508
 PTL 3: WO 2007/031526
 PTL 4: WO 2007/061966
 PTL 5: WO 2007/093227
 PTL 6: WO 2008/110280
 PTL 7: WO 2008/110281
 40 PTL 8: WO 2008/110313
 PTL 9: WO 2008/110315
 PTL 10: WO 2009/053250
 PTL 11: WO 2007/031512
 PTL 12: WO 92/07831
 45 PTL 13: US 2008/287705
 PTL 14: WO 02/46166
 PTL 15: WO 2005/108405
 PTL 16: WO 92/07832
 PTL 17: WO 2009/003589
 50 PTL 18: US 2006/069261
 PTL 19: JP S56-123903
 PTL 20: US 6.100.429
 PTL 21: WO 00/46184
 PTL 22: WO 2011/073172
 55 PTL 23: WO 2008/110278
 PTL 24: WO 200 8/027466

Literatura no de patente

60 NPTL 1: Olivier Mongin et al., "Synthesis of nanometer-sized Homo- and Heterorganometallic Tripodaphyrins", Tetrahedron (1997), vol. 53, N° 20, páginas 6385 - 6846.

NPTL 2: Mate Erdelyi et al., "Rapid Homogeneous-Phase Sonogashira Coupling Reactions Using Controlled Microwave Heating", J. Org. Chem. (2001), vol. 66, N° 12, páginas 4165 -4169.

65 NPTL 3: Mohamed Ahmed et al., Sonogashira coupling with aqueous ammonia directed to the synthesis of

azotolane derivatives", Tetrahedron 2004, vol. 60, páginas 9977 a 9982.

NPTL 4: Dongbing Zhao et al., "Copper-catalyzed decarboxylative cross-coupling of alkynyl carboxylic acids with aryl halides", Chem. Commun. (2010), vol. 46, páginas 9049 - 9051.

5

Sumario de la invención

Problema técnico

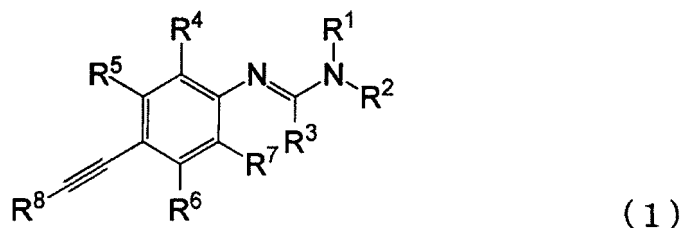
10 Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un fungicida novedoso que tenga una actividad fungicida excelente no solo sobre hongos sensibles a fármacos, sino también sobre hongos resistentes a fármacos.

Solución al problema

15 Como resultado de una amplia investigación para lograr el objetivo anterior, en el contexto de la presente invención se ha enfocado el tipo del sustituyente en la posición para del anillo de fenilo sustituido con un grupo amidino, y han descubierto que compuestos sustituidos con un grupo etinilo sin un heteroátomo ejercen la actividad fungicida excelente deseada. La presente invención se ha completado sobre la base de este hallazgo.

20 La presente invención proporciona un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, un procedimiento para producir el mismo y un fungicida agrícola y hortícola, tal como se muestra en los puntos 1 a 28 siguientes.

25 Punto 1. Un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



30 en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí formando un alquileo C₁₋₇;

R³ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄;

35 R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄ y

40 R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es el número entero 0 o 1.

45 Punto 2. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 1, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R³ es hidrógeno.

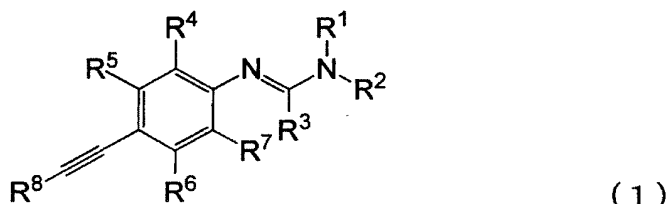
50 Punto 3. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 1 o 2, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R¹ y R² son cada uno alquilo C₁₋₁₂.

55 Punto 4. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R⁴ o R⁷ es halógeno o alquilo C₁₋₄.

Punto 5. El compuesto de etinilfenilamidina según uno cualquiera de los puntos 1 a 4, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₁₂ opcionalmente

5 sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano y fenilo; cicloalquilo C₃₋₈; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico; o (CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰, R¹¹ y n son tal como se definen en el punto 1.

Punto 6. Un procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



10 en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí formando un alquileno C₁₋₇;

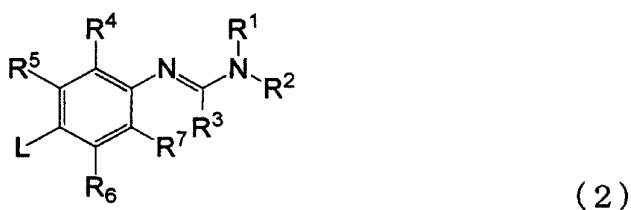
15 R³ es hidrógeno o alquilitio C₁₋₄;

R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄ y

20 R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es el número entero 0 o 1;

30 comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar un compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2):

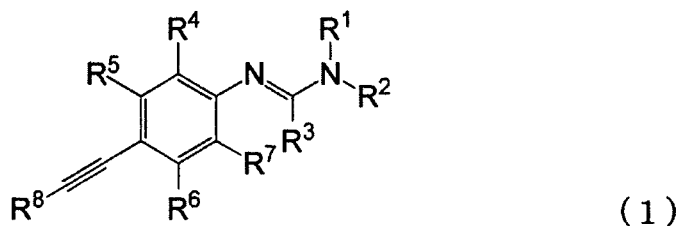


35 en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son tal como se han definido anteriormente y L es un grupo saliente, con un compuesto de acetileno representado por la fórmula (3):



40 en la que R⁸ es tal como se ha definido anteriormente, en presencia de un catalizador de paladio y una base.

Punto 7. Un procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí formando un alquileo C₁₋₇;

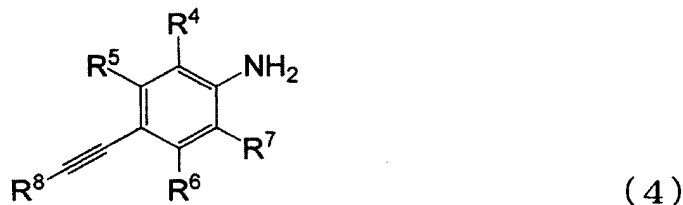
R³ es hidrógeno o alquilio C₁₋₄;

R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄ y

R₈ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es el número entero 0 o 1;

comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4):



en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son tal como se han definido anteriormente, con un compuesto de ortoéster representado por la fórmula (5):



en la que R³ es tal como se ha definido anteriormente, y B¹ y B² son cada uno alquilo C₁₋₄ o cicloalquilo C₃₋₈, en presencia de un ácido, y

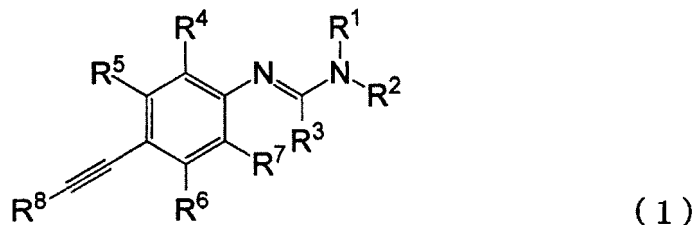
hacer reaccionar el compuesto producido con un compuesto de amina representado por la fórmula (6):



en la que R¹ y R² son tal como se han definido anteriormente.

Punto 8. Un procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):

5



en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí formando un alquileno C₁₋₇;

10

R³ es hidrógeno o alquilio C₁₋₄;

R⁴, R⁶, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄ y

15

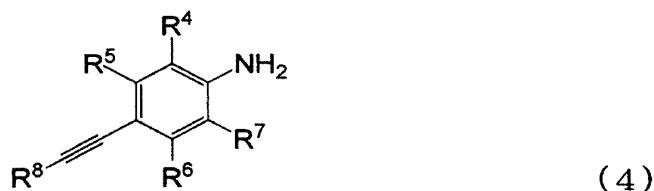
R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es el número entero 0 o 1;

20

25

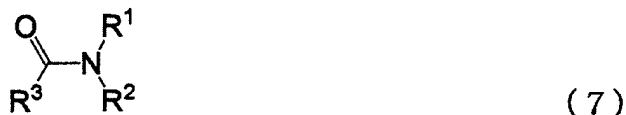
comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4):



30

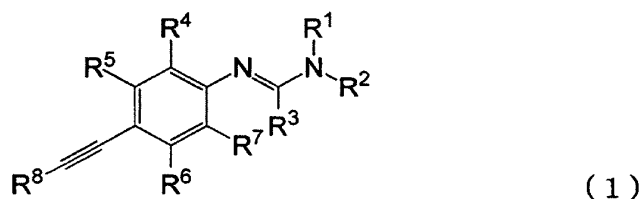
en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son tal como se han definido anteriormente, con un compuesto de amida representado por la fórmula (7):



35

en la que R¹, R² y R³ son tal como se ha definido anteriormente, en presencia de un agente de halogenación.

Punto 9. Un procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



5 en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí formando un alquileno C₁₋₇;

10 R³ es hidrógeno o alquiltio C₁₋₄;

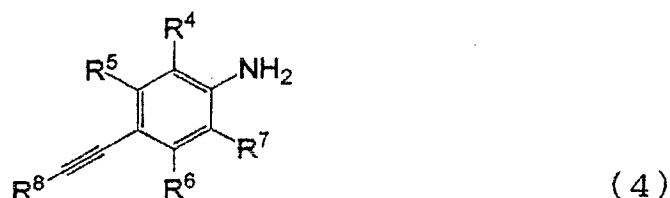
R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄;

15 R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos

20 opcionalmente sustituidos; o -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es el número entero 0 o 1;

comprendiendo el procedimiento:

25 hacer reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4):



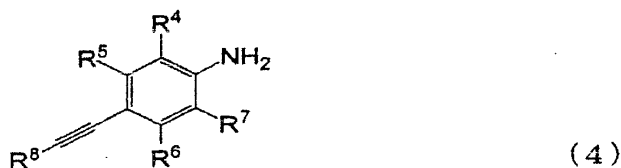
30 en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son tal como se han definido anteriormente, con un compuesto de aminoacetal representado por la fórmula (8):



35 en la que R¹, R², R³, B¹ y B² son tal como se han definido anteriormente, en presencia de un ácido.

Punto 10. Un fungicida agrícola y hortícola que comprende el compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según uno cualquiera de los puntos 1 a 4 como principio activo.

Punto 11. Un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4):



5 en la que R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C_{1-4} , haloalquilo C_{1-4} , haloalcoxi C_{1-4} y en la que R^4 y R^7 son cada uno halógeno o alquilo C_{1-4} ;

10 R^8 es hidrógeno; alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alcoxi C_{1-4} , hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C_{3-8} ; haloalquilo C_{1-4} ; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-4} , haloalquilo C_{1-4} y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$, en la que R^9 , R^{10} y R^{11} son cada uno alquilo C_{1-6} , y n es el número entero 0 o 1.

Punto 12. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 3, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^1 y R^2 son cada uno alquilo C_{1-4} .

20 Punto 13. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 12, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^1 y R^2 son cada uno metilo o etilo.

Punto 14. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 4, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^4 o R^7 es flúor, cloro o metilo.

25 Punto 15. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 14, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^4 o R^7 es metilo.

30 Punto 16. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 1 o 2, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^5 y R^7 son cada uno hidrógeno y R^4 y R^6 son cada uno halógeno o alquilo C_{1-4} .

35 Punto 17. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 16, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^5 y R^7 son cada uno hidrógeno y R^4 y R^6 son cada uno flúor, cloro o metilo.

40 Punto 18. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 16, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^5 y R^7 son cada uno hidrógeno y R^4 y R^6 son cada uno metilo.

45 Punto 19. El compuesto de etinilfenilamidina según el punto 5, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^8 es alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidroxilo, ciano y fenilo; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-6} y haloalquilo C_{1-4} ; o $(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$, en la que R^9 , R^{10} , R^{11} y n son tal como se definen en el punto 1.

50 Punto 20. El compuesto de etinilfenilamidina según el punto 18, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^8 es alquilo C_{1-6} , fenilo o $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$, en la que R^9 , R^{10} , R^{11} y n son tal como se definen en el punto 1.

Punto 21. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 20, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^8 es alquilo C_{1-6} .

55 Punto 22. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 20, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^8 es fenilo.

60 Punto 23. El compuesto de etinilfenilamidina según el punto 20, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^8 es $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$, en la que R^9 , R^{10} y R^{11} son tal como se definen en el punto 1 y n es 0.

Punto 24. El compuesto de etinilfenilamidina según el punto 20, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^8 es $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$, en la que R^9 , R^{10} y R^{11} son tal como se definen en el punto 1 y n es 1.

5

Punto 25. El compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según el punto 18, estando representado el compuesto de etinilfenilamidina por la fórmula (1) en la que R^8 es terc-butilo, fenilo, trimetilsililo, trietilsililo, trisopropilsililo, terc-butildimetilsililo o trimetilsilimetilo.

Punto 26. Un procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (1) o una sal del mismo, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar un compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2) con un compuesto de acetileno representado por la fórmula (3) en presencia de un catalizador de paladio, un catalizador de cobre y una base.

Punto 27. El compuesto de etinilanilina según el punto 11, estando representado el compuesto de etinilanilina por la fórmula (4) en la que R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno hidrógeno, halógeno o alquilo C_{1-4} ; y en la que R^4 y R^7 son cada uno halógeno o alquilo C_{1-4} ; y R^8 es hidrógeno; alquilo C_{1-6} ; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} y fenoxi; o $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$, en la que R^9 , R^{10} , R^{11} y n son tal como se definen en el punto 1.

20

Punto 28. El compuesto de etinilanilina o una sal del mismo según el punto 11 o 27, estando representado el compuesto de etinilanilina por la fórmula (4) en la que R^8 es terc-butilo, fenilo, trimetilsililo, trietilsililo, trisopropilsililo, trimetilsilimetilo o terc-butildimetilsililo.

25

Cada uno de los grupos mostrados en la memoria descriptiva se describe a continuación.

Los ejemplos del grupo alquilo C_{1-4} incluyen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo.

30

Los ejemplos del grupo alquilo C_{1-6} incluyen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, tales como n-pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, n-hexilo e isohexilo, además de los mencionados como ejemplos del grupo alquilo C_{1-4} .

Los ejemplos del grupo alquilo C_{1-12} incluyen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, tales como n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, isooctilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo e isododecilo, además de los mencionados como ejemplos del grupo alquilo C_{1-6} .

Los ejemplos del grupo alquilo C_{1-20} incluyen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo y n-icosanilo, además de los mencionados como ejemplos del grupo alquilo C_{1-12} .

40

Estos grupos alquilo pueden estar sustituidos en cualquier posición sustituible con 1 a 5 (preferentemente 1 a 3) sustituyentes seleccionados de entre, por ejemplo, alcoxi C_{1-4} , ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos.

45

Los ejemplos del grupo alcoxi C_{1-4} incluyen grupos alcoxi lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, ciclopropiloxi, n-butoxi, sec-butoxi y terc-butoxi.

Los ejemplos del grupo alquiltio C_{1-4} incluyen grupos alquiltio lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metiltio, etiltio, n-propiltio, isopropiltio y terc-butiltio.

50

Los ejemplos de los grupos haloalquilo C_{1-4} incluyen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y están sustituidos con 1 a 9, preferentemente 1 a 5, átomos de halógeno. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen fluorometilo, clorometilo, bromometilo, yodometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorodifluorometilo, bromodifluorometilo, diclorofluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-yodoetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo, 1-fluoroisopropilo, 3-fluoropropilo, 3-cloropropilo, 3-bromopropilo, heptafluoropropilo, 4-fluorobutilo, 4-clorobutilo, nonafluorobutilo y grupos similares.

55

Los ejemplos de los grupos haloalcoxi C_{1-4} incluyen grupos alcoxi lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y están sustituidos con 1 a 9, preferentemente 1 a 5, átomos de halógeno. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen fluorometoxi, clorometoxi, bromometoxi, yodometoxi, diclorometoxi, triclometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, clorodifluorometoxi, bromodifluorometoxi, diclorofluorometoxi, 1-fluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2-bromoetoxi, 2-yodoetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi, pentafluoroetoxi, 1-fluoroisopropoxi, 3-fluoropropoxi, 3-cloropropoxi, 3-bromopropoxi, 4-fluorobutoxi, 4-clorobutoxi

65

y grupo similares.

Los ejemplos del grupo heterocíclico incluyen tienilo, furilo, tetrahydrofurilo, dioxolanilo, dioxanilo, pirrolilo, pirrolinilo, pirrolidinilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxazolinilo, oxazolidinilo, isoxazolinilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiazolinilo, tiazolidinilo, isotiazolinilo, pirazolilo, pirazolidinilo, imidazolilo, imidazolinilo, imidazolidinilo, oxadiazolilo, oxadiazolinilo, tiadiazolinilo, triazolilo, triazolinilo, triazolidinilo, tetrazolilo, tetrazolinilo, piridilo, dihidropiridilo, tetrahidropiridilo, piperidilo, oxazinilo, dihidrooxazinilo, morfolino, tiazinilo, dihidrotiazinilo, tiamorfolino, piridazinilo, dihidropiridazinilo, tetrahidropiridazinilo, hexahidropiridazinilo, oxadiazinilo, dihidrooxadiazinilo, tetrahydrooxadiazinilo, tiadiazolilo, tiadiazinilo, dihidrotiadiazinilo, tetrahidrotiadiazinilo, pirimidinilo, dihidropirimidinilo, tetrahidropirimidinilo, hexahidropirimidinilo, pirazinilo, dihidropirazinilo, tetrahidropirazinilo, piperazinilo, triazinilo, dihidrotriazinilo, tetrahidrotriazinilo, hexahidrotriazinilo, tetrazinilo, dihidrotetrazinilo, indolilo, indolinilo, isoindolilo, indazolilo, quinazolinilo, dihidroquinazolilo, tetrahydroquinazolilo, carbazolilo, benzoxazolilo, benzoxazolinilo, bencisoxazolilo, bencisoxazolinilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, bencisotiazolinilo, bencimidazolilo, indazolinilo, quinolinilo, dihidroquinolinilo, tetrahydroquinolinilo, isoquinolinilo, dihidroisoquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, piridoindolilo, dihidrobenzoxazinilo, cinolinilo, dihidrocinolinilo, tetrahydrocinolinilo, ftalazinilo, dihidroftalazinilo, tetrahydroftalazinilo, quinoxalinilo, dihidroquinoxalinilo, tetrahydroquinoxalinilo, purinilo, dihidrobenzotriazinilo, dihidrobenzotetrazinilo, fenotiazinilfuranilo, benzofuranilo, benzotienilo y grupos similares.

Estos grupos heterocíclicos incluyen aquellos sustituidos en cualquier posición sustituible con un grupo oxo o tiocetona. Estos grupos heterocíclicos incluyen adicionalmente aquellos opcionalmente sustituidos en cualquier posición sustituible con 1 a 5 (preferentemente 1 a 3) sustituyentes seleccionados de entre, por ejemplo, halógeno, alquilo C_{1-4} , haloalquilo C_{1-4} y grupos heterocíclicos sustituidos (por ejemplo, 3-cloropiridin-2-ilo, 4-trifluorometil-1,3-tiazol-2-ilo y 5-trifluorometilpiridin-2-ilo).

Entre estos anillos heterocíclicos, se prefieren tienilo, furilo, tetrahydrofurilo, dioxolanilo, dioxanilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, piridilo, piperidilo y ftalimida; y se prefieren particularmente tienilo, tetrahydrofurilo, dioxolanilo, dioxanilo, tiazolilo, piridilo y ftalimida.

Los ejemplos del grupo cicloalquilo C_{3-8} incluyen grupos alquilo cíclicos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

Los ejemplos del grupo alquileo C_{1-7} incluyen metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno y heptametileno. Estos grupos alquileo pueden contener nitrógeno, oxígeno, azufre u otros átomos opcionalmente sustituidos. Los ejemplos de dichos grupos alquileo incluyen $-CH_2NHCH_2-$, $-CH_2NHCH_2CH_2-$, $-CH_2NHNHCH_2-$, $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$, $-CH_2NHNHCH_2CH_2-$, $-CH_2NHCH_2NHCH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2SCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ y grupos similares. Estos grupos alquileo pueden estar sustituidos en cualquier posición o en el átomo de nitrógeno con uno o más sustituyentes seleccionados de entre, por ejemplo, alquilo C_{1-4} , alcoxicarbonilo C_{1-6} e hidroxilo.

Los ejemplos del grupo saliente incluyen átomos de halógeno, tales como flúor, cloro, bromo y yodo; grupos sulfonilo, tales como mesilato, tosilato y triflato; y grupos sulfínico, tales como metilsulfínico y fenilsulfínico.

Compuesto de etinilfenilamidina

Los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención son compuestos novedosos en los que un grupo etinilo está unido al anillo de fenilo en la posición para con respecto a un grupo amidino.

Los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) tienen isómeros geométricos E y Z del grupo amidino, y los compuestos de la presente invención incluyen cada uno de estos isómeros y mezclas de los mismos. Además, en función del tipo y la combinación de sustituyentes, pueden existir isómeros, tales como estereoisómeros, enantiómeros y tautómeros; y los compuestos de la presente invención también incluyen cada uno de estos isómeros y mezclas de los mismos.

Los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) tienen basicidad, lo que les permite formar sales con, por ejemplo, ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido sulfúrico; ácidos carboxílicos orgánicos, tales como ácido tartárico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido tricloroacético y ácido trifluoroacético; o ácidos sulfónicos, tales como ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido mesitilenosulfónico, ácido naftalenosulfónico y ácido canforsulfónico. Los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención también incluyen estas sales.

Entre los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención se prefieren aquellos en los que R^3 es hidrógeno.

Entre los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención se prefieren aquellos en los que R^1 y R^2 son cada uno alquilo C_{1-12} , siendo más preferido alquilo C_{1-4} y particularmente preferidos metilo o etilo.

5 Entre los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención se prefieren aquellos en los que R^4 y R^7 son cada uno halógeno o alquilo C_{1-4} , siendo más preferidos flúor, cloro o metilo y particularmente preferido el metilo.

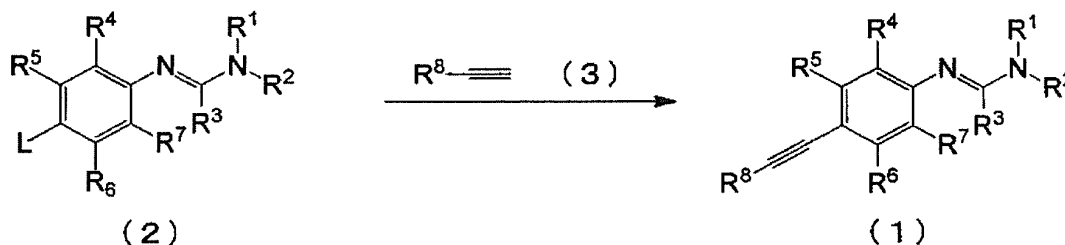
10 Entre los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención se prefieren aquellos en los que R^5 y R^7 son cada uno hidrógeno; y R^4 y R^6 son cada uno halógeno o alquilo C_{1-4} , siendo más preferidos flúor, cloro o metilo y particularmente preferido el metilo.

15 Entre los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención se prefieren aquellos en los que R^8 es hidrógeno; alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alcoxi C_{1-4} , hidroxilo, ciano y fenilo; cicloalquilo C_{3-8} ; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} y fenoxi; un grupo heterocíclico; o $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ en la que R^9 , R^{10} y R^{11} son cada uno alquilo C_{1-6} , y n es el número entero 0 o 1. Son más preferidos aquellos en los que R^8 es alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidroxilo, ciano y fenilo; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_{1-6} y haloalquilo C_{1-4} ; o $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ en la que R^9 , R^{10} y R^{11} son cada uno alquilo C_{1-6} , y n es el número entero 0 o 1. Se prefieren particularmente aquellos en los que R^8 es alquilo C_{1-6} , fenilo o $-(CH_2)_n-Si(R^9)(R^{10})(R^{11})$ en la que R^9 , R^{10} y R^{11} son cada uno alquilo C_{1-6} , y n es el número entero 0 o 1. Específicamente, los más preferidos son aquellos en los que R^8 es terc-butilo, fenilo, trimetilsililo, trietilsililo, triisopropilsililo, terc-butildimetilsililo o trimetilsilimetilo.

Procedimiento de producción de un compuesto de etinilfenilamidina

30 Los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención pueden producirse fácilmente, por ejemplo, mediante el procedimiento mostrado en el Esquema de reacción 1, 2, 3 o 4.

Esquema de reacción 1



35

en el que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y L son como se han definido anteriormente.

40 En el procedimiento mostrado en el esquema de reacción 1, el compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (1) se produce haciendo reaccionar un compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2) con un compuesto de acetileno representado por la fórmula (3) en presencia de un catalizador de paladio y una base.

45 La reacción del compuesto de fórmula (2) y el compuesto de fórmula (3) puede realizarse en un disolvente inerte si es necesario.

Los ejemplos del disolvente inerte incluyen disolventes de hidrocarburo alifático o cicloalifático, tales como hexano, ciclohexano y heptano; disolventes de hidrocarburo aromático, tales como benceno, clorobenceno, nitrobenzono, tolueno y xileno; disolventes de hidrocarburo halogenado, tales como cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, cloroformo y tetracloruro de carbono; disolventes de éter, tales como dietiléter, diisopropiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetoxietano, dietilenglicol-dimetiléter y metil-terc-butiléter; disolventes de éster, tales como acetato de metilo y acetato de etilo; disolventes de cetona, tales como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona; disolventes de amida, tales como N,N -dimetilformamida, N,N -dimetilacetamida, N -metilformanilida, N,N' -dimetilimidazolinona y N -metilpirrolidona; disolventes de nitrilo, tales como acetonitrilo y propionitrilo; disolventes de sulfóxido, tales como dimetilsulfóxido; disolventes de alcohol, tales como metanol, etanol, n -propanol, isopropanol, n -butanol, isobutanol, s -butanol, terc-butanol, etanodiol, metoxietanol, etoxietanol, dietilenglicol-monometiléter y dietilenglicol-monoetiléter; y agua. Estos disolventes se pueden utilizar

55

individualmente o en combinaciones de dos o más.

5 El disolvente se utiliza generalmente en una cantidad de aproximadamente 1 a 500 partes en peso, y preferentemente de aproximadamente 5 a 100 partes en peso, por cada parte en peso del compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2).

10 Los ejemplos del catalizador de paladio utilizado en la reacción anterior incluyen cloruro de paladio, acetato de paladio, tetraquis(trifenilfosfina)paladio, diclorobis(trifenilfosfina)paladio, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocenopaladio, bis(bencilidenacetona)paladio, acetato de paladio-trifenilfosfina, acetato de paladio-triciclohexilfosfina, dicloropaladio-1,1'-bis(diciclohexilfosfino)ferroceno, paladio/carbono y similares. Cuando un catalizador de paladio está en forma de complejo, dicho complejo puede utilizarse en una forma aislada o puede formarse en el disolvente de reacción. Entre estos catalizadores de paladio se utilizan preferentemente cloruro de paladio, acetato de paladio, tetraquis(trifenilfosfina)paladio, diclorobis(trifenilfosfina)paladio y paladio/carbono; y de forma particularmente preferida se utilizan cloruro de paladio, acetato de paladio y diclorobis(trifenilfosfina)paladio.

15 El catalizador de paladio se utiliza preferentemente en una cantidad de 0,005 a 0,5 mol, y preferentemente de 0,002 a 0,05 mol, por mol del compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2).

20 Los ejemplos de la base utilizada en la reacción anterior incluyen bases inorgánicas, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio y otros carbonatos de metales alcalinos; carbonato de calcio y otros carbonatos de metales alcalinotérreos; hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y otros hidróxidos de metales alcalinos; hidruro de sodio, hidruro de potasio y otros hidruros de metales alcalinos; y bases orgánicas, tales como propilamina, butilamina, dietilamina, diisopropilamina, diisopropiletilamina, trietilamina, tributilamina, piperidina, pirrolidina, diazabicyclooctano, diazabicycloundeceno y otras aminas; piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina y otras piridinas; metóxido de sodio, etóxido de sodio, terc-butóxido de potasio, terc-butóxido de sodio y otros alcóxidos de metales alcalinos; y similares. Estas bases se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más. Se prefieren entre estas bases carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de sodio; aminas, tales como propilamina, butilamina, dietilamina, diisopropilamina, diisopropiletilamina, trietilamina, tributilamina, piperidina, pirrolidina, diazabicyclooctano y diazabicycloundeceno; y piridinas, tales como piridina, 2-picolina, 3-picolina y 4-picolina. Se prefieren particularmente carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, dietilamina, trietilamina y diisopropiletilamina.

35 La base se utiliza generalmente en una cantidad de 0,1 a 100 equivalentes, y preferentemente de 1 a 3 equivalentes, por equivalente del compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2).

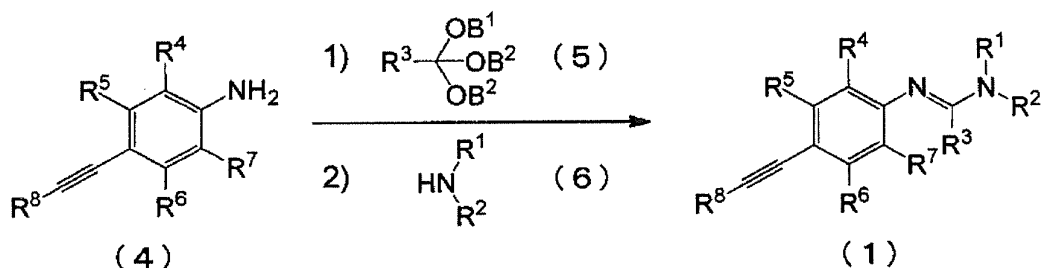
40 Aunque la proporción del compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2) y el compuesto de acetileno representado por la fórmula (3) utilizados en la reacción anterior puede seleccionarse adecuadamente de entre un intervalo amplio, la cantidad del último compuesto es preferentemente de 0,5 mol o superior, y de forma más preferida de 1 a 3 mol, por mol del compuesto anterior.

45 Se prefiere que esté presente un catalizador de cobre en el sistema de reacción anterior. Los ejemplos de catalizadores de cobre que pueden utilizarse incluyen yoduro de cobre, bromuro de cobre, cloruro de cobre, óxido de cobre, cianuro de cobre, etc., prefiriéndose el yoduro de cobre. La cantidad de catalizador de cobre utilizada es generalmente de 0,005 a 0,5 mol, y preferentemente de 0,001 a 0,1 mol, por mol del compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2).

50 La reacción anterior se lleva a cabo generalmente a una temperatura que varía de -78°C al punto de ebullición del disolvente utilizado, preferentemente de 0°C al punto de ebullición del disolvente y de forma más preferida de 10°C a 100°C. Además, la reacción se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón.

55 El tiempo de reacción de la reacción no puede determinarse categóricamente debido a que varía con la temperatura de reacción, la cantidad del sustrato utilizada y otras condiciones; no obstante, la reacción se completa generalmente en aproximadamente 0,5 a 72 horas.

Esquema de reacción 2



5 en el que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, B¹ y B² son como se han definido anteriormente.

En el procedimiento mostrado en el esquema de reacción 2, el compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (1) se produce haciendo reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) con un compuesto de orto-éster representado por la fórmula (5) en presencia de un ácido, y haciendo reaccionar a continuación el compuesto producido con un compuesto de amina representado por la fórmula (6).

La reacción anterior puede realizarse en un disolvente si es necesario. Como disolvente, puede utilizarse sin dificultad cualquier disolvente inerte. Los ejemplos del mismo incluyen disolventes de hidrocarburo alifático o cicloalifático, tales como hexano, ciclohexano y heptano; disolventes de hidrocarburo aromático, tales como benceno, clorobenceno, nitrobenzoceno, tolueno y xileno; disolventes de hidrocarburo halogenado, tales como cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, cloroformo y tetracloruro de carbono; disolventes de éter, tales como dietiléter, diisopropiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetoxietano, dietilenglicol-dimetiléter y metil-terc-butiléter; disolventes de éster, tales como acetato de metilo y acetato de etilo; disolventes de amida, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N,N'-dimetilimidazolinona y N-metilpirrolidona; disolventes de nitrilo, tales como acetonitrilo y propionitrilo; disolventes de sulfóxido, tales como dimetilsulfóxido; disolventes de sulfona, tales como sulfolano; disolventes de alcohol, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, etanodiol, metoxietanol, dietilenglicol-monometiléter y dietilenglicol-monoetiléter; y agua. Estos disolventes se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más.

El disolvente se utiliza generalmente en una cantidad de aproximadamente 1 a 500 partes en peso, y preferentemente de aproximadamente 5 a 100 partes en peso, por cada parte en peso del compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (4).

El compuesto de orto-éster representado por la fórmula (5) puede seleccionarse de una amplia serie de compuestos de orto-éster conocidos. Los ejemplos de los mismos incluyen ortoformiato de etilo, ortoformiato de metilo, ortoformiato de propilo, ortoformiato de isopropilo y ortoformiato de n-butilo. Entre estos, pueden utilizarse preferentemente ortoformiato de etilo, ortoformiato de metilo, etc.

El ácido utilizado en la reacción del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) y el compuesto de ortoéster representado por la fórmula (5) puede ser un ácido inorgánico u orgánico que se utilice generalmente en este tipo de reacción. Por ejemplo, puede utilizarse preferentemente ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. La cantidad del ácido que se va a utilizar es generalmente una cantidad catalítica.

La reacción del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) y el compuesto de orto-éster representado por la fórmula (5) se realiza generalmente a de 0°C a 150°C, y preferentemente de 100°C a 120°C, utilizando el compuesto de orto-éster representado por la fórmula (5) generalmente en una cantidad de 0,8 a 80 mol, y preferentemente de 5 a 50 mol, por mol del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4).

El tiempo de reacción de la reacción no puede determinarse categóricamente debido a que varía con la temperatura de reacción, la cantidad del sustrato utilizada y otras condiciones; no obstante, la reacción se completa generalmente en aproximadamente 0,5 a 72 horas.

La reacción del producto de reacción del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) y el compuesto de orto-éster representado por la fórmula (5) con el compuesto de amina representado por la fórmula (6) puede realizarse después del aislamiento del producto de reacción; no obstante, la reacción puede realizarse generalmente haciendo reaccionar directamente el compuesto de amina representado por la fórmula (6) en la solución de reacción del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) y el compuesto de orto-éster representado por la fórmula (5), sin aislamiento del producto de reacción de la solución de reacción.

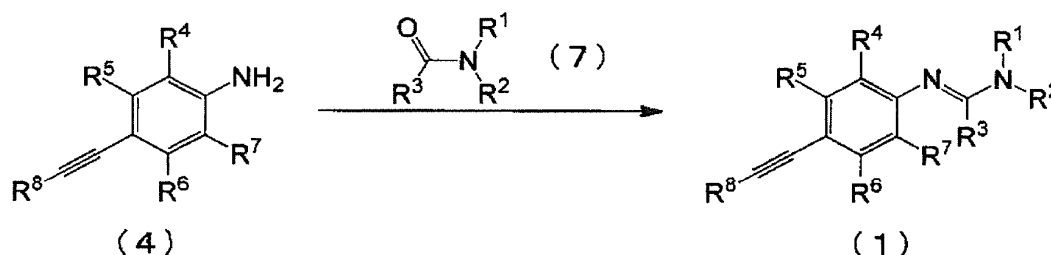
Como para la cantidad de compuesto de amina utilizada, la cantidad del compuesto de orto-éster representado por la fórmula (5) es generalmente de 0,8 a 80 mol, y preferentemente de 5 a 50 mol, por mol del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4).

5 La reacción se lleva a cabo generalmente a de 0°C a 150°C, y preferentemente de 10°C a 50°C.

El tiempo de reacción de la reacción no puede determinarse categóricamente debido a que varía con la temperatura de reacción, la cantidad del sustrato utilizada y otras condiciones; no obstante, la reacción se completa generalmente en aproximadamente 0,5 a 72 horas.

10

Esquema de reacción 3



15 en el que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son como se han definido anteriormente.

En el procedimiento mostrado en el Esquema de reacción 3, el compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (1) se produce haciendo reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) con un compuesto de amida representado por la fórmula (7) en presencia de un agente de halogenación.

20

La reacción anterior puede realizarse en un disolvente si es necesario. Como disolvente, puede utilizarse sin dificultad cualquier disolvente inerte. Los ejemplos del mismo incluyen disolventes de hidrocarburo alifático o cicloalifático, tales como hexano, ciclohexano y heptano; disolventes de hidrocarburo aromático, tales como benceno, clorobenceno, nitrobenzono, tolueno y xileno; disolventes de hidrocarburo halogenado, tales como cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, cloroformo y tetracloruro de carbono; disolventes de éter, tales como dietiléter, diisopropiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetoxietano, dietilenglicol-dimetiléter y metil-terc-butiléter; disolventes de éster, tales como acetato de metilo y acetato de etilo; disolventes de amida, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N,N'-dimetilimidazolinona y N-metilpirrolidona; disolventes de nitrilo, tales como acetonitrilo y propionitrilo; disolventes de sulfóxido, tales como dimetilsulfóxido; disolventes de sulfona, tales como sulfolano; disolventes de alcohol, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, etanodiol, metoxietanol, etoxietanol, dietilenglicol-monometiléter y dietilenglicol-monoetiléter; y agua. Estos disolventes se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más.

25

30

35 El disolvente se utiliza generalmente en una cantidad de aproximadamente 1 a 500 partes en peso, y preferentemente de aproximadamente 5 a 100 partes en peso, por cada parte en peso del compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (4).

40

La reacción anterior se realiza en presencia de un agente de halogenación. El agente de halogenación puede seleccionarse de una amplia serie de agentes de halogenación. Los ejemplos de los mismos incluyen pentacloruro de fósforo, tricloruro de fósforo, oxicluro de fósforo, cloruro de tionilo y similares.

La cantidad de agente de halogenación utilizada es generalmente de 0,8 a 100 mol, y preferentemente de 1 a 20 mol, por mol del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4).

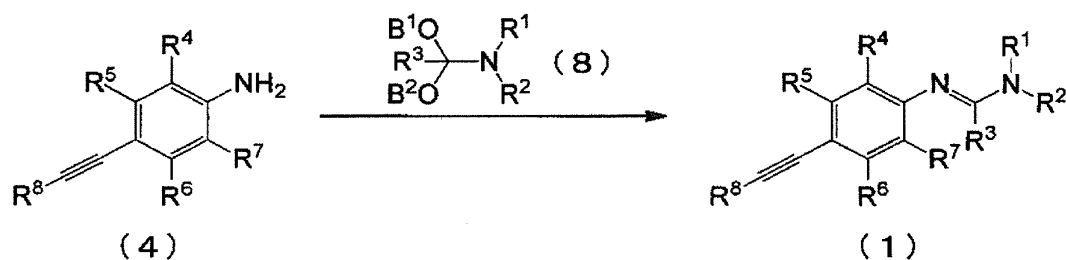
45

La reacción anterior se realiza generalmente a de 0°C a 150°C, y preferentemente de 100°C a 120°C, utilizando el compuesto de amida representado por la fórmula (7) generalmente en una cantidad de 0,8 a 80 mol, y preferentemente de 1 a 10 mol, por mol del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4).

50

El tiempo de reacción de la reacción no puede determinarse categóricamente debido a que varía con la temperatura de reacción, la cantidad del sustrato utilizada y otras condiciones; no obstante, la reacción se completa generalmente en aproximadamente 0,5 a 72 horas.

Esquema de reacción 4



5 en el que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, B¹ y B² son como se han definido anteriormente.

En el procedimiento mostrado en el esquema de reacción 4, el compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (1) se produce haciendo reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) con un compuesto de aminoacetal representado por la fórmula (8).

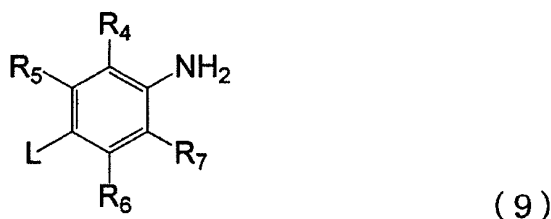
10 La reacción anterior puede realizarse en un disolvente si es necesario. Como disolvente, puede utilizarse sin dificultad cualquier disolvente inerte. Los ejemplos del mismo incluyen disolventes de hidrocarburo alifático o cicloalifático, tales como hexano, ciclohexano y heptano; disolventes de hidrocarburo aromático, tales como benceno, clorobenceno, nitrobenzono, tolueno y xileno; disolventes de hidrocarburo halogenado, tales como cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, cloroformo y tetracloruro de carbono; disolventes de éter, tales como dietiléter, diisopropiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetoxietano, dietilenglicol-dimetiléter y metil-terc-butiléter; disolventes de éster, tales como acetato de metilo y acetato de etilo; disolventes de amida, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N,N'-dimetilimidazolinona y N-metilpirrolidona; disolventes de nitrilo, tales como acetonitrilo y propionitrilo; disolventes de sulfóxido, tales como dimetilsulfóxido; disolventes de sulfona, tales como sulfolano; disolventes de alcohol, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, etanodiol, metoxietanol, etoxietanol, dietilenglicol-monometiléter y dietilenglicol-monoetiléter; y agua. Estos disolventes se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más.

25 El disolvente se utiliza generalmente en una cantidad de aproximadamente 1 a 500 partes en peso, y preferentemente de aproximadamente 5 a 100 partes en peso, por cada parte en peso del compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (4).

30 La reacción anterior se realiza generalmente a de 0°C a 150°C, y preferentemente de 20°C a 120°C, utilizando el compuesto de aminoacetal representado por la fórmula (8) generalmente en una cantidad de 0,8 a 80 mol, y preferentemente de 1 a 10 mol, por mol del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4).

35 El tiempo de reacción de la reacción no puede determinarse categóricamente debido a que varía con la temperatura de reacción, la cantidad del sustrato utilizada y otras condiciones; no obstante, la reacción se completa generalmente en aproximadamente 0,5 a 72 horas.

40 El compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2) utilizado como material de partida en el esquema de reacción 1 anterior puede producirse fácilmente realizando la misma reacción que en el Esquema de reacción 2, 3 o 4 utilizando un compuesto de anilina representado por la fórmula (9) en lugar del compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4).



45 en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y L son como se han definido anteriormente.

El compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) utilizado como material de partida en los Esquemas de reacción 2, 3 y 4 anteriores puede producirse fácilmente realizando la misma reacción que en el Esquema de reacción 1 utilizando un compuesto de anilina representado por la fórmula (9) en lugar del compuesto de

fenilamidina representado por la fórmula (2).

5 El compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4) es un compuesto novedoso que no se ha divulgado por ningún documento, y es un compuesto útil que puede utilizarse de forma adecuada como intermedio de producción del compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (1).

El compuesto de anilina representado por la fórmula (9) puede producirse fácilmente aprovechando plenamente los procedimientos conocidos, y es un compuesto conocido disponible comercialmente.

10 El compuesto diana obtenido en cada una de las reacciones anteriores puede aislarse fácilmente de la mezcla de reacción mediante un procedimiento de aislamiento de uso general, tal como extracción con un disolvente orgánico, cromatografía, recristalización o destilación, y puede purificarse adicionalmente mediante un procedimiento de purificación general.

15 Los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención tienen una actividad fungicida excelente y un espectro fungicida amplio, y pueden utilizarse para combatir enfermedades agrícolas y hortícolas, tales como añublo, mancha marrón, tizón de la vaina y enfermedad de Bakanae del arroz; mildiú pulverulento, roña, roya, moho de la nieve, carbón desnudo, cercosporiosis, mancha de la hoja y mancha de la gluma del trigo; melanosis y roña de cítricos; tizón de la flor, mildiú pulverulento, mancha de la hoja por *Alternaria* y roña de la manzana; mancha ojo de rana, roña y mancha negra de la pera; podredumbre marrón, roña y podredumbre por *Phomopsis* del melocotón; antracnosis, podredumbre de las uvas maduras, mildiú pulverulento y mildiú veloso de la uva; antracnosis y podredumbre del tallo marrón del caqui japonés; antracnosis, mildiú pulverulento, tizón del tallo gomoso y mildiú veloso de cucurbitáceas; tizón temprano, moho de la hoja y tizón tardío del tomate; tizón gris y antracnosis del té; mancha de la hoja por *Alternaria* de crucíferas; tizón tardío y tizón temprano de la patata; mildiú pulverulento de la fresa; y moho gris y podredumbre del tallo de diversos cultivos. En particular, los compuestos de la presente invención pueden utilizarse de forma adecuada para diversos mildiús pulverulentos de cereales y hortalizas.

30 Además, los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención también pueden utilizarse eficazmente para combatir enfermedades del suelo provocadas por patógenos de plantas, tales como *Fusarium*, *Pythium*, *Rhizoctonia*, *Verticillium* y *Plasmidiophora*.

35 Por lo tanto, los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención incluyen compuestos que tienen un efecto de vaporización excelente. Dichos compuestos muestran un efecto de control de la enfermedad más sobresaliente.

40 Los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención pueden utilizarse directamente como fungicidas sin la adición de otros componentes; no obstante, pueden mezclarse en general con diversos vehículos líquidos, sólidos o gaseosos, operación opcionalmente seguida de la adición de tensoactivos y otras sustancias auxiliares de la formulación, para formar diversas soluciones, tales como soluciones en aceite, concentrados emulsionables, polvos humectables, productos fluidizables secos, productos fluidizables, polvos hidrosolubles, gránulos, gránulos finos, gránulos dispersables, formulaciones en polvo, composiciones de recubrimiento, preparaciones para pulverización, aerosoles, microcápsulas, fumigantes, formulaciones para ahumado y similares.

45 En estas formulaciones, el contenido del compuesto de etinilfenilamidina representado por la fórmula (1) no está particularmente limitado, y puede seleccionarse de forma adecuada de un amplio intervalo dependiendo de diversas condiciones, tales como la forma de dosificación, el tipo de enfermedades y de cultivos diana, el grado de la enfermedad, el sitio de aplicación, el momento de la aplicación, el procedimiento de aplicación, los fármacos que se van a utilizar en combinación (por ejemplo, insecticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, agentes para el crecimiento de las plantas, sinergistas y acondicionadores del suelo) y la cantidad y el tipo de fertilizante utilizados. El contenido del compuesto de etinilfenilamida representado por la fórmula (1) puede ser, en general, de aproximadamente el 0,01 al 95% en peso, y preferentemente de aproximadamente el 0,1 al 50% en peso, en base al peso total del fungicida.

55 Pueden utilizarse en este campo habitualmente cualesquiera vehículos conocidos.

60 Los ejemplos de vehículos sólidos utilizados en la preparación de estas formulaciones incluyen arcillas, tales como arcilla de caolín, tierra de diatomeas, bentonita, arcilla Fubasami y arcilla ácida; talcos; minerales inorgánicos, tales como cerámicas, cerita, cuarzo, azufre, carbono activado, carbonato de sílice y sílice hidratada; polvos finos y gránulos de fertilizantes (por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea y cloruro de amonio) y similares.

65 Los ejemplos de vehículos líquidos incluyen agua; alcoholes, tales como metanol y etanol; cetonas, tales como acetona, metil-etil-cetona y metil-isobutil-cetona; hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, tales como n-hexano, ciclohexano, queroseno y aceite ligero; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, clorobenceno, tolueno,

xileno y naftaleno; ésteres, tales como acetato de etilo y acetato de butilo; nitrilos, tales como acetonitrilo e isobutironitrilo; éteres, tales como diisopropiléter y dioxano; amidas ácidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y N,N'-dimetilimidazolinona; hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano, tricloroetano y tetracloruro de carbono; dimetilsulfóxido; aceites vegetales, tales como aceite de soja, aceite de algodón, aceite de oliva, aceite de coco, aceite de colza, aceite de sésamo, aceite de maíz y aceite de ricino; y similares.

Los vehículos gaseosos que pueden utilizarse son aquellos que se utilizan generalmente como propulsores. Los ejemplos de los mismos incluyen gas butano, gas de petróleo licuado, dimetiléter, dióxido de carbono gaseoso y similares.

Los ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos y similares.

Los ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos incluyen tensioactivos no iónicos de tipo éster de azúcar, tales como éster de sorbitán-ácido graso y ésteres de polioxietileno-sorbitán-ácido graso, tensioactivos no iónicos de tipo éster de ácido graso, tales como éster de polioxietileno-ácido graso, tensioactivos no iónicos de tipo aceite vegetal, tales como polioxietileno-aceite de ricino; tensioactivos no iónicos de tipo alcohol, tales como polioxietileno-alquiléter; tensioactivos no iónicos de tipo alquilfenol, tales como condensado de polioxietileno-alquil (C₈₋₁₂)-feniléter/formalina; tensioactivos no iónicos de tipo polímero de bloques de polioxietileno/polioxipropileno, tales como polímeros de bloques de polioxietileno/polioxipropileno; tensioactivos no iónicos de tipo anillo poliaromático, tales como fenilfeniléter; y similares.

Los ejemplos específicos de tensioactivos aniónicos incluyen tensioactivos aniónicos de tipo sulfonato, tales como sulfonato de alquilbenceno, sulfosuccinato de alquilo y sulfonato de alilo; tensioactivos aniónicos de tipo sulfato, tales como sulfato de alquilo y sulfato de polioxietileno-alquilo; lignosulfito; y similares.

Los ejemplos de sustancias auxiliares de la formulación incluyen agentes de fijación, agentes dispersantes, espesantes, conservantes, agentes anticongelación, estabilizantes, coadyuvantes y similares.

Los ejemplos de agentes de fijación y agentes dispersantes incluyen caseína, gelatina, polisacáridos (por ejemplo almidón, goma arábiga, derivados de celulosa y ácido alginico), derivados de lignina, bentonita, azúcares, polímeros sintéticos hidrosolubles (por ejemplo, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y ácidos acrílicos) y similares.

Los ejemplos de espesantes incluyen compuestos poliméricos hidrosolubles, tales como goma xantana y carboximetilcelulosa, bentonita de alta pureza, carbón blanco y similares.

Los ejemplos de conservantes incluyen benzoato de sodio, éster del ácido p-hidroxibenzoico y similares.

Los ejemplos de agentes anticongelantes incluyen etilenglicol, dietilenglicol y similares.

Los ejemplos de estabilizantes incluyen PAP (fosfato de isopropilo ácido), BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), BHA (una mezcla de 2-terc-butil-4-metoxifenol y 3-terc-butil-4-metoxifenol), aceites vegetales, aceites minerales, tensioactivos, ácidos grasos o ésteres de los mismos, y similares.

Los ejemplos de coadyuvantes incluyen aceite de soja, aceite de maíz, y aceites vegetales similares, aceite para máquinas, glicerina, polietilenglicol y similares.

Dichas formulaciones pueden colorearse con un colorante orgánico o inorgánico.

Además, los compuestos de la presente invención pueden formularse en formulaciones mezclándolos con otros insecticidas, nematocidas, acaricidas, fungicidas, agentes antivirales, atrayentes, herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, sinergistas (por ejemplo, butóxido de piperonilo), acondicionadores del suelo, etc. Como alternativa, a fin de obtener un efecto más sobresaliente, el fungicida de la presente invención puede usarse en combinación con cada uno de los agentes anteriores en el punto de utilización.

Cuando el compuesto de la presente invención se utiliza como fungicida agrícola y hortícola, la cantidad de aplicación del mismo no está particularmente limitada y puede seleccionarse de forma adecuada a partir de un intervalo amplio en función de diversas condiciones, tales como la cantidad de principio activo, la forma de dosificación, el tipo de enfermedades y cultivos diana, el grado de la enfermedad, el sitio de aplicación, el momento de la aplicación, el procedimiento de aplicación, los fármacos que se utilizan en combinación (por ejemplo, insecticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, agentes para el crecimiento de las plantas, sinergistas y acondicionadores del suelo) y la cantidad y el tipo de fertilizante utilizado; no obstante, la cantidad de aplicación es generalmente de aproximadamente 0,001 g a 100 g por 100 m². Cuando se utilizan concentrados emulsionables, polvos humectables, productos fluidizables, etc., después de diluirlos en agua, la concentración de aplicación es generalmente de aproximadamente 0,1 a 1.000 ppm y preferentemente de

aproximadamente 1 a 500 ppm. Los gránulos, las formulaciones en polvo, etc., también pueden utilizarse tal como son sin diluirlos.

Efectos ventajosos de la invención

Los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención tienen una actividad fungicida excelente y un espectro fungicida amplio y, por lo tanto, tienen un efecto de control excelente sobre enfermedades agrícolas y hortícolas. Por lo tanto, los compuestos de etinilfenilamidina representados por la fórmula (1) de la presente invención pueden utilizarse de forma adecuada como fungicidas, en particular como fungicidas agrícolas y hortícolas.

Descripción de formas de realización

La presente invención se describe con mayor detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos de referencia, los ejemplos de producción, los ejemplos de formulación y los ejemplos de ensayo; no obstante, la presente invención no está limitada a los mismos.

Ejemplo de referencia 1

Producción de N,N-dimetil-N'-(4-yodo-2-metilfenil)formamidina (Compuesto 2-1)

Se añadieron ortoformiato de metilo (105 g) y 0,8 g de monohidrato del ácido p-toluenosulfónico a 10,0 g de 4-yodo-2-metilaniлина, y la mezcla se calentó a reflujo durante 12 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo resultante se disolvió en 50 ml de diclorometano. Se añadió al mismo una solución acuosa al 50% de dimetilamina (7,70 g) y la mezcla se agitó a 25°C durante 15 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 4:1), obteniéndose de esta forma 6,80 g de N,N-dimetil-N'-(4-yodo-2-metilfenil)formamidina (Compuesto 2-1).

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2,21 (s, 3H), 3,00 (s, 6H), 6,48 (d, 1H), 7,34-7,37 (m, 2H), 7,43 (s, 1H)

Ejemplo de referencia 2

Producción de N-etil-N-metil-N'-(4-yodo-2-metilfenil)formamidina (Compuesto 2-2)

Se añadieron ortoformiato de metilo (24,1 g) y 0,19 g de monohidrato del ácido p-toluenosulfónico a 2,30 g de 4-yodo-2-metilaniлина, y la mezcla se calentó a reflujo durante 12 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo resultante se disolvió en 20 ml de diclorometano. Se añadió al mismo N-etilmetilamina (1,17 g) y la mezcla se agitó a 25°C durante 15 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 4:1), obteniéndose de esta forma 1,80 g de N-etil-N-metil-N'-(4-yodo-2-metilfenil)formamidina (Compuesto 2-2).

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): 1,20 (t, 3H), 2,20 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 3,30 (s ancho, 2H), 6,48 (d, 1H), 7,35-7,37 (m, 2H), 7,43 (s, 1H)

Ejemplo de producción 1

Producción de 4-(2-fenil-1-etinil)anilina (Compuesto 4-1)

Se añadieron dimetilformamida (10 ml), 10 ml de trietilamina, 0,93 g de fenilacetileno, 0,32 g de complejo de cloruro de paladio-ditriphenilfosfina y 0,09 g de yoduro de cobre a 1,0 g de 4-yodoanilina, y la mezcla se agitó a 50°C durante 12 horas. Después de completar la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se realizó la extracción 3 veces con acetato de etilo. La capa orgánica se recogió, se lavó con solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 3:1), obteniéndose de esta forma 0,50 g de 4-(2-fenil-1-etinil)anilina (Compuesto 4-1).

Ejemplo de producción 2

Producción de 2,5-dimetil-4-(3,3-dimetil-1-butilil)anilina (Compuesto 4-25)

Se añadieron tetrahydrofurano (5 ml), 5 ml de trietilamina, 216 mg de terc-butilacetileno, 71 mg de complejo de cloruro de paladio-ditriphenilfosfina y 19 mg de yoduro de cobre a 0,5 g de 2,5-dimetil-4-yodoanilina, y la mezcla se agitó a 50°C durante 15 horas. Después de completar la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se realizó la extracción 3 veces con acetato de etilo. La capa orgánica se recogió, se lavó con solución acuosa

saturada de cloruro de sodio y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 10:1), obteniéndose de esta forma 0,31 g de 2,5-dimetil-4-(3,3-dimetil-1-butilil)anilina (Compuesto 4-25).

5

Ejemplo de producción 3

Producción de 2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)anilina (Compuesto 4-27)

10 Se añadieron tetrahidrofurano (100 ml), 100 ml de trietilamina, 7,6 g de trimetilsililacetileno, 1,25 g de complejo de cloruro de paladio-ditriphenilfosfina y 0,34 g de yoduro de cobre a 14,7 g de 2,5-dimetil-4-yodoanilina, y la mezcla se agitó a 50°C durante 15 horas. Después de completar la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se realizó la extracción 3 veces con acetato de etilo. La capa orgánica se recogió, se lavó con solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 5:1), obteniéndose de esta forma 9,8 g de 2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)anilina (Compuesto 4-27).

15

Ejemplo de producción 4

20

Producción de N,N-dimetil-N'-[2-metil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 49)

25 Se añadieron dimetilformamida (10 ml), 10 ml de trietilamina, 0,33 g de trimetilsililacetileno, 0,11 g de complejo de cloruro de paladio-ditriphenilfosfina y 0,03 g de yoduro de cobre a 0,50 g de la N,N-dimetil-N'-(4-yodo-2-metilfenil)formamidina (Compuesto 2-1) producida en el Ejemplo de referencia 1, y la mezcla se agitó a 80°C durante 12 horas. Después de completar la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se realizó la extracción 3 veces con acetato de etilo. La capa orgánica se recogió, se lavó con solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 3:1), obteniéndose de esta forma 0,20 g de N,N-dimetil-N'-[2-metil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 49).

30

Ejemplo de producción 5

35 Producción de N-etil-N-metil-N'-[2-metil-4-(3,3-dimetil-1-butilil)fenil]formamidina (Compuesto 66)

40 Se añadieron dimetilformamida (10 ml), 10 ml de trietilamina, 0,27 g de terc-butilacetileno, 0,11 g de complejo de cloruro de paladio-ditriphenilfosfina y 0,03 g de yoduro de cobre a 0,50 g de la N-etil-N-metil-N'-(4-yodo-2-metilfenil)formamidina (Compuesto 2-2) producida en el Ejemplo de referencia 2, y la mezcla se agitó a 80°C durante 12 horas. Después de completar la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se realizó la extracción 3 veces con acetato de etilo. La fase orgánica se recogió, se lavó con solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 3:1), obteniéndose de esta forma 0,10 g de N-etil-N-metil-N'-[2-metil-4-(3,3-dimetil-1-butilil)fenil]formamidina (Compuesto 66).

45

Ejemplo de producción 6

50 Producción de N,N-dimetil-N'-[(4-(fenil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 5)

55 Se añadieron ortoformiato de metilo (6,32 g) y 0,05 g de monohidrato del ácido p-toluenosulfónico a 0,50 g de la 4-(2-fenil-1-etinil)anilina (Compuesto 4-1) producida en el Ejemplo de producción 1, y la mezcla se calentó a reflujo durante 12 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo resultante se disolvió en 200 ml de diclorometano. Se añadió al mismo una solución acuosa al 50% de dimetilamina (0,47 g) y la mezcla se agitó a 25°C durante 16 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 2:1), obteniéndose de esta forma 0,06 g de N,N-dimetil-N'-[(4-(fenil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 5).

60

Ejemplo de producción 7

60

Producción de N,N-dimetil-N'-[2,5-dimetil-4-(3,3-dimetil-1-butilil)fenil]formamidina (Compuesto 52)

65 Se añadió oxiclورو de fósforo (182 mg) a una mezcla de 5 ml de diclorometano y 145 mg de N,N-dimetilformamida a 25°C. Después de la mezcla se agitó a 25°C durante 1 hora, se añadió gota a gota a la misma 1 ml de una solución de cloruro de metileno que contenía 200 mg de la 2,5-dimetil-4-(3,3-dimetil-1-butilil)anilina (Compuesto 4-25) producida en el Ejemplo de producción 2. La mezcla se agitó a 25°C durante 2,5 horas, y la

solución de reacción se vertió después en agua helada. El pH se ajustó a 11 con una solución de hidróxido de potasio 1 N y se realizó la extracción 3 veces con diclorometano. La fase orgánica se recogió, se lavó con solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 3:1), obteniéndose de esta forma 30 mg de N,N-dimetil-N'-[2,5-dimetil-4-(3,3-dimetil-1-butinil)fenil]formamidina (Compuesto 52).

Ejemplo de producción 8

10 Producción de N,N-dimetil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 59)

Se añadieron dimetilacetal de N,N-dimetilformamida (5,97 g) y 10 ml de tolueno a 1,09 g de la 2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)anilina (Compuesto 4-27) producida en el Ejemplo de producción 3, y la mezcla se agitó a 110°C durante 9 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano:acetato de etilo = 5:1), obteniéndose de esta forma 0,56 g de N,N-dimetil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 59).

Ejemplo de producción 9

20 Producción de N-etil-N-metil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 123)

Se añadieron ortoformiato de metilo (97,6 g) y 1,58 g de monohidrato del ácido p-toluenosulfónico a 20,0 g de la 2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)anilina (Compuesto 4-27) producida en el Ejemplo de producción 3, y la mezcla se calentó a reflujo durante 12 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo obtenido se disolvió en 100 ml de diclorometano. Se añadió al mismo N-etil-metilamina (4,98 g) y la mezcla se agitó a 25°C durante 12 horas. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (tolueno:acetonitrilo:triethylamina = 50:1:0,1), obteniéndose de esta forma 14,5 g de N-etil-N-metil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 123).

Ejemplo de producción 10

35 Producción de clorhidrato de N-etil-N-metil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 162)

La N-etil-N-metil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 123) (400 mg) producida en el Ejemplo de producción 9 se disolvió en 5 ml de dietiléter, se añadieron 700 mg de solución en éter de ácido clorhídrico bajo un baño de hielo y la mezcla se agitó a 25°C durante 30 minutos. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y los cristales del residuo obtenidos se lavaron con dietiléter, obteniéndose de esta forma 412 mg de clorhidrato de N-etil-N-metil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 162).

Ejemplo de producción 11

45 Producción de (+)-canforsulfonato de N-etil-N-metil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 174)

50 La N-etil-N-metil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 123) producida en el Ejemplo de producción 9 se disolvió en 10 ml de hexano, se añadieron 405 mg de ácido (+)-canforsulfónico y la mezcla se agitó a 25°C durante 30 minutos. La solución de reacción se transfirió a un baño de hielo y se agitó durante 30 minutos. La solución de reacción se concentró a presión reducida, y los cristales del residuo obtenidos se lavaron con dietiléter, obteniéndose de esta forma 710 mg de (+)-canforsulfonato de N-etil-N-metil-N'-[2,5-dimetil-4-(2-trimetilsilil-1-etinil)fenil]formamidina (Compuesto 174).

55 Las tablas 1 a 4 muestran los compuestos de etinilanilina representados por la fórmula (4) producidos mediante los procedimientos mostrados en los Ejemplos de producción 1 a 3, y los datos de RMN de ¹H de los compuestos. Las tablas 5 a 25 muestran los compuestos de etinifenilamidina representados por la fórmula (1) producidos mediante los procedimientos mostrados en los Ejemplos de producción 4 a 11, y las propiedades físicas de los compuestos.

60 Las abreviaturas utilizadas en las tablas y sus explicaciones se muestran a continuación:

Me: metilo
Et: etilo
n-Pr: n-propilo
i-Pr: isopropilo

c-Pr: ciclopropilo
 n-Bu: n-butilo
 i-Bu: isobutilo
 t-Bu: terc-butilo;
 n-Pen: n-pentilo
 n-Hex: n-hexilo
 c-Hex: ciclohexilo
 Ph: fenilo
 Ts: p-toluenosulfonilo

5

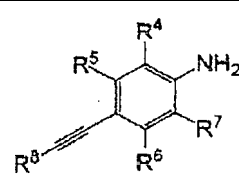
10

Como para los grupos fenilo sustituidos, por ejemplo, 3-trifluorometilfenilo se expresa como Ph-3-CF₃, 4-metoxi-2-metilfenilo como Ph-2-Me-4-Ome y 2,4,5-trimetilfenilo como Ph-2,4,5-Me₃. Otros sustituyentes también se expresan de la misma forma.

15

Los espectros de RMN de ¹H se midieron con respecto a tetrametilsilano (TMS) como patrón.

Tabla 1

					
Compuesto N°	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
4-1	H	H	H	H	Ph
4-2	F	H	H	H	H
4-3	Cl	H	H	H	Ph
4-4	H	Cl	H	H	Ph
4-5	Cl	H	Cl	H	H
4-6	Cl	H	Cl	H	t-Bu
4-7	Cl	H	Cl	H	Ph
4-8	Cl	H	Cl	H	SiMe ₃
4-9	Cl	H	Cl	H	SiEt ₃
4-10	Cl	H	Cl	H	CH ₂ SiMe ₃
4-11	Cl	H	Me	H	t-Bu
4-12	Cl	H	Me	H	Ph
4-13	Cl	H	Me	H	SiMe ₃
4-14	Cl	H	Me	H	SiEt ₃
4-15	Cl	H	Me	H	CH ₂ SiMe ₃
4-16	Me	H	H	H	Ph
4-17	Me	H	H	H	SiEt ₃
4-18	Me	H	Cl	H	H
4-19	Me	H	Cl	H	t-Bu
4-20	Me	H	Cl	H	Ph
4-21	Me	H	Cl	H	SiMe ₃
4-22	Me	H	Cl	H	SiEt ₃
4-23	Me	H	Cl	H	CH ₂ SiMe ₃
4-24	Me	H	Me	H	H
4-25	Me	H	Me	H	t-Bu
4-26	Me	H	Me	H	Ph
4-27	Me	H	Me	H	SiMe ₃
4-28	Me	H	Me	H	CH ₂ SiMe ₃
4-29	Me	H	Me	H	SiEt ₃
4-30	Me	H	H	Me	Ph
4-31	Me	H	Me	Me	C(Me) ₂ OH

20

Los compuestos N° 4-1 y 4-4 se muestran como referencia,

Tabla 2

Compuesto N°	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
4-32	Me	H	F	H	H
4-33	Me	H	F	H	t-Bu
4-34	Me	H	F	H	Ph
4-35	Me	H	F	H	CH ₂ SiMe ₃
4-36	Me	H	F	H	SiMe ₃
4-37	Me	H	F	H	SiEt ₃
4-38	Me	H	Me	H	C(Me) ₂ OH
4-39	Me	H	Me	H	Si(Me) ₂ (t-Bu)

Tabla 3

5

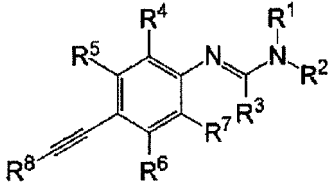
Compuesto N°	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
4-1	3,74 (s ancho, 2H), 6,56 (d, 2H), 7,18-7,28 (m, 5H), 7,40-7,43 (m, 2H)
4-2	3,89 (s ancho, 2H), 6,72 (t, 1H), 7,12-7,18 (m, 2H), 7,30-7,36 (m, 3H), 7,48-7,50 (m, 2H)
4-3	4,21 (s, 2H), 6,69 (d, 1H), 7,22-7,25 (m, 1H), 7,29-7,36 (m, 3H), 7,44-7,50 (m, 3H)
4-4	3,88 (s ancho, 2H), 6,52 (d, 1H, 6,73 (s, 1H), 7,28-7,36 (m, 4H), 7,51-7,54 (m, 2H)
4-5	3,24 (s, 1H), 4,29 (s ancho, 2H), 6,78 (s, 1H), 7,41 (s, 1H)
4-6	1,31 (s, 9H), 4,15 (s ancho, 2H), 6,75 (s, 1H), 7,30 (s, 1H)
4-7	4,27 (s ancho, 2H), 6,81 (s, 1H), 7,31-7,36 (m, 3H), 7,45 (s, 1H), 7,51-7,53 (m, 1H),
4-8	0,25 (s, 9H), 4,25 (s ancho, 2H), 6,76 (s, 1H), 7,39 (s, 1H)
4-9	0,67 (c, 6H), 1,05 (t, 9H), 4,24 (s ancho, 2H), 6,76 (s, 1H), 7,39 (s, 1H)
4-10	0,16 (s, 9H), 1,72 (s, 2H), 4,13 (s ancho, 2H), 6,75 (s, 1H), 7,28 (s, 1H)
4-11	1,30 (s, 9H), 2,28 (s, 3H), 4,01 (s, 2H), 6,57 (s, 1H), 7,25 (s, 1H),
4-12	2,40 (s, 3H), 4,13 (s ancho, 2H), 6,62 (s, 1H), 7,29-7,55 (m, 6H),
4-13	0,23 (s, 9H), 2,31 (s, 3H), 4,11 (s ancho, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,32 (s, 1H),
4-14	0,66 (c, 6H), 1,38 (t, 9H), 2,33 (s, 3H), 4,10 (s, 2H), 6,57 (s, 1H), 7,34 (s, 1H),
4-15	0,15 (s, 9H), 1,71 (s, 2H), 2,29 (s, 3H), 4,00 (s ancho, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,23 (s, 1H),
4-16	2,15 (s, 3H), 3,77 (s ancho, 2H), 6,62 (d, 1H), 7,22-7,34 (m, 5H), 7,48-7,50 (m, 2H)
4-17	0,64 (c, 6H), 1,03 (t, 9H), 2,10 (s, 3H), 3,72 (s ancho, 2H), 6,54 (d, 1H), 7,16 (d, 1H), 7,19 (s, 1H)
4-18	2,09 (s, 3H), 3,21 (s, 1H), 3,18 (s ancho, 2H), 6,67 (s, 1H), 7,20 (s, 1H)
4-19	1,32 (s, 9H), 2,07 (s, 3H), 3,69 (s ancho, 2H), 6,66 (s, 1H), 7,10 (s, 1H)
4-20	2,12 (s, 3H), 3,81 (s ancho, 2H), 6,71 (s, 1H), 7,25 (s, 1H), 7,29-7,35 (m, 3H), 7,51-7,53 (m, 2H)
4-21	0,24 (s, 9H), 2,07 (s, 3H), 3,78 (s ancho, 2H), 6,65 (s, 1H), 7,18 (s, 1H)
4-22	0,66 (c, 6H), 1,05 (t, 9H), 2,08 (s, 3H), 3,78 (s ancho, 2H), 6,66 (s, 1H), 7,18 (s, 1H)
4-23	0,16 (s, 9H), 1,72 (s, 2H), 2,07 (s, 3H), 3,68 (s ancho, 2H), 6,65 (s, 1H), 7,09 (s, 1H)
4-24	2,10 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 3,13 (s, 1H), 3,69 (s ancho, 2H), 6,49 (s, 1H), 7,16 (s, 1H)
4-25	1,30 (s, 9H), 2,07 (s, 3H), 2,22 (s, 3H), 3,58 (s ancho, 2H), 6,47 (s, 1H), 7,05 (s, 1H)
4-26	2,12 (s, 3H), 2,41 (s, 3H), 3,71 (s ancho, 2H), 6,53 (s, 1H), 7,28-7,34 (m, 3H), 7,48-7,60 (m, 2H)
4-27	0,23 (s, 9H), 2,08 (s, 3H), 2,32 (s, 3H), 3,67 (s, 2H), 6,47 (s, 1H), 7,14 (s, 1H)
4-28	0,15 (s, 9H), 1,71 (s, 2H), 2,08 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,58 (s ancho, 2H), 6,48 (s, 1H), 7,05 (s, 1H)
4-29	0,65 (c, 6H), 1,04 (t, 9H), 2,08 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 3,66 (s ancho, 2H), 6,47 (s, 1H), 7,14 (s, 1H)
4-30	2,17 (s, 6H), 3,74 (s ancho, 2H), 7,16 (s, 2H), 7,29-7,34 (m, 3H), 7,49 (d, 2H)
4-31	1,61 (s, 6H), 2,09 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,66 (s, 2H), 6,49 (s, 1H), 7,09 (s, 1H)

Tabla 4

Compuesto N°	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
4-32	2,08 (s, 3H), 3,16 (s, 1H), 3,86 (s ancho, 2H), 6,49 (d, 1H), 7,13 (d, 1H)
4-33	1,31 (s, 9H), 2,06 (s, 3H), 3,74 (s ancho, 2H), 6,34 (d, 1H), 7,04 (d, 1H)
4-34	2,11 (s, 3H), 3,86 (s ancho, 2H), 6,40 (d, 2H), 7,18 (d, 2H), 7,26-7,37 (m, 3H), 7,49-7,58 (m, 2H)
4-35	0,16 (s, 9H), 1,71 (s, 2H), 2,07 (s, 3H), 3,73 (s ancho, 2H), 6,34 (d, 1H), 7,02 (d, 1H)
4-36	0,23 (s, 9H), 3,15 (s, 3H), 3,83 (s ancho, 2H), 6,32 (d, 1H), 7,10 (d, 1H)
4-37	0,65 (c, 6H), 1,04 (t, 9H), 2,07 (s, 3H), 3,82 (s ancho, 2H), 6,33 (d, 1H), 7,11 (d, 1H)

4-38	1,62 (s, 6H), 2,09 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,66 (s, 2H), 6,49 (s, 1H), 7,09 (s, 1H)
4-39	0,16 (s, 6H), 0,98 (s, 9H), 2,08 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 3,67 (s ancho, 2H), 6,47 (s, 1H), 7,14 (s, 1H)

Tabla 5

 (1)								
Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
1	Me	H	H	Me	H	H	H	Ph
2	Et	H	H	Me	H	H	H	Ph
3	Me	H	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
4	Et	H	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
5	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph
6	Me	Me	H	F	H	H	H	H
7	Me	Me	H	F	H	H	H	Ph
8	Me	Me	H	F	H	H	H	Ph-4-t-Bu
9	Me	Me	H	F	H	H	H	SiMe ₃
10	Me	Me	H	Cl	H	H	H	Ph
11	Me	Me	H	Cl	H	H	H	SiMe ₃
12	Me	Me	H	H	Cl	H	H	Ph
13	Me	Me	H	H	Cl	H	H	SiMe ₃
14	Me	Me	H	F	H	F	H	Ph
15	Me	Me	H	Cl	H	Cl	H	Ph
16	Me	Me	H	Cl	H	Cl	H	Ph-3-CF ₃
17	Me	Me	H	Cl	H	Me	H	Ph
18	Me	Me	H	Me	H	H	H	H
19	Me	Me	H	Me	H	H	H	n-Pr
20	Me	Me	H	Me	H	H	H	i-Pr



5 Tabla 6

Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
21	Me	Me	H	Me	H	H	H	c-Pr
22	Me	Me	H	Me	H	H	H	n-Bu
23	Me	Me	H	Me	H	H	H	t-Bu
24	Me	Me	H	Me	H	H	H	n-Pen
25	Me	Me	H	Me	H	H	H	c-Hex
26	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃
27	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN
28	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ OMe
29	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ Ph
30	Me	Me	H	Me	H	H	H	CH ₂ CH ₂ Ph
31	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph
32	Me	Me	SCH ₃	Me	H	H	H	Ph
33	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-F
34	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-Cl
35	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-Br
36	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3-F
37	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3-Cl

ES 2 689 956 T3

38	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-4-F
39	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-4-Cl
40	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3,5-F ₂

Tabla 7

Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
41	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-Me
42	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-OMe
43	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3-OMe
44	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-4-OMe
45	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-CF ₃
46	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-3-CF ₃
47	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2-Me-4-OMe
48	Me	Me	H	Me	H	H	H	Ph-2,4,5-Me ₃
49	Me	Me	H	Me	H	H	H	SiMe ₃
50	Me	Me	H	Me	H	H	H	
51	Me	Me	H	Me	H	H	H	
52	Me	Me	H	Me	H	Me	H	t-Bu
53	Me	Me	H	Me	H	Me	H	CH ₂ OMe
54	Me	Me	H	Me	H	Me	H	CH ₂ OPh
55	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Ph
56	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Ph-4-t-Bu
57	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Pb-3-CF ₃
58	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Ph-4-CF ₃
59	Me	Me	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
60	Me	Et	H	F	H	H	H	t-Bu

5 Tabla 8

Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
61	Me	Et	H	F	H	H	H	Ph
62	Me	Et	H	F	H	H	H	SiMe ₃
63	Me	Et	H	Cl	H	H	H	t-Bu
64	Me	Et	H	Cl	H	H	H	Ph
65	Me	Et	H	Cl	H	H	H	SiMe ₃
66	Me	Et	H	Me	H	H	H	t-Bu
67	Me	Et	H	Me	H	H	H	Ph
68	Me	Et	H	Me	H	H	H	SiMe ₃
69	Me	Et	H	Me	H	H	H	SiEt ₃
70	Me	Et	H	Me	H	H	H	CH ₂ SiMe ₃
71	Me	Et	H	CF ₃	H	H	H	t-Bu
72	Me	Et	H	CF ₃	H	H	H	Ph
73	Me	Et	H	OCF ₃	H	H	H	t-Bu
74	Me	Et	H	OCF ₃	H	H	H	Ph
75	Me	Et	H	OCF ₃	H	H	H	SiMe ₃
76	Me	Et	H	H	Cl	H	H	Ph
77	Me	Et	H	H	Cl	H	H	SiMe ₃
78	Me	Et	H	F	H	F	H	t-Bu
79	Me	Et	H	F	H	F	H	Ph
80	Me	Et	H	F	H	F	H	SiMe ₃

Tabla 9

Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁹
81	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	t-Bu
82	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	Ph
83	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	SiMe ₃
84	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	H
85	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	t-Bu
86	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	SiMe ₃
87	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	Ph
88	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	CH ₂ SiMe ₃
89	Me	Et	H	Cl	H	Me	H	SiEt ₃
90	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	H
91	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	t-Bu
92	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	Ph
93	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	SiMe ₃
94	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	CH ₂ SiMe ₃
95	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	SiEt ₃
96	Me	Et	H	Me	H	Me	H	H
97	Me	Et	H	Me	H	Me	H	n-Pr
98	Me	Et	H	Me	H	Me	H	t-Bu
99	Me	Et	H	Me	H	Me	H	c-Hex
100	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃

Tabla 10

5

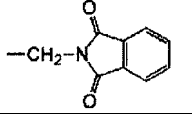
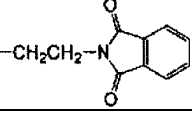
Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
101	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ (CH ₂)CH ₃
102	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ (CH ₂) ₁₀ CH ₃
103	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ (CH ₂) ₁₄ CH ₃
104	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN
105	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ OMe
106	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ Ph
107	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ CH ₂ Ph
108	Me	Et	H	Me	H	Me	H	
109	Me	Et	H	Me	H	Me	H	
110	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph
111	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-2-Cl
112	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-3-Cl
113	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-Cl
114	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-Me
115	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-n-Pr
116	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-n-Bu
117	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-t-Bu
118	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-2-CF ₃
119	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-3-CF ₃
120	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-CF ₃

Tabla 11


Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
121	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-OMe
122	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Ph-4-OPh
123	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
124	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiEt ₃
125	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Si (i-Pr) ₃
126	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Si (Me) ₂ (t-Bu)
127	Me	Et	H	Me	H	Me	H	CH ₂ SiMe ₃
128	Me	Et	H	Me	H	Me	H	
129	Me	Et	H	F	H	H	F	t-Bu
130	Me	Et	H	F	H	H	F	Ph
131	Me	Et	H	F	H	H	F	SiMe ₃
132	Me	i-Pr	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
133	Me	n-Bu	H	Me	H	H	H	Ph
134	Me	n-Bu	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
135	Me	i-Bu	H	Me	H	H	H	Ph
136	Me	n-hex	H	Me	H	H	H	Ph
137	Me	c-Hex	H	Me	H	H	H	CH ₂ OMe
138	Me	c-Hex	H	Me	H	H	H	Ph
139	Me	c-Hex	H	Me	H	H	H	SiMe ₃
140	Et	Et	H	Me	H	H	H	Ph

Tabla 12

5

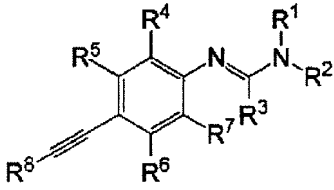
Compuesto N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
141	Et	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
142	Et	n-Pr	H	Me	H	H	H	Ph
143	Et	n-Bu	H	Me	H	H	H	Ph
144	Et	n-Hex	H	Me	H	H	H	Ph
145	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	Me	H	C (Me) ₂ OH
146	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	H	H	Ph
147	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
148	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
149	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	H
150	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	SiEt ₃
151	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	CH ₂ SiMe ₃
152	Me	Et	H	CF ₃	H	H	H	SiMe ₃
153	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ -		H	Me	H	Me	H	SiMe ₃
154	Me	Et	H	Me	H	F	H	H
155	Me	Et	H	Me	H	F	H	t-Bu
156	Me	Et	H	Me	H	F	H	Ph
157	Me	Et	H	Me	H	F	H	CH ₂ SiMe ₃
158	Me	Et	H	Me	H	F	H	SiMe ₃
159	Me	Et	H	Me	H	F	H	SiEt ₃
160	Me	Et	H	Me	H	Me	H	C(Me) ₂ OH

Tabla 13

Compuesto N°	R ¹	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	Forma
161	Me	Et	H	Me	H	Me	H	C (Me) ₂ OSiMe ₃	
162	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	clorhidrato
163	Me	Et	H	Me	H	Me	H	Si (Me) ₂ (t-Bu)	clorhidrato
164	Me	Me	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	clorhidrato

165	Me	Me	H	Me	H	Me	H	Si (Me) ₂ (t-Bu)	clorhidrato
166	Me	Me	H	Me	H	Cl	H	Ph	
167	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	Cl	H	Ph-2-Cl	
168	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	Ph-2-Cl	
169	Me	Me	H	Me	H	Cl	H	Ph-2-Cl	
170	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	p-toluenosulfonato
171	Me	i-Pr	H	Me	H	Me	H	Si (Me) ₂ (t-Bu)	
172	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	t-Bu	clorhidrato
173	Me	Et	H	Me	H	Cl	H	t-Bu	(±)-canforsulfonato
174	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	(+)-canforsulfonato
175	Me	Et	H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	(-)-canforsulfonato
176	Me	Et	H	Me	H	F	H	SiMe ₃	clorhidrato
177	Me	Et	H	Me	H	F	H	Ph	clorhidrato
178	Me	Et	H	Cl	H	Cl	H	SiEt ₃	clorhidrato
179	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	Me	H	Me	H	SiMe ₃	clorhidrato
180	Me	Me	H	Me	H	Cl	H	Ph-2-Cl	

Tabla 14

 (1)		
Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
1	sólida	2,27 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 4,60 (s ancho, 1H), 6,73 (d, 1H), 7,22-7,35 (m, 5H), 7,48,7,56 (m, 3H)
2	aceite	1,21 (t, 3H), 2,27 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 3,27-3,33 (m, 2H), 6,72 (d, 1H), 7,26-7,35 (m, 5H), 7,49-7,51 (m, 3H)
3	sólida	0,23 (s, 9H), 2,18 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 6,57 (s, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,26 (s, 1H), 7,51 (s ancho, 1H)
4	sólida	0,24 (s, 9H), 1,25 (t, 3H), 2,17 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 3,41 (ancho, 2H), 4,86 (ancho, 1H), 6,58 (s, 1H), 7,23 (s, 1H), 7,47 (s ancho, 1H)
5	sólida	3,03 (s, 6H), 6,93 (d, 1H), 7,29-7,35 (m, 3H), 7,43 (d, 2H), 7,49-7,52 (m, 2H), 7,54 (S, 1H)
6	aceite	3,02 (s, 1H), 3,03 (s, 6H), 6,84-6,88 (m, 1H), 7,14-7,17 (m, 2H), 7,58 (s, 1H)
7	sólida	3,06 (s, 6H), 6,90 (t, 1H), 7,19-7,23 (m, 2H), 7,31-7,35 (m, 3H), 7,49-7,51 (m, 2H), 7,63 (s, 1H)
8	sólida	1,32 (s, 9H), 3,06 (s, 6H), 6,90 (t, 1H), 7,18-7,22 (m, 2H), 7,35 (d, 2H), 7,43 (d, 2H), 7,63 (s, 1H)
9	sólida	3,06 (s, 6H), 6,85 (t, 1H), 7,14-7,18 (m, 2H), 7,62 (s, 1H)
10	aceite	3,07 (d, 6H), 6,83 (d, 1H), 7,30-7,34 (m, 4H), 7,49-7,55 (m, 4H)
11	aceite	0,25 (s, 9H), 3,07 (d, 1H), 6,79 (d, 1H), 7,24-7,27 (m, 1H), 7,48 (d, 1H), 7,50 (S, 1H)
12	sólida	3,05 (s, 6H), 6,85 (d, 1H), 7,02 (s, 1H), 7,32-7,56 (m, 7H)
13	aceite	3,03 (s, 6H), 6,79 (d, 1H), 6,97 (s, 1H), 7,37 (d, 1H), 7,53 (s, 1H)
14	sólida	3,06 (s, 6H), 6,67-6,72 (m, 1H), 7,14-7,18 (m, 1H), 7,33-7,36 (m, 3H), 7,52-7,54 (m, 2H), 7,64 (s, 1H)

5 Tabla 15

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
15	sólida	3,06 (d, 6H), 6,93 (s, 1H), 7,33-7,35 (m, 3H), 7,49 (s, 1H), 7,53-7,55 (m, 3H)
16	aceite	3,09 (s, 6H), 6,94 (s, 1H), 7,46-7,52 (m, 2H), 7,56-7,59 (m, 2H), 7,70 (d, 1H), 7,79 (s, 1H)
17	aceite	2,43 (s, 3H), 3,07 (s ancho, 6H), 6,73 (s, 1H), 7,28,7,38 (m, 3H), 7,44-7,56 (m,4H)
18	sólida	2,99 (s, 1H), 3,02 (s, 6H), 6,67 (d, 1H), 7,22-7,26 (m, 2H), 7,4 1 (s, 1H)

ES 2 689 956 T3

19	aceite	1,04 (t, 3H), 1,59-1,64 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,37 (t, 2H), 6,65 (d, 1H), 7,13 (d,1H), 7,19 (s, 1H), 7,40 (s, 1H)
20	aceite	0,94 (d, 6H), 1,49 (c, 2H), 1,72-1,77 (m, 1H), 2,22 (s, 3H), 2,39 (t, 2H), 3,01 (s, 6H), 6,64 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,39 (s, 1H)
21	aceite	0,77-0,85 (m, 4H), 1,41-1,45 (m, 1H), 2,21 (s, 3H), 3,00 (s, 6H), 6,63 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 7,17 (s, 1H), 7,39 (s, 1H)
22	aceite	0,94 (t, 3H), 1,44-1,50 (m, 2H), 1,54-1,59 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,39 (t, 2H), 3,01 (s, 6H), 6,65 (d, 1H), 7,13 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 7,40 (s, 1H)
23	aceite	1,30 (s, 9H), 2,22 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 6,64 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,44 (s, 1H)
24	aceite	0,91 (t, 3H), 1,32-1,45 (m, 4H), 1,57-1,61 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,37 (t, 2H), 2,99 (s, 6H), 6,64 (d, 1H), 7,13 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 7,38 (s, 1H)
25	aceite	1,30-1,34 (m, 3H), 1,48-1,56 (m, 3H), 1,72-1,77 (m, 2H), 1,84-1,88 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,55-2,57 (m, 1H), 3,00 (s, 6H), 6,64 (d, 1H), 7,13 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 7,26 (s, 1H)
26	aceite	0,88 (t, 3H), 1,26-1,33 (m, 8H), 1,42-1,45 (m, 2H), 1,58 (t, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,38 (t, 2H), 3,01 (s, 6H), 6,64 (d, 1H), 7,13 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 7,40 (s, 1H)
27	aceite	1,92 (c, 2H), 2,23 (s, 3H), 2,52-2,58 (m, 4H), 3,00 (s, 6H), 6,65 (d, 1H), 7,13 (d, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,39 (s, 1H)
28	aceite	2,23 (s, 3H), 3,02 (s, 6H), 3,44 (s, 3H), 4,31 (s, 2H), 6,67 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,41 (s, 1H)
29	aceite	2,24 (s, 3H), 3,00 (s, 6H), 3,82 (s, 2H), 6,66 (d, 1H), 7,18-7,25 (m, 3H), 7,32 (1,2H), 7,41 (t, 3H)
30	aceite	2,23 (s, 3H), 2,67 (t, 2H), 2,91 (t, 2H), 3,00 (s, 6H), 6,64 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,18-7,33 (m, 6H), 7,39 (s, 1H)

Tabla 16

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
31	aceite	2,19 (s, 3H), 2,94 (s, 6H), 6,63 (d, 1H), 7,17-7,26 (m,5H), 7,35 (s,1H), 7,41-7,43 (m, 2H)
32	aceite	1,99 (s, 3H), 2,61 (s, 3H), 3,11 (s, 6H), 6,78 (d, 1H), 7,26-7,35 (m, 5H), 7,49-7,51 (m, 2H)
33	aceite	2,27 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 6,71 (d, 1H), 7,45-7,11 (m, 2H), 7,27-7,31 (m, 2H), 7,13 (d, 1H), 7,35 (s, 1H), 7,46-7,50 (m, 1H)
34	aceite	2,27 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 6,72 (d, 1H), 7,20-7,23 (m, 2H), 7,31 (s, 1H), 7,37-7,44 (m, 3H), 7,52 (d, 1H)
35	aceite	2,27 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 6,71 (d, 1H), 7,12 (t, 1H), 7,25 (t, 1H), 7,32 (d, 1H), 7,39 (d, 2H), 7,51 (d, 1H), 7,58 (d, 1H)
36	aceite	2,27 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 6,72 (d, 1H), 6,98-7,01 (m, 1H), 7,18 (d, 1H), 7,26-7,29 (m, 3H), 7,32 (s, 1H), 7,44 (s, 1H)
37	aceite	2,27 (s, 3H), 3,02 (s, 6H), 6,71 (d, 1H), 7,24-7,28 (m, 3H), 7,32 (s, 1H), 7,35-7,38 (m, 1H), 7,43 (s, 1H), 7,49 (s, 1H)
38	aceite	2,27 (s, 3H), 3,00 (s, 6H), 6,70 (d, 1H), 6,98-7,03 (m, 2H), 7,25 (d, 1H), 7,32 (s, 1H), 7,41 (s, 1H), 7,45-7,48 (m, 2H)
39	sólida	2,26 (s, 3H), 3,02 (s, 6H), 6,70 (d, 1H), 7,25-7,32 (m, 4H), 7,40-7,43 (m, 3H)
40	aceite	2,27 (s, 3H), 3,02 (s, 6H), 6,70-6,77 (m, 2H), 6,98-7,02 (m, 2H), 7,25-7,27 (m, 1H), 7,32 (s, 1H), 7,42 (s, 1H)
41	aceite	2,27 (s, 3H), 2,50 (s, 3H), 2,97 (s, 6H), 6,69 (d, 1H), 7,10-7,21 (d, 1H), 7,27 (d, 1H), 7,33 (s, 1H), 7,38 (s, 1H), 7,45 (d, 1H),
42	aceite	2,26 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 3,90 (s, 3H), 6,70 (d, 1H), 6,87-6,94 (m, 2H), 7,24-7,31 (m, 2H), 7,36 (s, 1H), 7,61 (s, 1H), 7,47 (d, 1H)
43	sólida	2,26 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 6,70 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 7,19-7,33 (m, 5H), 7,42 (s, 1H)
44	sólida	2,26 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 6,71 (d, 1H), 7,13 (d, 2H), 7,27 (d, 1H), 7,39-7,43 (m, 3H)
45	aceite	2,27 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 6,72 (d, 4H), 7,30 (d, 1H), 7,36 (t, 2H), 7,44 (s, 1H), 7,49 (t, 1H), 7,62-7,66 (m, 2H)
46	aceite	2,28 (s, 3H), 3,04 (s, 6H), 6,73 (s, 1H), 7,26-7,30 (m, 1H), 7,34 (s, 1H), 7,42-7,46 (m, 2H), 7,53 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,76 (s, 1H)

Tabla 17

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
47	sólida	2,27 (s, 3H), 2,49 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 3,81 (s, 3H), 6,68-6,72 (m, 2H), 6,76 (s, 1H), 7,24-7,26 (m, 2H), 7,31 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,43 (s, 1H)
48	sólida	2,21 (d, 6H), 2,27 (s, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 6,70 (d, 1H), 6,97 (s, 1H), 7,23-7,27 (m, 2H), 7,31 (s, 1H), 7,41 (s, 1H)
49	aceite	0,21 (s, 9H), 2,22 (t, 3H), 2,98 (s, 6H), 6,63 (d, 1H), 7,18 (d, 1H), 7,24 (s, 1H), 7,36 (s, 1H)
50	aceite	2,26 (s, 3H), 3,02 (s, 6H), 6,71 (d, 1H), 7,17-7,21 (m, 1H), 7,34 (d, 1H), 7,40 (s, 1H), 7,44 (s, 1H), 7,48 (d, 1H), 7,62-7,67 (m, 1H), 8,59 (s, 1H)
51	aceite	2,26 (s, 3H), 2,97 (s, 6H), 6,68 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,24 (d, 2H), 7,31 (s, 1H), 7,37 (s, 1H), 7,43 (s, 1H)
52	aceite	1,31 (s, 9H), 2,17 (s, 3H), 2,32 (s, 3H), 3,00 (s, 6H), 6,55 (s, 1H), 7,13 (s, 1H), 7,38 (s, 1H)
53	sólida	2,19 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 3,46 (s, 3H), 4,36 (s, 2H), 6,57 (s, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,40 (s, 1H)
54	aceite	2,18 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 4,95 (s, 2H), 6,54 (s, 1H), 6,98 (t, 1H), 7,04-7,06 (m, 2H), 7,18 (s, 1H), 7,31 (t, 2H), 7,39 (s, 1H)
55	sólida	2,23 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,02 (s, 6H), 6,61 (s, 1H), 7,29-7,35 (m, 4H), 7,43 (s, 1H), 7,50-7,52 (m, 2H)
56	sólida	1,31 (s, 9H), 2,22 (s, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,00 (s, 6H), 6,60 (s, 1H), 7,28 (s, 1H), 7,33-7,45 (m, 5H)
57	aceite	2,23 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 6,62 (s, 1H), 7,29 (s, 1H), 7,43-7,46 (s, 2H), 7,53 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,75 (s, 1H)
58	aceite	2,23 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 6,62 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,44 (s, 21H), 7,58 (s, 4H)
59	amorfa	0,24 (s, 9H), 2,18 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 3,01 (s, 6H), 6,55 (s, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,40 (s, 1H)
60	aceite	1,21 (t, 3H), 1,29 (s, 9H), 3,01 (s, 3H), 3,28-3,53 (m, 2H), 6,92 (t, 1H), 7,02-7,06 (m, 2H), 7,51-7,63 (m, 1H)
61	aceite	1,21 (t, 3H), 3,03 (s, 3H), 3,28-3,56 (m, 2H), 6,90 (t, 1H), 7,18-7,25 (m, 2H), 7,28-7,38 (m, 3H), 7,48-7,53ms, 2H), 7,67 (s, 1H)
62	aceite	0,24 (s, 9H), 1,24 (t, 3H), 3,05 (s, 3H), 3,32-3,57 (m, 2H), 6,87 (t, 1H), 7,14-7,17 (m, 2H), 7,67 (s, 1H)

5 Tabla 18

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
63	aceite	1,22 (t, 3H), 1,30 (s, 9H), 3,03 (s, 3H), 3,29-3,53 (m, 2H), 6,76 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,50-7,69 (m, 2H)
64	aceite	1,20 (t, 3H), 2,98 (d, 3H), 3,27-3,54 (m, 2H), 6,82 (d, 1H), 7,27-7,33 (m, 4H), 7,38-7,54 (m, 4H)
65	aceite	0,21 (s, 9H), 1,20 (t, 3H), 2,78 (d, 3H), 3,07-3,30 (m, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,00 (d, 1H), 7,23 (s, 1H), 7,25 (d, 1H)
66	aceite	1,20 (t, 3H), 1,30 (s, 9H), 2,22 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,64 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,41 (s ancho, 1H)
67	aceite	1,22 (t, 3H), 2,27 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 3,33 (s ancho, 2H), 6,72 (d, 1H), 7,26-7,35 (m, 5H), 7,45-7,52 (m, 3H)
68	aceite	0,23 (s, 9H), 1,21 (t, 3H), 2,22 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,66 (d, 1H), 7,21 (d, 1H), 7,26 (s, 1H), 7,51 (s ancho, 1H)
69	aceite	0,65 (c, 6H), 1,03 (t, 9H), 1,20 (s, 3H), 2,22 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,41 (s ancho, 2H), 6,65 (d, 1H), 7,21 (d, 1H), 7,26 (s, 1H), 7,44 (s ancho, 1H)
70	aceite	0,15 (s, 9H), 1,19 (t, 3H), 1,68 (s, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,33 (s ancho, 2H), 6,63 (d, 1H), 7,10 (d, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,39 (s ancho, 1H)
71	aceite	1,12 (t, 3H), 1,23 (s, 9H), 2,92 (s, 3H), 3,31 (d, 2H), 6,71 (s, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,51 (s, 1H)
72	aceite	1,13 (t, 3H), 2,92 (d, 3H), 3,21-3,44 (m, 2H), 6,77 (d, 1H), 7,22-7,27 (m, 3H), 7,41-7,45 (m, 4H), 7,66 (d, 1H)

73	aceite	1,20 (t, 3H), 1,30 (s, 9H), 3,01 (s, 3H), 3,29-3,51 (m, 2H), 6,83 (d, 1H), 7,18-7,22 (m, 2H), 7,41-7,52 (m, 1H)
74	aceite	1,20 (t, 3H), 3,01 (d, 3H), 3,45-3,53 (m, 2H), 6,90 (d, 1H), 7,31-7,38 (m, 4H), 7,49-7,57 (m, 3H)
75	aceite	0,26 (s, 9H), 1,22 (t, 3H), 3,03 (s, 3H), 3,31-3,54 (m, 2H), 6,87 (d, 1H), 7,28-7,35 (m, 2H), 7,44-7,56 (m, 1H)
76	aceite	1,21 (t, 3H), 3,00 (s, 3H), 2,28-3,47 (m, 2H), 6,83 (d, 1H), 7,02 (s, 1H), 7,29-7,34 (m, 3H), 7,41 (d, 1H), 7,52-7,58 (m, 3H)
77	aceite	0,26 (s, 9H), 1,22 (t, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,30-3,50 (m, 2H), 6,78 (d, 1H), 6,96 (s, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,47-7,57 (m, 1H)
78	aceite	1,11-1,30 (m, 3H), 1,34 (s, 9H), 3,00 (s, 3H), 3,38-3,56 (m, 2H), 6,40-6,52 (m, 2H), 7,40-7,60 (m, 1H)

Tabla 19

Compuesto N°	Forma	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
79	aceite	1,22 (t, 3H), 3,03 (d, 3H), 3,29-3,55 (m, 2H), 6,67-6,71 (m, 1H), 7,13-7,17 (m, 1H), 7,33-7,36 (m, 3H), 7,50-7,66 (m, 3H)
80	aceite	0,26 (s, 9H), 1,11-1,30 (m, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,25-3,56 (m, 2H), 6,41-6,53 (m, 2H), 7,45-7,61 (m, 1H),
81	aceite	1,17-1,30 (m, 3H), 1,33 (s, 9H), 2,99-3,09 (m, 3H), 3,29-3,60 (m, 2H), 6,83-6,91 (m, 1H), 7,36-7,56 (m, 2H),
82	aceite	1,18-1,33 (m, 3H), 2,98-3,11 (m, 3H), 3,29-3,62 (m, 2H), 6,91-7,00 (m, 1H), 7,30-7,61 (m, 7H),
83	aceite	0,26 (s, 9H), 1,19-1,30 (m, 3H), 3,00-3,07 (m, 3H), 3,28-3,59 (m, 2H), 6,86-6,91 (m, 1H), 7,40-7,57 (m, 2H),
84	aceite	1,23 (t, 3H), 2,37 (s, 3H), 3,05 (s, 3H), 3,23 (s, 1H), 3,29-3,61 (m, 2H), 6,71 (s, 1H), 7,35-7,60 (m, 2H)
85	aceite	1,22 (t, 3H), 1,31 (s, 9H), 2,32 (s, 3H), 3,03 (s ancho, 3H), 3,25-3,61 (m, 2H), 6,78 (s, 1H), 7,32-7,58 (m, 2H)
86	aceite	0,24 (s, 9H), 1,23 (t, 3H), 2,35 (s, 3H), 3,04 (s, 3H), 3,25-3,60 (m, 2H), 6,68 (s, 1H), 7,30-7,60 (m, 2H)
87	aceite	1,24 (t, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,06 (s, 3H), 3,28-3,64 (m, 2H), 6,74 (s, 1H), 7,28-7,63 (m, 7H)
88	aceite	0,16 (s, 9H), 1,22 (t, 3H), 1,73 (s, 2H), 2,32 (s, 3H), 3,03 (s, 3H), 3,25-3,63 (m, 2H), 6,67 (s, 1H), 7,33 (s, 1H), 7,35-7,59 (m, 1H)
89	aceite	0,67 (c, 6H), 1,05 (t, 9H), 1,23 (t, 3H), 2,36 (s, 3H), 3,04 (s, 3H), 3,25-3,65 (m, 2H), 6,69 (s, 1H), 7,33-7,59 (m, 2H)
90	aceite	1,22 (t, 3H), 2,19 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,27 (s, 1H), 3,41 (s ancho, 2H), 6,76 (s, 1H), 7,28 (s, 1H), 7,42 (s ancho, 1H)
91	aceite	1,19 (t, 3H), 1,33 (s, 9H), 2,17 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,75 (s, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,41 (s ancho, 1H)
92	aceite	1,22 (t, 3H), 2,22 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 3,41 (s ancho, 2H), 6,80 (s, 1H), 7,25-7,36 (m, 4H), 7,49 (s ancho, 1H), 7,51-7,55 (m, 2H)
93	aceite	0,25 (s, 9H), 1,21 (t, 3H), 1,58 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,41 (s ancho, 2H), 6,75 (s, 1H), 7,26 (s, 1H), 7,41 (s ancho, 1H)
94	aceite	0,17 (s, 9H), 1,20 (t, 3H), 1,74 (s, 2H), 2,17 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,39 (s ancho, 2H), 6,74 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 7,40 (s ancho, 1H)

5 Tabla 20

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
95	aceite	0,67 (c, 6H), 1,06 (t, 9H), 1,20 (t, 3H), 2,18 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,40 (s ancho, 2H), 6,75 (s, 1H), 7,25 (s, 1H), 7,45 (s ancho, 1H)
96	aceite	1,21 (t, 3H), 2,19 (s, 3H), 2,37 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,19 (s, 1H), 3,21-3,56 (m, 2H), 6,57 (s, 1H), 7,24 (s, 1H), 7,42 (s ancho, 1H),
97	aceite	1,05 (t, 3H), 1,93 (t, 3H), 1,60-1,65 (m, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,41 (t, 2H), 2,98 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,53 (s ancho, 1H)
98	aceite	1,91 (t, 3H), 1,32 (s, 9H), 2,18 (s, 3H), 2,32 (s, 3H), 2,97 (s, 3H), 3,30 (s ancho, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,13 (s, 1H), 7,39 (s ancho, 1H)

ES 2 689 956 T3

99	aceite	1,27 (t, 3H), 1,33-1,37 (m, 3H), 1,50-1,59 (m, 3H), 1,75-1,80 (m, 2H), 1,85-1,88 (m, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,61-2,65 (m, 1H), 2,99 (s, 3H), 3,53 (s ancho, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,40 (s ancho, 1H)
100	aceite	0,88 (t, 3H), 1,21 (t, 3H), 1,26-1,30 (m, 8H), 1,44-1,47 (m, 2H), 1,58 (t, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,42 (t, 2H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,41 (s ancho, 1H)
101	aceite	0,88 (t, 3H), 1,18 (t, 3H), 1,28-1,33 (m, 10H), 1,46 (t, 2H), 1,56-1,61 (m, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,43 (c, 2H), 2,97 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,14 (s, 1H), 7,40 (s ancho, 1H)
102	aceite	0,88 (t, 3H), 1,21 (t, 3H), 1,19-1,26 (m, 14H), 1,45 (t, 2H), 1,56-1,65 (m, 4H), 2,18 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,42 (t, 3H), 2,98 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,14 (s, 1H), 7,41 (s ancho, 1H)
103	aceite	0,88 (m, 4H), 1,19 (t, 3H), 1,17-1,29 (m, 25H), 1,45 (t, 2H), 1,51-1,65 (m, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 2,42 (t, 2H), 2,98 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,14 (s, 1H), 7,41 (s ancho, 1H)
104	aceite	1,20 (t, 3H), 1,96 (c, 2H), 2,20 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 2,50-2,64 (m, 4H), 2,99 (s, 3H), 3,33 (s ancho, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,14 (s, 1H), 7,42 (s ancho, 1H)
105	aceite	1,20 (t, 3H), 2,19 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,34 (s ancho, 2H), 3,42 (s, 3H), 4,36 (s, 2H), 6,57 (s, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,43 (s ancho, 1H)
106	aceite	1,19 (t, 3H), 2,19 (c, 3H), 2,37 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 3H), 3,87 (s, 2H), 6,57 (s, 1H), 7,23-7,26 (m, 2H), 7,32 (t, 2H), 7,42-7,44 (m, 3H)
107	aceite	1,19 (t, 3H), 2,18 (s, 3H), 2,27 (s, 3H), 2,73 (t, 2H), 2,93 (t, 2H), 2,99 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,54 (s, 1H), 7,13 (s, 1H), 7,19-7,32 (m, 5H), 7,40 (s ancho, 1H)
108	amorfa	1,19 (t, 3H), 2,15 (s, 3H), 2,32 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 1H), 4,70 (s, 2H), 6,53 (s, 1H), 7,16 (s, 1H), 7,40 (s ancho, 1H), 7,71-7,75 (m, 1H), 7,86-7,91 (m, 2H)

Tabla 21

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
109	sólida	1,18 (t, 3H), 2,15 (s, 3H), 2,24 (s, 3H), 2,87 (t, 2H), 2,98 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 3,96 (t, 2H), 6,50 (s, 1H), 7,06 (s, 1H), 7,38 (s ancho, 1H), 7,70-7,73 (m, 2H), 7,83-7,88 (m, 2H)
110	aceite	1,21 (t, 3H), 2,22 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,61 (d, 1H), 7,25-7,35 (m, 4H), 7,42-7,52 (m, 3H)
111	aceite	1,20 (t, 3H), 2,23 (s, 3H), 2,48 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,61 (s, 1H), 7,19-7,22 (m, 2H), 7,32 (s, 1H), 7,39-7,42 (m, 2H), 7,52-7,54 (m, 1H)
112	aceite	1,21 (t, 3H), 2,22 (s, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,61 (s, 1H), 7,22-7,27 (m, 3H), 7,34-7,39 (m, 3H)
113	sólida	1,20 (t, 3H), 2,22 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,60 (s, 1H), 7,27-7,30 (m, 3H), 7,38-7,43 (m, 3H)
114	aceite	1,20 (t, 3H), 2,22 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,60 (s, 1H), 7,12 (d, 2H), 7,27 (s, 1H), 7,38-7,43 (m, 3H)
115	aceite	0,93 (t, 3H), 1,19 (c, 3H), 1,63 (c, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,43 (s, 3H), 2,57 (t, 2H), 2,98 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,60 (s, 1H), 7,12 (d, 2H), 7,27 (s, 1H), 7,41 (d, 3H)
116	aceite	0,92 (t, 3H), 1,21 (t, 3H), 1,35 (c, 2H), 1,60 (c, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,43 (s, H), 2,60 (t, 2H), 2,99 (s, 3H), 3,33 (s ancho, 2H), 6,60 (s, 1H), 7,13 (d, 2H), 7,27 (s, 1H), 7,41 (d, 3H)
117	sólida	1,21 (t, 3H), 1,32 (s, 9H), 2,22 (s, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,33 (s ancho, 2H), 6,60 (s, 1H), 7,28 (s, 1H), 7,35 (d, 2H), 7,44 (d, 3H)
118	aceite	1,21 (t, 3H), 2,23 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 3,29 (s ancho, 2H), 6,61 (s, 1H), 7,30-7,35 (m, 2H), 7,45-7,53 (m, 2H), 7,63 (t, 2H)
119	aceite	1,21 (t, 3H), 2,24 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,06 (s, 3H), 3,33 (s ancho, 2H), 6,62 (s, 1H), 7,29 (s, 1H), 7,42-7,46 (m, 2H), 7,52 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,75 (s, 1H)
120	aceite	1,21 (t, 3H), 2,23 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 6,62 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,58 (s, 4H)
121	sólida	1,20 (t, 3H), 2,22 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,31 (s ancho, 2H), 3,81 (s, 3H), 6,60 (s, 1H), 6,86 (d, 2H), 7,25 (s, 1H), 7,42-7,46 (m, 3H)
122	aceite	0,93 (t, 3H), 1,19-1,28 (m, 3H), 1,37-1,44 (m, 14H), 1,78 (t, 2H), 2,04 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 3,96 (t, 2H), 6,60 (s, 1H), 6,85 (d, 2H), 7,26 (s, 1H), 7,41-7,44 (m, 3H)

Tabla 22

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
123	sólida	0,24 (s, 9H), 1,20 (t, 3H), 2,18 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,32-3,51 (m, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,45 (s ancho, 1H)
124	aceite	0,67 (c, 6H), 1,06 (t, 9H), 1,20 (t, 3H), 2,18 (s, 3H), 2,37 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,23 (s, 1H), 7,41 (s ancho, 1H)
125	aceite	1,13 (s, 21H), 1,20 (t, 3H), 2,04 (s, 3H), 2,19 (s, 3H), 2,38 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,34 (s ancho, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,23 (s, 1H), 7,40 (s ancho, 1H)
126	aceite	0,21 (s, 6H), 1,02 (t, 9H), 1,22 (t, 3H), 2,21 (s, 3H), 2,29 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 3,24 (s ancho, 2H), 6,58 (s, 1H), 7,25 (s, 1H), 7,42 (s ancho, 1H)
127	aceite	0,12 (s, 9H), 1,13 (t, 3H), 1,67 (s, 2H), 2,12 (s, 3H), 2,28 (s, 3H), 2,91 (s, 3H), 3,27 (s, 2H), 6,49 (s, 1H), 7,07 (s, 1H), 7,34 (s, 1H)
128	aceite	1,22 (t, 3H), 2,21 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,32 (s ancho, 2H), 6,60 (s, 1H), 7,17 (d, 1H), 7,25-7,28 (m, 2H), 7,44-7,45 (m, 2H)
129	aceite	1,21 (t, 3H), 1,29 (s, 9H), 3,02 (d, 3H), 3,33 (d, 2H), 6,85-6,92 (m, 2H), 7,73 (s, 1H)
130	aceite	1,21 (t, 3H), 3,01 (d, 3H), 3,26-3,57 (m, 2H), 7,01-7,05 (m, 2H), 7,31-7,33 (m, 3H), 7,47-7,50 (m, 2H), 7,63-7,76 (m, 1H)
131	aceite	0,24 (s, 9H), 1,24 (t, 3H), 3,02-3,07 (m, 3H), 3,30-3,60 (m, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,78 (s, 1H)
132	sólida	0,24 (s, 9H), 1,24 (d, 6H), 2,18 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 2,90 (s, 3H), 3,54-3,79 (m, 1H), 6,56 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,50 (s ancho, 1H)
133	aceite	0,95 (t, 3H), 1,33 (s ancho, 2H), 1,56 (s ancho, 3H), 2,26 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,21-3,46 (m, 2H), 6,70 (d, 1H), 7,26-7,33 (m, 5H), 7,43 (s, 1H), 7,49-7,51 (m, 2H)
134	aceite	0,24 (s, 9H), 0,96 (t, 3H), 1,30-1,42 (m, 2H), 1,54-1,70 (m, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,19-3,53 (m, 2H), 6,54 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,41 (s, 1H)
135	aceite	0,90 (s, 6H), 2,01-2,03 (m, 1H), 2,26 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 6,69 (d, 1H), 7,27-7,33 (m, 5H), 7,49 (s, 1H), 7,48-7,51 (m, 2H)
136	aceite	0,89 (t, 3H), 1,26 (s ancho, 6H), 1,59 (s ancho, 2H), 2,26 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,23-3,51 (m, 2H), 6,71 (d, 1H), 7,26-7,35 (m, 6H), 7,45 (s ancho, 1H), 7,49-7,52 (m, 2H)
137	aceite	1,09-1,16 (m, 1H), 1,27-1,67 (m, 4H), 1,52 (d, 1H), 1,81-1,87 (m, 4H), 2,23 (s, 3H), 2,96 (s, 3H), 3,12 (s ancho, 1H), 3,45 (s, 3H), 4,32 (s, 2H), 6,68 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,68-7,71 (m, 1H)

Tabla 23

5

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
138	aceite	1,09-1,13 (m, 1H), 1,27-1,54 (m, 4H), 1,68 (d, 1H), 1,81-1,87 (m, 4H), 2,27 (s, 3H), 2,96 (s, 3H), 3,14 (s ancho, 1H), 6,72 (d, 1H), 7,25-7,38 (m, 5H), 7,48-7,57 (m, 3H)
139	aceite	0,26 (s, 9H), 1,12-1,15 (m, 1H), 1,21-1,36 (m, 4H), 1,70 (d, 1H), 1,81-1,88 (m, 4H), 2,25 (s, 3H), 3,15 (s ancho, 1H), 6,68 (d, 1H), 7,23 (d, 1H), 7,29 (s, 1H), 7,57 (s ancho, 1H)
140	aceite	1,22 (t, 6H), 2,27 (s, 3H), 3,33-3,48 (m, 4H), 6,71 (d, 1H), 7,25-7,34 (m, 5H), 7,43 (s, 1H), 7,49-7,51 (m, 2H)
141	sólida	0,24 (s, 9H), 1,21 (t, 6H), 2,18 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 3,38 (ancho, 4H), 6,54 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,39 (s, 1H)
142	aceite	0,93 (t, 3H), 1,22 (t, 3H), 1,63 (s ancho, 2H), 2,26 (s, 3H), 3,19-3,48 (m, 4H), 6,70 (d, 1H), 7,24-7,33 (m, 5H), 7,42 (s, 1H), 7,49-7,51 (m, 2H)
143	aceite	0,95 (t, 3H), 1,21 (t, 3H), 1,36 (s ancho, 2H), 1,58 (s ancho, 2H), 2,26 (s, 3H), 3,21-3,47 (m, 4H), 6,69 (d, 1H), 7,24-7,34 (m, 5H), 7,42 (s ancho, 1H), 7,48-7,51 (m, 2H)
144	aceite	0,90 (t, 3H), 1,22 (t, 3H), 1,32 (s ancho, 6H), 1,59 (s ancho, 2H), 2,26 (s, 3H), 3,22-3,47 (m, 4H), 6,70 (d, 1H), 7,26-7,35 (m, 5H), 7,43 (s ancho, 1H), 7,49-7,52 (m, 2H)
145	aceite	1,55 (s, 6H), 1,60-1,80 (m, 6H), 2,19 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 3,44 (s ancho, 5H), 6,58 (s, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,38 (s, 1H)
146	aceite	1,58-1,71 (m, 6H), 2,26 (s, 3H), 3,48 (s ancho, 4H), 6,73 (d, 1H), 7,26-7,34 (m, 5H), 7,43 (s, 1H), 7,50 (d, 2H)
147	sólida	0,24 (s, 9H), 2,16 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 3,40-3,60 (m, 4H), 3,70-3,78 (m, 4H), 6,57 (s, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,41 (s, 1H)

ES 2 689 956 T3

148	sólida	0,23 (s, 9H), 1,57-1,62 (m, 4H), 1,65-1,70 (m, 2H), 2,17 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 3,45 (s ancho, 4H), 6,56 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,37 (s, 1H)
149	aceite	1,18-1,32 (m, 3H), 3,00-3,09 (m, 2H), 3,32 (s, 1H), 3,32-3,61 (m, 2H), 6,82-6,94 (m, 1H), 7,36-7,60 (m, 2H)
150	aceite	0,68 (c, 6H), 1,06 (t, 9H), 1,18-1,30 (m, 3H), 2,98-3,09 (m, 3H), 3,27-3,60 (m, 2H), 6,81-6,90 (m, 1H), 7,35-7,55 (m, 2H)
151	aceite	0,17 (s, 9H), 1,22-1,25 (m, 3H), 1,74 (s, 2H), 3,04 (s, 3H), 3,30-3,35 (m, 2H), 6,87 (s, 1H), 7,38 (s, 1H), 7,51 (s, 1H)
152	aceite	0,24 (s, 9H), 1,14-1,30 (m, 3H), 3,02 (s, 3H), 3,27-3,58 (m, 2H), 6,74-6,86 (m, 1H), 7,38-7,54 (m, 2H), 7,67 (s, 1H)

Tabla 24

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
153	aceite	0,24 (s, 9H), 1,87-2,00 (m, 4H), 2,19 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 3,46-3,58 (m, 4H), 6,56 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,64 (s, 1H)
154	aceite	1,21 (t, 3H), 2,18 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 3,21 (s, 1H), 3,43 (s ancho, 2H), 6,48 (d, 1H), 7,21 (d, 1H), 7,39 (s ancho, 1H)
155	aceite	1,21 (t, 3H), 1,32 (s, 9H), 2,17 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,21-3,62 (m, 2H), 6,46 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,29-7,56 (m, 1H)
156	aceite	1,22 (t, 3H), 2,21 (s, 3H), 3,02 (s, 3H), 3,24-3,62 (m, 2H), 6,52 (d, 1H), 7,21-7,58 (m, 7H)
157	aceite	0,16 (s, 9H), 1,21 (t, 3H), 1,73 (s, 2H), 2,17 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,21-3,61 (m, 2H), 6,46 (d, 1H), 7,10 (d, 1H), 7,30-7,51 (m, 1H)
158	aceite	0,24 (s, 9H), 1,21 (t, 3H), 2,17 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,44 (s ancho, 2H), 6,46 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 7,40 (s ancho, 1H)
159	aceite	0,67 (c, 6H), 1,04 (t, 9H), 1,20 (t, 3H), 2,17 (s, 3H), 3,00 (s, 3H), 3,41 (s ancho, 2H), 6,46 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 7,36 (s ancho, 1H)
160	aceite	1,20 (t, 3H), 1,62 (s, 6H), 2,19 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,28-3,54 (m, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,40 (s ancho, 1H)
161	aceite	0,22 (s, 9H), 1,20 (t, 3H), 1,58 (s, 6H), 2,20 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 3,20-3,66 (m, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,42 (s ancho, 1H)
162	sólida	0,25 (s, 9H), 1,37 (s, 3H), 2,38 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 2,59 (s ancho, 1,5H), 3,34 (s, 0,7H), 3,58-3,63 (m, 3,5H), 4,08-4,13 (m, 0,5H), 7,14 (s ancho, 1H), 7,29 (m, 1H), 7,58-7,68 (m, 1H), 12,71-12,80 (m, 1H)
163	sólida	0,19 (s, 6H), 1,00 (s, 9H), 1,39 (s ancho, 3H), 2,39 (s, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,34 (s, 1H), 3,56-4,21 (m, 4H), 7,13 (s ancho, 1H), 7,31 (s, 1H), 7,65 (ancho, 1H), 13,07 (ancho, 1H)
164	sólida	2,49 (s, 3H), 2,65 (s, 3H), 7,71 (s, 1H), 10,93 (s, 3H)
165	sólida	2,55 (s, 9H), 2,71 (s, 3H), 7,77 (s, 1H), 10,99 (s, 4H)
166	sólida	2,27 (s, 3H), 3,22 (s, 6H), 6,85 (s, 1H), 7,34-7,38 (m, 4H), 7,54-7,57 (m, 2H), 8,44 (s, 1H)
167	sólida	1,58-1,62 (m, 4H), 1,67-1,72 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 3,33-3,63 (s ancho, 4H), 6,83 (s, 1H), 7,20-7,26 (m, 2H), 7,36 (s, 1H), 7,39-7,43 (m, 2H), 7,57-7,59 (m, 1H)

- 5 Se utilizó DMSO-d₆ como disolvente para la preparación de las muestras de medición de los compuestos N° 164 y 165.

Tabla 25

Compuesto N°	Forma	RMN de ¹ H (CDCl ₃ /TMS, δ (ppm))
168	aceite	1,21-1,28 (m, 3H), 2,23 (s, 3H), 3,01 (s, 1H), 3,31-3,51 (s ancho, 2H), 6,82 (s, 1H), 7,20-7,26 (m, 2H), 7,37-7,50 (m, 3H), 7,57-7,58 (m, 1H)
169	aceite	2,23 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 6,81 (s, 1H), 7,20-7,25 (m, 2H), 7,40-7,44 (m, 3H), 7,56 (m, 1H)
170	sólida	0,26 (s, 9H), 1,35 (s, 3H), 2,22 (s, 3H), 2,31 (s, 6H), 3,31 (s, 0,7H), 3,49 (s, 2H), 3,60 (c, 1,5H), 3,92-3,94 (m, 0,5H), 7,01 (d, 3H), 7,21 (s, 1H), 7,58 (d, 1H), 11,8 (d, 1H): mezcla E/Z
171	sólida	1,39 (s, 13H), 1,40-1,46 (m, 4H), 1,61 (s, 4H), 2,47 (s, 4H), 3,36 (s, 1H), 3,60-3,68 (m, 5H), 4,19-4,23 (m, 1H), 7,31 (s, 1,5H), 7,51 (d, 0,5H), 7,60 (d, 1H), 13,3-13,4 (m, 1H)

172	sólida	0,17 (s, 6H), 0,99 (s, 9H), 1,24 (d, 6H), 2,18 (s, 3H), 2,37 (s, 3H), 2,90 (s ancho, 3H), 3,64 (ancho, 1H), 6,56 (s, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,50 (ancho, 1H): mezcla E/Z
173	sólida	0,83 (s, 3,SH), 1,15 (s, 3,5H), 1,55-1,78 (m, 15H), 1,83-1,90 (m, 1H), 1,92 (s, 5H), 1,95 (s, 1H), 2,24 (d, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,59 (t, 1H), 2,62 (d, 1H), 3,21 (d, 1H), 3,35 (s, 0,5H), 3,55 (s, 2,5H), 3,62-3,67 (m, 1,5H), 3,94-3,98 (m, 0,5H), 7,26-7,33 (m, 6H), 7,65 (s, 1H), 12,6 (s ancho, 1H): mezcla E/Z
174	sólida	1,40 (s, 9H), 1,42 (s, 6H), 1,71-1,75 (m, 5H), 1,89-1,94 (m, 4H), 1,96-1,98 (m, 2H), 2,01-2,07 (m, 10H), 2,91 (d, 2H), 3,35 (d, 3H), 3,61 (s, 2H), 3,97 (s, 1H), 4,35 (s ancho, 4H), 7,09 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,54 (d, 1H), 11,7 (s ancho, 1H): mezcla E/Z
175	sólida	0,38 (s, 9H), 0,88 (s, 3,H), 1,38 (s, 3H), 1,41 (s, 1H), 1,44 (t, 2,5H), 1,53 (s, 1H), 1,83-1,99 (m, 6H), 2,26-2,38 (m, 7H), 2,59-2,62 (m, 1H), 2,73 (d, 1H), 3,25 (d, 1H), 3,28 (d, 1H), 3,55-3,61 (m, 4H), 4,00-4,04 (m, 9,5H), 7,02 (s, 1H), 7,31 (s, 1H), 7,52 (d, 1H), 12,1 (d, 1H): mezcla E/Z
176	sólida	1,33 (s, 9H), 1,38 (t, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,38 (s, 1H), 3,58 (s, 2H), 3,65-4,12 (m, 2H), 7,12 (d, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,88-7,99 (m, 1H), 12,79-12,91 (m, 1H)
177	sólida	1,31-1,45 (m, 3H), 2,48 (s, 3H), 3,40 (s, 1H), 3,59 (s, 2H), 3,65-4,14 (m, 2H), 7,20-7,39 (m, 5H), 7,48-7,57 (m, 2H), 7,93-8,10 (m, 1H), 12,70-12,89 (m, 1H)
178	sólida	0,69 (c, 6H), 1,05 (t, 9H), 1,40 (s, 3H), 3,44 (s, 1H), 3,60 (s, 2H), 3,70-4,16 (m, 2H), 7,55 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 8,23 (s ancho, 1H), 12,96 (ancho, 1H)
179	sólida	0,25 (s, 9H), 1,60 (s ancho, 6H), 1,80-1,87 (s ancho, 7H), 2,38 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,60 (s ancho, 2H), 4,40 (s ancho, 2H), 7,02 (s ancho, 1H), 7,43 (s, 1H), 7,52 (s ancho, 1H), 13,27 (s ancho, 1H)
180	sólida	2,55 (s, 3H), 3,38 (s, 3H), 3,65 (s, 3H), 7,21-7,25 (m, 4H), 7,29-7,31 (m, 1H), 7,35-7,37 (m, 2H), 7,43-7,45 (m, 1H), 7,72-7,74 (m, 1H), 7,76 (d, 1H), 13,0 (d, 1H): mezcla E/Z

El procedimiento de preparación del fungicida agrícola y hortícola de la presente invención se describe en detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos de formulación típicos.

5 Ejemplo de formulación 1 (concentrado emulsionable)

Cada uno de los compuestos de la presente invención (10 partes) se disolvió en 45 partes de Solvesso 150 y 35 partes de N-metilpirrolidona, y se añadieron al mismo 10 partes de un emulsionante (denominación comercial: Sorpol 3005X, producido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.), operación seguida de agitación y mezclado, obteniéndose de esta forma un concentrado emulsionable al 10% de cada uno de los compuestos.

Ejemplo de formulación 2 (polvo humectable)

Cada uno de los compuestos de la presente invención (20 partes) se añadió a una mezcla de 2 partes de laurilsulfato de sodio, 4 partes de lignosulfonato de sodio, 20 partes de polvo de óxido de silicio que contiene agua sintético y 54 partes de arcilla, y se agitó y se mezcló por medio de un mezclador, obteniéndose de esta forma un polvo humectable al 20%.

Ejemplo de formulación 3 (gránulos)

Se añadieron dodecibencenosulfonato de sodio (2 partes), 10 partes de bentonita y 83 partes de arcilla a 5 partes de cada uno de los compuestos de la presente invención y se agitaron y se mezclaron de forma suficiente. Se añadió una cantidad adecuada de agua, se continuó con la agitación, se granuló con un granulador y se secó con aire forzado, obteniéndose de esta forma gránulos al 5%.

Ejemplo de formulación 4 (formulación en polvo)

Cada uno de los compuestos de la presente invención (1 parte) se disolvió en una cantidad adecuada de acetona, y se añadieron al mismo 5 partes de polvo de óxido de silicio que contenía agua sintético, 0,3 partes de PAP (fosfato de isopropilo ácido) y 93,7 partes de arcilla, operación seguida de agitación y mezclado mediante un mezclador para zumos y la eliminación de la acetona por evaporación, obteniéndose de esta forma una formulación en polvo al 1%.

Ejemplo de Formulación 5 (producto fluidizable)

Cada uno de los compuestos de la presente invención (20 partes) y 1,5 partes de trioleato de sorbitán se mezclaron con 28,5 partes de una solución acuosa que contenía 2 partes de poli(alcohol vinílico) y se pulverizó con un triturador de arena (tamaño de partícula: 3 micrómetros o inferior). A continuación, se añadieron al mismo 40 partes de una solución acuosa que contenía 0,05 partes de goma xantana y 0,1 partes de silicato de

magnesio, y se añadieron posteriormente 10 partes de propilenglicol, operación seguida de agitación y mezclado, obteniéndose de esta forma una suspensión en agua al 20%.

5 A continuación se demuestra la disponibilidad de los compuestos de la presente invención como principios activos de fungicidas mediante ejemplos de ensayo.

Ejemplo de ensayo 1 (Ensayo del efecto de prevención sobre el mildiú pulverulento en pepinos)

10 Una solución acuosa de Sorpol 355 (producido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) (100 ppm) se añadió a una solución en acetona del compuesto de la presente invención para preparar un solución de ensayo (contenido del compuesto de la presente invención: 500 ppm) La solución de ensayo (4 ml) se pulverizó a plantones de pepino en un estadio de la hoja de 1,2 (tipo: Suzunari Suyo) plantados en una maceta de 7,5 cm de diámetro utilizando una pistola pulverizadora. Después de un secado al aire, se inoculó a los plantones mediante pulverización una suspensión de esporas de mildiú pulverulento (*Sphaerotheca cucurbitae*). Aproximadamente diez días después, se examinó el grado de desarrollo de la enfermedad y se calculó el valor de prevención mediante la fórmula siguiente:

$$\text{Valor de prevención} = (1 - (\text{proporción de superficie enferma en la mancha tratada}) / (\text{proporción de superficie enferma en la mancha no tratada})) \times 100$$

20 Los resultados del ensayo sobre los compuestos de la presente invención representados por los compuestos de número 1, 2, 3, 4, 5, 13, 17, 25, 33, 34, 36, 37, 38, 42, 45, 46, 47, 49, 51, 52, 54, 56, 57, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 74, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130, 132, 133, 134, 135, 136, 139, 140, 141, 142, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 178, 179 y 180 mostrados en las tablas 5 a 13 anteriores mostraron que todos los compuestos tenían un valor de prevención del 50% o superior.

30 Ejemplo de ensayo 2 (Ensayo del efecto de prevención sobre el moho gris en pepinos)

Una solución acuosa de Sorpol 355 (producido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) (100 ppm) se añadió a una solución en acetona del compuesto de la presente invención para preparar una solución de ensayo (contenido del compuesto de la presente invención: 500 ppm) La solución de ensayo (4 ml) se pulverizó a plantones de un estadio de hoja de 1,2 (tipo: Suzunari Suyo) plantados en una maceta de 7,5 cm de diámetro utilizando una pistola pulverizadora. Después del secado al aire, el cotiledón de los plantones de pepino se cortó y se dispuso en una caja de plástico revestida con papel de cocina húmedo. Subsiguientemente, se añadieron gota a gota 50 µl de una suspensión de esporas de moho gris (*Botrytis cinerea*; 1×10^6 esporas/ml) al centro del cotiledón cortado, y se dispuso sobre el mismo un disco de papel de 8 mm de diámetro. Después, se añadieron gota a gota 50 µl de medio líquido de levadura-glucosa, y el resultante de la operación se dejó en reposo en una cámara termostática ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, 24 D, estado húmedo). Cuatro días después de la inoculación, se midió el diámetro de la lesión necrótica (mm) y se calculó el valor de prevención mediante la fórmula siguiente:

$$\text{Lesión de prevención} = (1 - (\text{diámetro de la lesión necrótica promedio en la mancha tratada}) / (\text{diámetro de la lesión necrótica promedio en la mancha no tratada})) \times 100$$

Los resultados del ensayo sobre los compuestos de la presente invención representados por los compuestos de número 2, 108, 110, 112, 114 y 117 mostrados en las tablas 5 a 10 anteriores mostraron que todos los compuestos tenían un valor de prevención del 50% o superior.

50 Ejemplo de ensayo 3 (Ensayo del efecto de prevención sobre añublo del arroz)

Una solución acuosa de Sorpol 355 (producido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) (100 ppm) se añadió a una solución en acetona del compuesto de la presente invención para preparar una solución de ensayo (contenido del compuesto de la presente invención: 500 ppm) La solución de ensayo (4 ml) se pulverizó a plantones de arroz en un estadio de hoja de 2 (tipo: Koshihikari) plantados en una maceta de 7,5 cm de diámetro utilizando una pistola pulverizadora. Después de un secado al aire, se inoculó a los plantones por pulverización una suspensión de esporas de añublo del arroz (*Pyricularia oryzae*; 4×10^5 esporas/ml). Los plantones se dispusieron en una cámara de humedad elevada a temperatura constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$, 24 D, estado húmedo) durante 24 horas, y después se dejaron en reposo a 24°C y a una humedad del 70% o superior bajo iluminación de fluorescencia. Siete días después de la inoculación, se examinó el grado de desarrollo de la enfermedad y se calculó el valor de prevención mediante la fórmula siguiente:

$$\text{Valor de prevención} = (1 - (\text{proporción de superficie enferma en la mancha tratada}) / (\text{proporción de superficie enferma en la mancha no tratada})) \times 100$$

Los resultados del ensayo sobre los compuestos de la presente invención representados por los compuestos de número 110 y 126 mostrados en las tablas 10 a 11 anteriores mostraron que todos los compuestos tenían un valor de prevención del 50% o superior.

5 Ejemplo de ensayo 4 (Ensayo del efecto de prevención sobre tizón tardío del tomate)

Una solución acuosa de Sorpol 355 (producido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) (100 ppm) se añadió a una solución en acetona del compuesto de la presente invención para preparar una solución de ensayo (contenido del compuesto de la presente invención: 500 ppm) La solución de ensayo (4 ml) se pulverizó a plántones de tomate de un estadio de hoja de 4,5 (tipo: Minicarol) plantados en una maceta de 7,5 cm de diámetro utilizando una pistola pulverizadora. Después de un secado al aire, se inoculó a los plántones por pulverización una suspensión de esporas de tizón tardío del tomate (*Phytophthora infestans*; 2×10^5 esporas/ml). Los plántones se dispusieron en una cámara de humedad elevada a temperatura constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$, 24 D, estado húmedo) durante 24 horas, y después se dejaron en reposo en una cámara termostática a 20°C y a una humedad del 70% o superior. Cinco días después de la inoculación, se examinó el grado de desarrollo de la enfermedad y se calculó el valor de prevención mediante la fórmula siguiente:

$$\text{Valor de prevención} = (1 - (\text{proporción de superficie enferma en la mancha tratada}) / (\text{proporción de superficie enferma en la mancha no tratada})) \times 100$$

Los resultados del ensayo sobre los compuestos de la presente invención representados por los compuestos de número 13, 34, 36, 39, 64, 72, 78, 80, 104, 106, 107, 121, 124, 128, 146 y 152 mostrados en las tablas 5, 6, 8, 10, 11 y 12 anteriores mostraron que todos los compuestos tenían un valor de prevención del 50% o superior.

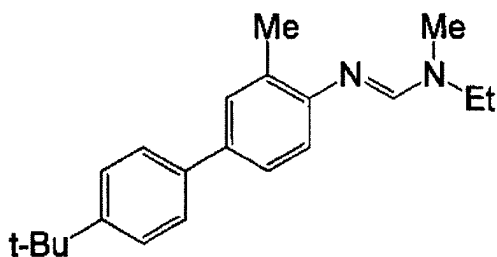
25 Ejemplo de ensayo 5 (Ensayo del efecto de prevención sobre el mildiú pulverulento en trigo)

Una solución acuosa de Sorpol 355 (producido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) (100 ppm) se añadió a una solución en acetona del compuesto de la presente invención para preparar una solución de ensayo (contenido del compuesto de la presente invención: 500 ppm) La solución de ensayo (4 ml) se pulverizó a plántones de trigo en un estadio de hoja de 2 (tipo: Shirasagi-komug) plantados en una maceta de 7,5 cm de diámetro utilizando una pistola pulverizadora. Después del secado al aire, se inocularon a los plántones conidiosporas del mildiú pulverulento del trigo (*Erysiphe graminis*). Los plántones se dejaron en reposo en una cámara termostática (18°C , 12 horas, iluminación con lámpara fluorescente). Siete días después de la inoculación, se examinó el grado de desarrollo de la enfermedad y se calculó el valor de prevención mediante la fórmula siguiente:

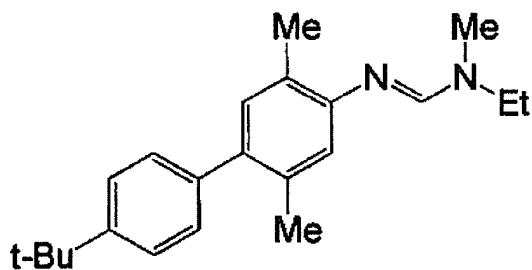
$$\text{Valor de prevención} = (1 - (\text{proporción de superficie enferma en la mancha tratada}) / (\text{proporción de superficie enferma en la mancha no tratada})) \times 100$$

Los resultados del ensayo sobre los compuestos de la presente invención representados por los compuestos de número 1, 2, 4, 5, 13, 17, 33, 37, 38, 42, 45, 46, 47, 49, 51, 52, 54, 56, 57, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 67, 69, 70, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 106, 107, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130, 132, 133, 134, 135, 136, 139, 140, 141, 142, 144, 145, 147, 148, 149, 150, 153, 158, 159, 160, 161, 162, 163 y 168 mostrados en las tablas 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 anteriores mostraron que todos los compuestos tenían un valor de prevención del 50% o superior.

Cuando se realizó el mismo ensayo que en el Ejemplo de ensayo 5 sobre el compuesto de número 129 (Compuesto de referencia A) y el compuesto de número 8 (Compuesto de referencia B) mostrados en la tabla 1 del documento de patente 11, ambos compuestos mostraron un valor de prevención del 50% o superior.



(Compuesto de referencia A)



(Compuesto de referencia B)

Además se realizó el mismo ensayo sobre el compuesto de la presente invención representado por el compuesto de número 123 (Compuesto 123) y los compuestos de referencia A y B después de que la concentración de sus soluciones de ensayo se ajustaran a un nivel bajo.

La tabla 26 muestra los resultados.

Tabla 26

Concentración de tratamiento	Valor de prevención			
	100 ppm	40 ppm	20 ppm	10 ppm
Compuesto 123	100	100	100	100
Compuesto de referencia A	100	70	20	10
Compuesto de referencia B	95	70	70	40

La tabla 26 demuestra que el compuesto de la presente invención (Compuesto 123) mostraba un rendimiento de control excelente incluso a una concentración reducida, mientras que el rendimiento de control de los Compuestos de referencia A y B se redujo al reducirse la concentración.

Ejemplo de ensayo 6 (Ensayo de inhibición del crecimiento de micelio de la roña del trigo)

Se cultivaron cepas de roña del trigo (*Microdochium nivale*) en un medio plano de agar de dextrosa de patata (PDA) a 25°C. El medio PDA se disolvió en un autoclave (110°C, 3 minutos), se dispensó en tubos de ensayo en cantidades de 15 ml y se sometió a esterilización a alta presión en un autoclave (120°C, 15 minutos). El tubo de ensayo que contenía el medio se enfrió a 50°C, y se añadió el compuesto de la presente invención de forma que se obtuviera una concentración final de 10 ppm. La mezcla resultante se vertió en una placa de Petri (una placa de Nissui P llana). Después de la solidificación del medio, se implantó un disco micelial de 5 mm de diámetro desde la punta de flora bacteriana cultivada en la placa de Petri mencionada anteriormente, y se cultivó a 25°C durante 2 a 3 días. A continuación, se midió la longitud de crecimiento del micelio y se calculó la tasa de inhibición en comparación con la muestra no tratada.

Los resultados del ensayo sobre los compuestos de la presente invención representados por los compuestos de número 2, 3, 4, 12, 25, 29, 34, 41, 42, 47, 52, 54, 55, 59, 66, 67, 68, 69, 70, 76, 86, 91, 93, 94, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 123, 124, 126, 127, 128, 132, 134, 141, 145, 147, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 162, 163, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177 y 179 mostrados en las tablas 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 anteriores mostraron que todos los compuestos tenían una tasa de inhibición del 100%.

Ejemplo de ensayo 7 (Ensayo del efecto sobre mildiú pulverulento en pepinos (propiedades de vaporización))

Una pieza cuadrada de 10 mm de papel de aluminio se unió con una cinta de doble cara a la primera hoja de pepino plantado en una maceta de 7,5 cm de diámetro. Después, una solución acuosa de Sorpol 355 (producido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) se añadió a una solución en acetona del compuesto de la presente invención para preparar una solución de ensayo de 100 ppm (contenido del compuesto de la presente invención: 100 ppm) La solución del fármaco se añadió gota a gota en cantidades de 50 μ usando una micropipeta. Después del secado al aire de la solución de fármaco, se inoculó a la hoja mediante pulverización una suspensión de esporas de mildiú pulverulento (*Sphaerotheca cucurbitae*). Siete días después de la inoculación, se midió el diámetro del círculo de inhibición del desarrollo de la enfermedad sobre la primera hoja de pepino. El aspecto de lesiones necróticas en la hoja se examinó en comparación con la mancha sin tratar. Se juzgó que había un efecto de vaporización si se formó un círculo de inhibición con un diámetro de 2 cm o más alrededor del papel de aluminio.

Los compuestos de ensayo fueron los representados por los compuestos de número 69, 85, 91, 93, 98, 123, 124,

126, 127, 147, 158, 161, 162, 163, 170, 171, 172, 174, 175 y 176 mostrados en las tablas 8 a 13 anteriores y los compuestos de referencia A y B.

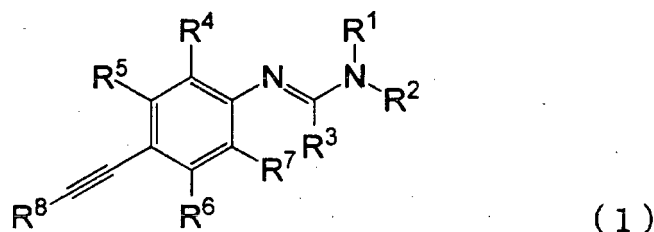
Tabla 27

5

Compuesto de ensayo	Diámetro del círculo de inhibición del desarrollo de la enfermedad (cm)
Compuesto 69	2,75
Compuesto 85	6,0
Compuesto 91	6,0
Compuesto 93	6,0
Compuesto 98	9,5
Compuesto 123	9,5
Compuesto 124	3,75
Compuesto 126	6,5
Compuesto 127	2,0
Compuesto 147	2,5
Compuesto 158	3,75
Compuesto 161	6,0
Compuesto 162	8,0
Compuesto 163	8,0
Compuesto 170	9,5
Compuesto 171	7,0
Compuesto 172	7,0
Compuesto 174	7,0
Compuesto 175	7,0
Compuesto 176	7,0
Compuesto de referencia A	0
Compuesto de referencia B	0

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de etinilfenilamidina o sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



5

en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí para formar alquileno C₁₋₇;

10 R³ es hidrógeno o alquiltio C₁₋₄;

R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄; y

15 R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o

20 -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es un número entero 0 o 1.

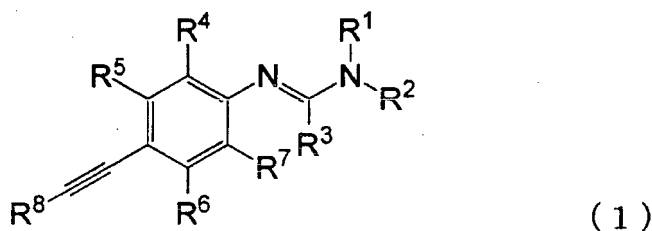
25 2. Compuesto de etinilfenilamidina o sal del mismo según la reivindicación 1, en el/la que el compuesto de etinilfenilamidina está representado por la fórmula (1) en la que R³ es hidrógeno.

30 3. Compuesto de etinilfenilamidina o sal del mismo según la reivindicación 1 o 2, en el/la que el compuesto de etinilfenilamidina está representado por la fórmula (1) en la que R¹ y R² son cada uno alquilo C₁₋₁₂.

35 4. Compuesto de etinilfenilamidina o sal del mismo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el/la que el compuesto de etinilfenilamidina está representada por la fórmula (1) en la que R⁴ o R⁷ es halógeno o alquilo C₁₋₄.

40 5. Compuesto de etinilfenilamidina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto de etinilfenilamidina está representado por la fórmula (1) en la que R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano y fenilo; cicloalquilo C₃₋₈; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico; o (CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰, R¹¹ y n son como se definen en la reivindicación 1.

6. Procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



45

en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí para formar un alquileno C₁₋₇;

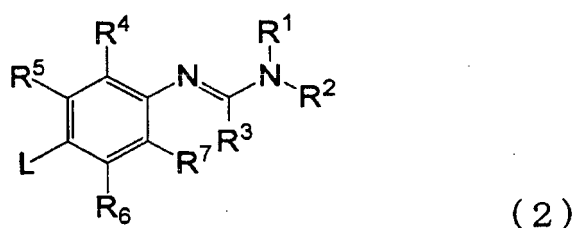
R³ es hidrógeno o alquiltio C₁₋₄;

R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄; y

5 R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o
 10 -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹) en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es un número entero 0 o 1;

comprendiendo el procedimiento:

15 hacer reaccionar un compuesto de fenilamidina representado por la fórmula (2):

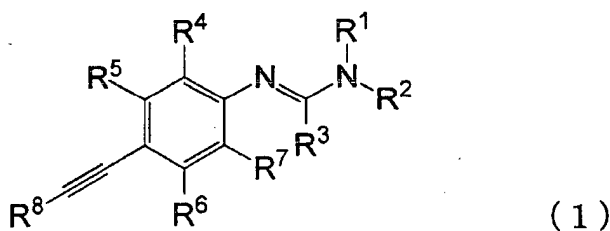


20 en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son como se han definido anteriormente y L es un grupo saliente, con un compuesto de acetileno representado por la fórmula (3):



25 en la que R⁸ es como se ha definido anteriormente, en presencia de un catalizador de paladio y una base.

7. Procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



30 en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí para formar alquileno C₁₋₇;

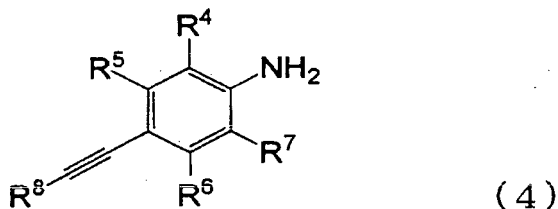
35 R³ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄;

R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄; y

40 R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o
 45 -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹) en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es un número entero 0 o 1;

comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4):



5

en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son como se han definido anteriormente, con un compuesto de ortoéster representado por la fórmula (5):



10

en la que R³ es como se ha definido anteriormente, y B¹ y B² son cada uno alquilo C₁₋₄ o cicloalquilo C₃₋₈, en presencia de un ácido; y

15

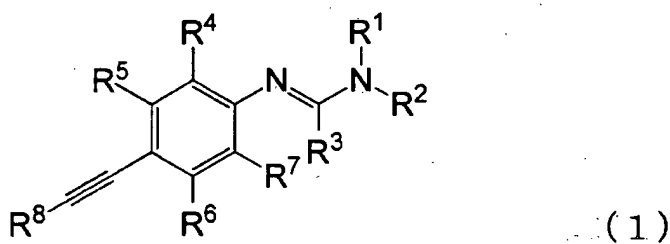
hacer reaccionar el compuesto producido con un compuesto de amina representado por la fórmula (6):



20

en la que R¹ y R² son como se han definido anteriormente.

8. Procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



25

en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí para formar un alquileno C₁₋₇;

30

R³ es hidrógeno o alquiltio C₁₋₄;

R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄; y

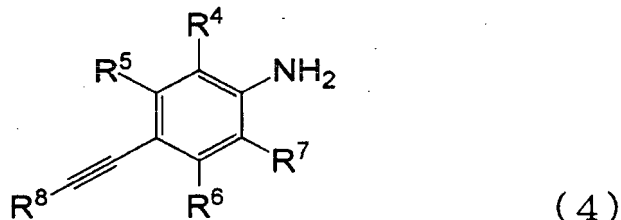
35

R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹), en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es un número entero 0 o 1;

40

comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4):

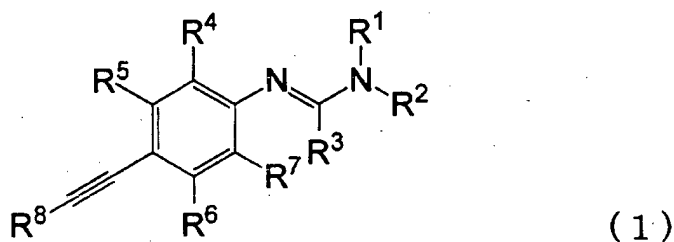


en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son como se han definido anteriormente, con un compuesto de amida representado por la fórmula (7):



en la que R¹, R² y R³ son como se han definido anteriormente, en presencia de un agente de halogenación.

9. Procedimiento para producir un compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo, estando representado el compuesto por la fórmula (1):



en la que R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, o R¹ y R² pueden estar unidos entre sí para formar un alqueno C₁₋₇;

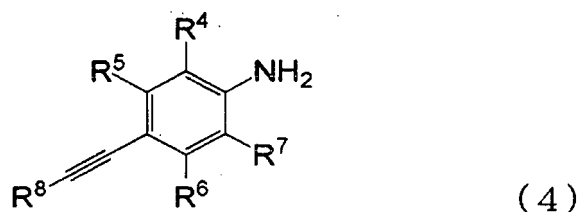
R³ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄;

R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄;

R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, hidroxilo, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₈; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹) en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es un número entero 0 o 1;

comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar un compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4):



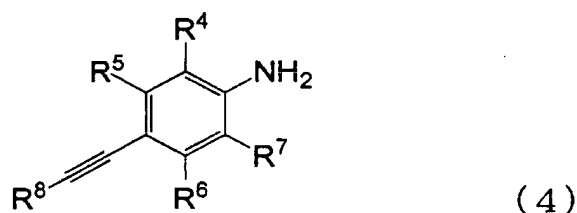
5 en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son como se han definido anteriormente, con un compuesto de aminoacetal representado por la fórmula (8):



en la que R¹, R², R³, B¹ y B² son como se han definido anteriormente, en presencia de un ácido.

10 10. Fungicida agrícola y hortícola que comprende el compuesto de etinilfenilamidina o una sal del mismo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un principio activo.

11. Compuesto de etinilanilina representado por la fórmula (4):



15 en la que R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o haloalcoxi C₁₋₄ y en la que R⁸ y R⁷ son cada uno halógeno o alquilo C₁₋₄; y

20 R⁸ es hidrógeno; alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido en el grupo alquilo con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en alcoxi C₁₋₄, ciano, fenilo, fenoxi y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; cicloalquilo C₃₋₆; haloalquilo C₁₋₄; fenilo opcionalmente sustituido en el anillo de fenilo con uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y fenoxi; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido en el anillo heterocíclico con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de entre el grupo que
 25 consiste en halógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ y grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos; o -(CH₂)_n-Si(R⁹)(R¹⁰)(R¹¹) en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno alquilo C₁₋₆, y n es un número entero 0 o 1.