

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 727**

51 Int. Cl.:

C07D 213/74 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2015 PCT/EP2015/057088**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15155075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2015 E 15715205 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3129355**

54 Título: **Derivados de N'-[2.metil-6-[2-alcoxi-etoxi]-3-piridil]-N-alquil-formamidina fungicidas para uso en agricultura**

30 Prioridad:

11.04.2014 EP 14164464

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

07.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFFMAN, THOMAS JAMES;
SULZER-MOSSE, SARAH;
NEBEL, KURT y
CEDERBAUM, FREDRIK EMIL MALCOLM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 711 727 T3

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

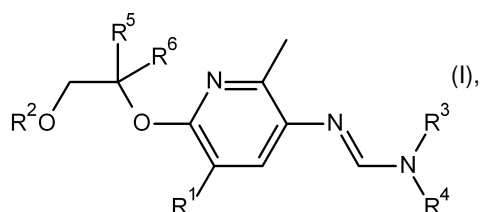
DESCRIPCIÓN

Derivados de N'-[2-metil-6-[2-alcoxi-etoxi]-3-piridil]-N-alkuil-formamidina fungicidas para uso en agricultura

La presente invención se refiere a microbicidas novedosos, en particular compuestos fungicidas de piridilamidina. Adicionalmente se refiere a intermediarios utilizados en la preparación de estos compuestos, a composiciones que comprenden estos compuestos y a su uso en agricultura u horticultura para controlar o prevenir la infestación de plantas por parte de microorganismos fitopatógenos, preferiblemente hongos.

En la literatura se han propuesto ciertos derivados de piridilamidinas como ingredientes activos microbicidas en pesticidas. Por ejemplo, los documentos WO 00/46184, WO2008/101682, WO 2012/146125 y WO 03/093224 divulgan piridilamidinas que son útiles como fungicidas. Sin embargo, las propiedades biológicas de estos compuestos conocidos no son completamente satisfactorias para controlar o prevenir la infestación de plantas por parte de microorganismos fitopatógenos, que es la causa por la cual es necesario proporcionar otros compuestos que tengan propiedades microbicidas.

La presente invención se refiere a compuestos de fórmula (I)



en donde

R¹ representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH₂, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, NH(alquilo C₁-C₄), N(alquilo C₁-C₄)₂, CO(alquilo C₁-C₄), CO₂(alquilo C₁-C₄), CO₂H, CONH(alquilo C₁-C₄), CON(alquilo C₁-C₄)₂, SO₂NH(alquilo C₁-C₄), SO₂N(alquilo C₁-C₄)₂, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-alcoxi C₁-C₄ o alquinilo C₂-C₄; R² representa alquilo C₃-C₆, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, R⁷ o -alquilo C₁-C₂-R⁷, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ y haloalcoxi C₁-C₄;

R³ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆; o

R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 3 a 6 miembros;

R⁵ representa H, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;

R⁶ representa alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄;

R⁷ representa un sistema de anillos monocíclico o bicíclico fusionado de tres a diez miembros que puede ser aromático, parcialmente saturado o totalmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos que se seleccionan del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, siendo posible para el sistema de anillos de tres a diez miembros en sí mismo ser sustituido opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ y haloalcoxi C₁-C₄;

y tautómeros/isómeros/enantiómeros/sales y N-óxidos de estos compuestos.

Los sustituyentes en un átomo de nitrógeno son siempre diferentes de halógeno. Un sustituyente hidroxilo, mercapto o amino no ha de colocarse sobre un α-carbono con respecto a un heteroátomo de un fragmento de núcleo.

El halógeno, ya sea como un sustituyente solo o en combinación con otro sustituyente (por ejemplo haloalquilo) es generalmente flúor, cloro, bromo o yodo y comúnmente flúor, cloro o bromo.

Cada resto alquilo (incluyendo el resto alquilo de alcoxi, alquiltio, etc.) es una cadena recta o ramificada y, dependiendo del número de átomos de carbono que contiene, es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *iso*-propilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, *neo*-pentilo, *n*-heptilo o 1,3-dimetilbutilo y comúnmente metilo o etilo.

Los grupos alquenilo y alquinilo pueden ser mono o di-saturados y ejemplos de los mismos derivan de los grupos alquilo mencionados anteriormente.

El grupo alquenilo es una cadena insaturada recta o ramificada que tiene un enlace carbono-carbono doble y, dependiendo del número de átomos de carbono que contiene, es, por ejemplo etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metil-etenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-

propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo y comúnmente 2-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-butenilo, 2-metil-2-propenilo.

El grupo alquinilo es una cadena insaturada recta o ramificada que tiene un enlace carbono-carbono triple y, dependiendo del número de átomos de carbono que contiene, es, por ejemplo etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propinilo, 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo, 3-metil-1-butinilo, 1-metil-2-butinilo, 1-metil-3-butinilo, 2-metil-3-butinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 1-etil-2-propinilo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo, 3-metil-1-pentinilo, 4-metil-1-pentinilo, 1-metil-2-pentinilo, 4-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 2-metil-3-pentinilo, 1-metil-4-pentinilo, 2-metil-4-pentinilo, 3-metil-4-pentinilo, 3,3,-dimetil-1-butinilo, 1-etil-2-butinilo, 1,1-dimetil-2-butinilo, 1-etil-3-butinilo, 2-etil-3-butinilo, 1,1-dimetil-3-butinilo, 2,2-dimetil-3-butinilo, 1,2-dimetil-3-butinilo.

Restos haloalquilo son restos alquilo que se sustituyen por uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo, monofluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, monoclorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2-fluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, 1-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo y típicamente tricloro-metilo, difluoroclorometilo, difluorometilo, trifluorometilo y diclorofluorometilo.

Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, *iso*-propoxi, *n*-butoxi, *iso*-butoxi, *sec*-butoxi y *terc*-butoxi y comúnmente metoxi o etoxi.

Haloalcoxi es, por ejemplo, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2,2-difluoroetoxi y 2,2,2-tricloroetoxi y comúnmente difluorometoxi, 2-cloroetoxi y trifluorometoxi.

Alquiltio es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, *iso*-propiltio, *n*-butiltio, *iso*-butiltio, *sec*-butiltio o *terc*-butiltio y comúnmente metiltio o etiltio.

Alquilsulfonilo es, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, *iso*-propilsulfonilo, *n*-butilsulfonilo, *iso*-butilsulfonilo, *sec*-butilsulfonilo o *terc*-butilsulfonilo y comúnmente metilsulfonilo o etilsulfonilo.

Alquilsulfínilo es, por ejemplo, metilsulfínilo, etilsulfínilo, propilsulfínilo, *iso*-propilsulfínilo, *n*-butilsulfínilo, *iso*-butilsulfínilo, *sec*-butilsulfínilo o *terc*-butilsulfínilo y comúnmente metilsulfínilo o etilsulfínilo.

Cicloalquilo puede ser saturado o parcialmente insaturado, preferiblemente totalmente saturado y es, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

Alcoxialquilo es, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, *n*-propoximetilo, *n*-propoxietilo, *iso*-propoximetil o *iso*-propoxietilo.

Arilo incluye fenilo, naftilo, antracilo, fluorenilo e indanilo, pero es comúnmente fenilo.

Carbociclo incluye grupos cicloalquilo y grupos arilo.

Heterocicloalquilo es un anillo no aromático que puede ser saturado o parcialmente insaturado, preferiblemente totalmente saturado, que contiene átomos de carbono como miembros en el anillo y al menos un heteroátomo que se selecciona de O, S y N como miembros en el anillo. Ejemplos incluyen oxiranilo, oxetanilo, tetrahidrofurano, tetrahidropiranilo, 1,3-dioxolanilo, 1,4-dioxanilo, aziridinilo, azetidínilo, pirrolidinilo, piperidinilo, oxazinanilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, imidazolidínilo, pirazolidínilo y piperazinilo, preferiblemente morfolinilo, pirrolidinilo, piperidinilo y piperazinilo, más preferiblemente morfolinilo y pirrolidinilo.

Heteroarilo es, por ejemplo, un radical hidrocarburo aromático monocíclico o bicíclico monovalente. Ejemplos de grupos monocíclicos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidínilo, pirazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, tetrazolilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo y tiadiazolilo. Ejemplos de grupos bicíclicos incluyen quinolinilo, cinnolinilo, quinoxalinilo, benzimidazolilo, benzotiofenilo y benzotiadiazolilo. Se prefieren grupos heteroarilo monocíclicos, preferiblemente piridilo, pirrolilo, imidazolilo y triazolilo, por ejemplo siendo 1,2,4 triazolilo, piridilo e imidazolilo los más preferidos.

Los términos "heterociclo" y "anillo heterocíclico" se utilizan indistintamente y se definen para incluir grupos heterocicloalquilo y heteroarilo. Cualquier referencia en la presente a un heterociclo o anillo heterocíclico preferiblemente se refiere a los ejemplos específicos que se proporcionan bajo la definición de heteroarilo y heterocicloalquilo anterior y son preferiblemente morfolinilo, pirrolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, piridilo, pirrolilo, imidazolilo y triazolilo, por ejemplo 1,2,4 triazolilo, más preferiblemente morfolinilo, pirrolidinilo, piridilo e imidazolilo.

Ningún heterociclo contiene átomos de oxígeno adyacentes, átomos de azufre adyacentes o átomos de oxígeno y azufre adyacentes.

5 Cuando se indica que un resto es (opcionalmente) sustituido, por ejemplo, alquilo, esto incluye aquellos restos en donde son parte de un grupo más grande, por ejemplo el alquilo en el grupo alquiltio. Lo mismo se aplica, por ejemplo, al resto de fenilo en feniltio, etc. Cuando se indica que un resto es opcionalmente sustituido por uno o más de otros grupos, preferiblemente hay uno a cinco sustituyentes adicionales, más preferiblemente uno a tres sustituyentes opcionales. Cuando un resto está sustituido por un grupo cíclico, por ejemplo arilo, heteroarilo, cicloalquilo, preferiblemente no hay más de dos de dichos sustituyentes, más preferiblemente no más de uno de dichos sustituyentes.

10 La lista a continuación proporciona definiciones, que incluyen definiciones preferidas, para los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 con referencia a los compuestos de fórmula I. Para cualquiera de estos sustituyentes, cualquiera de las definiciones que se proporcionan a continuación puede combinarse con cualquier definición de cualquier otro sustituyente que se proporciona a continuación o en otra parte en el presente documento.

15 R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH_2 , alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , NH(alquilo C_1-C_4), N(alquilo C_1-C_4)₂, CO(alquilo C_1-C_4), CO₂(alquilo C_1-C_4), CO₂H, CONH(alquilo C_1-C_4), CON(alquilo C_1-C_4)₂, SO₂NH(alquilo C_1-C_4), SO₂N(alquilo C_1-C_4)₂, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , alquil C_1-C_4 -alcoxi C_1-C_4 o alquinilo C_2-C_4 .

20 Preferiblemente, R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH_2 , alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , NH(alquilo C_1-C_4), N(alquilo C_1-C_4)₂, CO(alquilo C_1-C_4), CO₂(alquilo C_1-C_4), CO₂H, CONH(alquilo C_1-C_4), CON(alquilo C_1-C_4)₂, SO₂NH(alquilo C_1-C_4), SO₂N(alquilo C_1-C_4)₂, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o alquinilo C_2-C_4 .

Más preferiblemente, R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH_2 , metilo, etilo, ciclopropilo, NH(alquilo C_1-C_2), N(alquilo C_1-C_2)₂, CO(alquilo C_1-C_2), CO₂(alquilo C_1-C_2), CO₂H, CONH(alquilo C_1-C_2), CON(alquilo C_1-C_2)₂, SO₂NH(alquilo C_1-C_2), SO₂N(alquilo C_1-C_2)₂, fluoroalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_2 o alquinilo C_2-C_4 .

Aun más preferiblemente, R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH_2 , metilo, etilo, ciclopropilo, NHMe, NMe₂, COMe, CO₂Me, CO₂H, CONHMe, CONMe₂, SO₂NHMe, SO₂NMe₂, CHF₂, CF₃, OMe, OCHF₂ o acetileno.

25 Aun más preferiblemente, R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, metilo, etilo, ciclopropilo, CHF₂, CF₃, OMe u OCHF₂.

Más preferiblemente, R^1 representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano.

30 R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alqueno C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , R^7 o -alquilo $C_1-C_2-R^7$, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 .

Preferiblemente, R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alqueno C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalqueno C_3-C_5 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquilo C_3-C_6 , -alquil C_1-C_2 -cicloalqueno C_3-C_6 , cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1-C_2 , haloalquilo C_1-C_2 y haloalcoxi C_1-C_2 .

35 Más preferiblemente, R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alqueno C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalqueno C_3-C_5 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquilo C_3-C_6 , -alquil C_1-C_2 -cicloalqueno C_3-C_6 que puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro, alquilo C_1-C_2 , fluoroalquilo C_1-C_2 y fluoroalcoxi C_1-C_2 .

40 Aun más preferiblemente, R^2 es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo -CH₂-ciclopropilo, -CH₂-ciclobutilo, -CH₂-ciclopentilo y -CH₂-ciclopentenilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro, metilo y difluorometoxi.

45 Aun más preferiblemente, R^2 es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi.

Más preferiblemente, R^2 es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ciclopropilo.

50 En otro grupo de compuestos, R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alqueno C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , R^7 o -alquilo $C_1-C_2-R^7$, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1-C_4 y haloalquilo C_1-C_4 .

Preferiblemente en este grupo de compuestos, R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alqueno C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalqueno C_3-C_5 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquilo C_3-C_6 , -alquil C_1-C_2 -cicloalqueno C_3-C_6 , cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1-C_2 y haloalquilo C_1-C_2 .

55 Más preferiblemente en este grupo de compuestos, R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alqueno C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalqueno C_3-C_5 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquilo C_3-C_6 , -alquil C_1-C_2 -cicloalqueno C_3-C_6 que puede

sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro, alquilo C₁-C₂ y fluoroalquilo C₁-C₂.

5 Aun más preferiblemente en este grupo de compuestos, R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo -CH₂-ciclopropilo, -CH₂-ciclobutilo, -CH₂-ciclopentilo y -CH₂-ciclopentenilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y metilo.

Aun más preferiblemente nuevamente en este grupo de compuestos, R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más fluoro.

10 R³ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆; o

R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 3 a 6 miembros.

Preferiblemente, R³ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o cicloalquilo C₃-C₅; o

R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 4 o 5 miembros.

15 Más preferiblemente, R³ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo; o

R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 4 miembros.

En un grupo de compuestos, R³ es hidrógeno o metilo;

R⁴ es metilo o etilo.

Preferiblemente en este grupo de compuestos, R³ representa hidrógeno o metilo;

20 R⁴ es etilo.

R⁵ representa H, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄.

Preferiblemente, R⁵ representa H o alquilo C₁-C₄.

Más preferiblemente, R⁵ representa H o metilo.

Más preferiblemente, R⁵ es hidrógeno.

25 R⁶ representa alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄.

Preferiblemente, R⁶ representa alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

Más preferiblemente, R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, metoxi o etoxi.

Aun más preferiblemente, R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, o ciclopentilo.

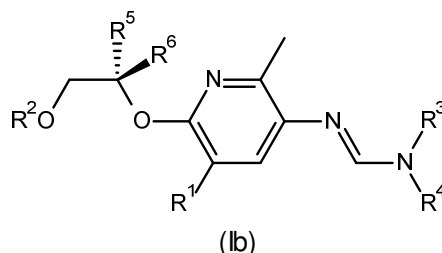
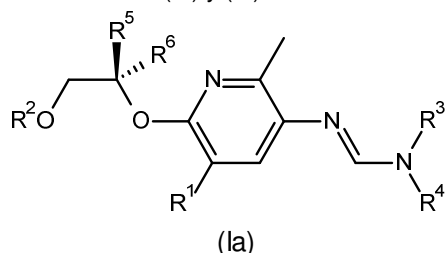
30 Aun más preferiblemente, R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo o ciclopentilo.

Aun más preferiblemente, R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, o ciclopropilo.

Más preferiblemente, R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo.

Más preferiblemente, R⁶ es metilo.

35 Cuando R⁵ y R⁶ no son iguales, los compuestos de fórmula (I) pueden aparecer en (al menos) dos formas enantioméricas: (Ia) y (Ib).



Un compuesto racémico (I) es una mezcla 1:1 de los compuestos de fórmula (Ia) y (Ib). Parte de la presente

invención son otras relaciones posibles entre (Ia) y (Ib). Ejemplos de dichas relaciones entre (Ia) y (Ib) son 1:99, 2:98, 5:95, 10:90, 20:80, 30:70; 40:60, 45:55; 55:45; 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 95:5, 98:2 y 99:1.

5 En una realización de la invención, la relación en peso entre (Ib) y (Ia) se pesa con respecto al compuesto de fórmula (Ia) siendo, por ejemplo, la relación en peso entre (Ib) y (Ia) 1:99, 2:98, 5:95, 10:90, 20:80, 30:70; 40:60 o 45:55. Más preferiblemente, en esta realización de la invención, el compuesto de fórmula (I) consiste esencialmente en el compuesto de fórmula (Ia); aun más preferiblemente, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto de fórmula (Ia).

10 En otra realización de la invención, la relación en peso entre (Ia) y (Ib) se pesa con respecto al compuesto de fórmula (Ib) siendo, por ejemplo, la relación en peso entre (Ia) y (Ib) 1:99, 2:98, 5:95, 10:90, 20:80, 30:70; 40:60 o 45:55. Más preferiblemente en esta realización de la invención, el compuesto de fórmula (I) consiste esencialmente en el compuesto de fórmula (Ib); aun más preferiblemente, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto de fórmula (Ib).

15 R^7 representa un sistema de anillos monocíclico o bicíclico fusionado de tres a diez miembros que puede ser aromático, parcialmente saturado o totalmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos que se seleccionan del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, siendo posible para el sistema de anillos de tres a diez miembros en sí mismo ser sustituido opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 .

20 Preferiblemente, R^7 representa cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_5 , fenilo, naftilo, antracilo, fluorenilo, indanilo, oxiranilo, oxetanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropirano, 1,3-dioxolanilo, 1,4-dioxanilo, aziridinilo, azetidino, pirrolidinilo, piperidinilo, oxazinano, morfolinilo, tiomorfolinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, piperazinilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, tetrazolilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, quinolinilo, cinnolinilo, quinoxalinilo, benzimidazolilo, benzotiofenilo, o benzotiadiazolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 .

Más preferiblemente, R^7 representa cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_5 , fenilo, naftilo, antracilo, fluorenilo, indanilo, morfolinilo, pirrolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, piridilo, pirrolilo, imidazolilo y triazolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 .

30 Aun más preferiblemente, R^7 representa cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_5 , fenilo, naftilo, morfolinilo, pirrolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, piridilo, pirrolilo, imidazolilo y triazolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 .

35 Aun más preferiblemente, R^7 representa cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_5 , fenilo, morfolinilo, pirrolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, piridilo, pirrolilo, imidazolilo y triazolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 .

40 Más preferiblemente R^7 representa cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_5 , fenilo, morfolinilo, pirrolidinilo, piridilo e imidazolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 .

Más preferiblemente, R^7 representa cicloalquilo C_3-C_6 o cicloalquenilo C_3-C_5 , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 .

45 En un grupo de compuestos de fórmula (I), R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH_2 , alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , NH (alquilo C_1-C_4), N (alquilo C_1-C_4)₂, CO (alquilo C_1-C_4), CO_2 (alquilo C_1-C_4), CO_2H , $CONH$ (alquilo C_1-C_4), CON (alquilo C_1-C_4)₂, SO_2NH (alquilo C_1-C_4), SO_2N (alquilo C_1-C_4)₂, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o alquinilo C_2-C_4 ;

50 R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alquenilo C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_5 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquilo C_3-C_6 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquenilo C_3-C_6 , cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 ;

R^3 y R^4 independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_3-C_6 ; o

R^3 y R^4 junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 3 a 6 miembros;

R^5 representa H, alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 ;

- R⁶ representa alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄.
En otro grupo de compuestos de fórmula (I), R¹ representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH₂, metilo, etilo, ciclopropilo, NH(alquilo C₁-C₂), N(alquilo C₁-C₂)₂, CO(alquilo C₁-C₂), CO₂(alquilo C₁-C₂), CO₂H, CONH(alquilo C₁-C₂), CON(alquilo C₁-C₂)₂, SO₂NH(alquilo C₁-C₂), SO₂N(alquilo C₁-C₂)₂, fluoroalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₂ o alquinilo C₂-C₄;
- 5 R² representa alquilo C₃-C₆, alqueno C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalqueno C₃-C₅, -alquil C₁-C₂-cicloalquilo C₃-C₆, -alquil C₁-C₂-cicloalqueno C₃-C₆, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C₁-C₂ y haloalcoxi C₁-C₂;
- 10 R³ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o cicloalquilo C₃-C₅; o
R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 5 miembros;
R⁵ representa H o alquilo C₁-C₄;
R⁶ representa alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄.
- 15 En otro grupo de compuestos de fórmula (I), R¹ representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH₂, metilo, etilo, ciclopropilo, NHMe, NMe₂, COMe, CO₂Me, CO₂H, CONHMe, CONMe₂, SO₂NHMe, SO₂NMe₂, CHF₂, CF₃, OMe, OCHF₂ o acetileno;
R² representa alquilo C₃-C₆, alqueno C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalqueno C₃-C₅, -alquil C₁-C₂-cicloalquilo C₃-C₆, -alquil C₁-C₂-cicloalqueno C₃-C₆ que puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro, alquilo C₁-C₂, fluoroalquilo C₁-C₂ y fluoroalcoxi C₁-C₂;
- 20 R³ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo; o
R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 5 miembros;
R⁵ representa H o metilo;
R⁶ representa alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.
- 25 En otro grupo de compuestos de fórmula (I), R¹ representa hidrógeno, halógeno, ciano, metilo, etilo, ciclopropilo, CHF₂, CF₃, OMe u OCHF₂;
R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo -CH₂-ciclopropilo, -CH₂-ciclobutilo, -CH₂-ciclopentilo y -CH₂-ciclopentenilo, cada uno de los cuales puede sustituirse
- 30 opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro, metilo y difluorometoxi;
R³ es hidrógeno o metilo;
R⁴ es metilo o etilo;
R⁵ representa H o metilo;
- 35 R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, metoxi o etoxi.
En otro grupo de compuestos de fórmula (I), R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;
R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi;
R³ representa hidrógeno o metilo;
- 40 R⁴ es etilo;
R⁵ es hidrógeno o metilo;
R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, metoxi o etoxi.
En otro grupo de compuestos de fórmula (I), R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;
- 45 R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi;
R³ representa hidrógeno o metilo;

R⁴ es etilo;

R⁵ es hidrógeno o metilo;

R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo o ciclopentilo.

En otro grupo de compuestos de fórmula (I), R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;

- 5 R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi;

R³ representa hidrógeno o metilo;

R⁴ es etilo;

R⁵ es hidrógeno o metilo;

- 10 R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo.

En otro grupo de compuestos de fórmula (I), R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;

R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi;

R³ representa hidrógeno o metilo;

- 15 R⁴ es etilo;

R⁵ es hidrógeno o metilo;

R⁶ es metilo.

En otro grupo de compuestos de fórmula (I), R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;

R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ciclopropilo;

- 20 R³ representa hidrógeno o metilo;

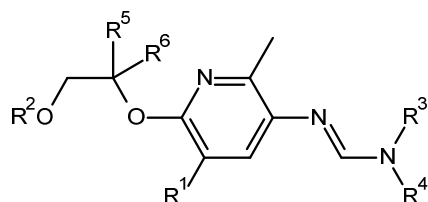
R⁴ es etilo;

R⁵ es hidrógeno;

R⁶ es metilo.

Tablas 1 a 22: Compuestos de fórmula (I)

- 25 La invención se ilustra adicionalmente mediante la divulgación de los siguientes compuestos de fórmula (I) individuales que figuran en las Tablas 1 a 22.

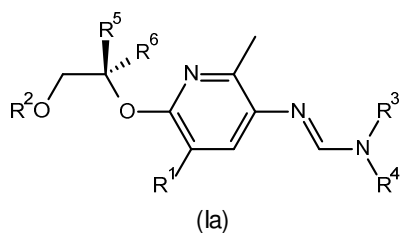


- 30 Cada una de las Tablas 1 a 22, que se encuentran a continuación de la Tabla A que figura más adelante, muestra 47 compuestos de la fórmula (I) en los cuales R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son los sustituyentes definidos en la Tabla A y R¹ es el sustituyente definido en las Tablas 1 a 22 relevantes. De esta forma, la Tabla 1 individualiza 47 compuestos de fórmula (I) en donde en cada fila de la Tabla A R¹ es tal como se define en la Tabla 1. De forma similar, la Tabla 2 individualiza 47 compuestos de fórmula (I) en donde en cada fila de la Tabla A R¹ es tal como se define en la Tabla 2; y así sucesivamente para las Tablas 3 a 22.

La Tabla A divulga 47 conjuntos de significados de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ en un compuesto de fórmula I.

- 35 Tablas 23 a 44: Compuestos de fórmula (Ia)

La invención se ilustra adicionalmente mediante la divulgación de los siguientes compuestos de fórmula (Ia) individuales que figuran en las Tablas 23 a 44.

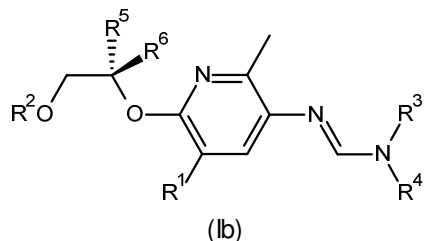


5 Cada una de las Tablas 23 a 44, que se encuentran a continuación de la Tabla A que figura más adelante, muestra 47 compuestos de la fórmula (la) en los cuales R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son los sustituyentes definidos en la Tabla A y R^1 es el sustituyente definido en las Tablas 23 a 44 relevantes. De esta forma, la Tabla 23 individualiza 47 compuestos de fórmula (la) en donde en cada fila de la Tabla A R^1 es tal como se define en la Tabla 23. De forma similar, la Tabla 24 individualiza 47 compuestos de fórmula (la) en donde en cada fila de la Tabla A R^1 es tal como se define en la Tabla 24; y así sucesivamente para las Tablas 25 a 44.

La Tabla A divulga 47 conjuntos de significados de las variables R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 en un compuesto de fórmula la.

Tablas 45 a 66: Compuestos de fórmula (lb)

10 La invención se ilustra adicionalmente mediante la divulgación de los siguientes compuestos de fórmula (lb) individuales que figuran en las Tablas 45 a 66.



15 Cada una de las Tablas 45 a 66, que se encuentran a continuación de la Tabla A que figura más adelante, muestra 47 compuestos de la fórmula (lb) en los cuales R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son los sustituyentes definidos en la tabla A y R^1 es el sustituyente definido en las Tablas 45 a 66 relevantes. De esta forma, la Tabla 45 individualiza 47 compuestos de fórmula (lb) en donde en cada fila de la Tabla A R^1 es tal como se define en la tabla 45. De forma similar, la Tabla 46 individualiza 47 compuestos de fórmula (lb) en donde en cada fila de la Tabla A R^1 es tal como se define en la tabla 46; y así sucesivamente para las Tablas 47 a 66.

La Tabla A divulga 47 conjuntos de significados de las variables R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 en un compuesto de fórmula lb.

20 Tabla A

	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
A.1.00 1	n-propilo	etilo	etilo	H	metilo
A.1.00 2	n-propilo	metilo	ciclopropilo	H	metilo
A.1.00 3	n-propilo	metilo	isopropilo	H	metilo
A.1.00 4	n-propilo	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		H	metilo
A.1.00 5	n-propilo	metilo	metilo	H	metilo
A.1.00 6	n-propilo	etilo	H	H	metilo
A.1.00 7	n-propilo	metilo	H	H	metilo

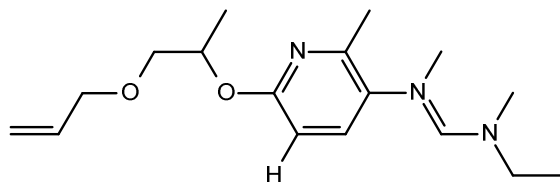
ES 2 711 727 T3

	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
A.1.008	n-propilo	isopropilo	H	H	metilo
A.1.09	prop-2-enilo	etilo	etilo	H	metilo
A.1.010	prop-2-enilo	metilo	ciclopropilo	H	metilo
A.1.011	prop-2-enilo	metilo	isopropilo	H	metilo
A.1.012	prop-2-enilo	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		H	metilo
A.1.013	prop-2-enilo	metilo	metilo	H	metilo
A.1.014	prop-2-enilo	etilo	H	H	metilo
A.1.015	prop-2-enilo	isopropilo	H	H	metilo
A.1.016	prop-2-enilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.017	isopropilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.018	isopropilo	etilo	metilo	metilo	metilo
A.1.019	propargilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.020	n-propilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.021	prop-2-enilo	etilo	metilo	metilo	metilo
A.1.022	n-propilo	etilo	metilo	metilo	metilo
A.1.023	propargilo	etilo	metilo	metilo	metilo
A.1.024	3,3-difluoropropilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.025	3,3,3-trifluoropropilo	etilo	metilo	metilo	metilo
A.1.026	3,3,3-trifluoropropilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.027	3,3-difluoroprop-2-enilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.028	n-propilo	etilo	metilo	H	etilo
A.1.029	prop-2-enilo	etilo	metilo	H	etilo

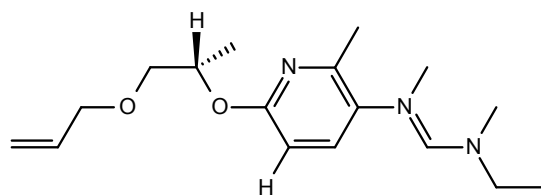
	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
A.1.030	propargilo	etilo	metilo	H	etilo
A.1.031	n-propilo	etilo	metilo	H	metoximetilo
A.1.032	prop-2-enilo	etilo	metilo	H	metoximetilo
A.1.033	propargilo	etilo	metilo	H	metoximetilo
A.1.034	2,2-dimetilo-propilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.035	2-metilo-butilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.036	2,2-dimetilo-butilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.037	ciclopropilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.038	ciclobutilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.039	ciclopentilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.040	ciclopent-3-enilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.041	3-metilo-but-2-enilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.042	but-2-enilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.043	ciclopropilo-metilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.044	ciclobutilo-metilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.045	ciclopentilo-metilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.046	ciclopent-3-enilo-metilo	etilo	metilo	H	metilo
A.1.047	n-propilo	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		H	metilo

Tablas 1, 23 y 45: Las Tablas 1, 23 y 45 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es hidrógeno y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A. Por ejemplo;

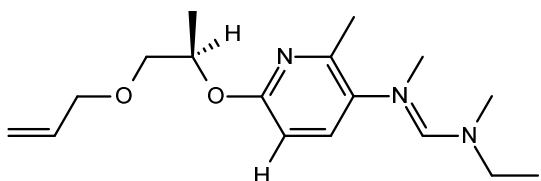
el compuesto 1.1.016 tiene la siguiente estructura:



el compuesto 23.1.043 tiene la siguiente estructura:



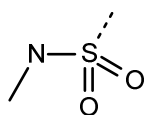
el compuesto 45.1.043 tiene la siguiente estructura:



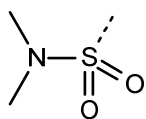
- 5 Tablas 2, 24 y 46: las Tablas 2, 24 y 46 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es cloro y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- 10 Tablas 3, 25 y 47: las Tablas 3, 25 y 47 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es bromo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- Tablas 4, 26 y 48: las Tablas 4, 26 y 48 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es yodo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- 15 Tablas 5, 27 y 49: las Tablas 5, 27 y 49 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es metilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- Tablas 6, 28 y 50: las Tablas 6, 28 y 50 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es etilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- 20 Tablas 7, 29 y 51: las Tablas 7, 29 y 51 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es ciclopropilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- 25 Tablas 8, 30 y 52: las Tablas 8, 30 y 52 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es trifluorometilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- Tablas 9, 31 y 53: las Tablas 9, 31 y 53 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es difluorometilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- 30 Tablas 10, 32 y 54: las Tablas 10, 32 y 54 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es etinilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- Tablas 11, 33 y 55: las Tablas 11, 33 y 55 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es metoxi y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- 35 Tablas 12, 34 y 56: las Tablas 12, 34 y 56 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es difluorometoxi y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- 40 Tablas 13, 35 y 57: las Tablas 13, 35 y 57 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es metilamino y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.
- Tablas 14, 36 y 58: las Tablas 14, 36 y 58 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y

47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es dimetilamino y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.

5 Tablas 15, 37 y 59: las Tablas 15, 37 y 59 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es N-metilsulfonamida, en donde la línea punteada a continuación indica el punto de unión del grupo R¹ al resto del compuesto y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.



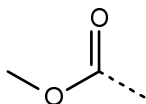
10 Tablas 16, 38 y 60: las Tablas 16, 38 y 60 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es N,N-dimetilsulfonamida, en donde la línea punteada a continuación indica el punto de unión del grupo R¹ al resto del compuesto y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.



15 Tablas 17, 39 y 61: las Tablas 17, 39 y 61 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es fluoro y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.

Tablas 18, 40 y 62: las Tablas 18, 40 y 62 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es acetilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.

20 Tablas 19, 41 y 63: las Tablas 19, 41 y 63 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es metoxiformilo en donde la línea punteada a continuación indica el punto de unión del grupo R¹ al resto del compuesto y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.



25 Tablas 20, 42 y 64: las Tablas 20, 42 y 64 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es hidroxilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.

Tablas 21, 43 y 65: las Tablas 21, 43 y 65 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es fluorometilo y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.

30 Tablas 22, 44 y 66: las Tablas 22, 44 y 66 divulgan 47 compuestos de fórmula (I), 47 compuestos de fórmula (Ia) y 47 compuestos de fórmula (Ib) respectivamente, en donde R¹ es ciano y cada una de las variables R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene el significado específico proporcionado en la fila correspondiente de la Tabla A.

35 Se ha encontrado ahora que los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención tienen, con fines prácticos, un espectro muy ventajoso de actividades para proteger a las plantas útiles contra enfermedades que son provocadas por microorganismos fitopatógenos, tales como hongos, bacterias o virus, en particular contra enfermedades que son provocadas por hongos.

Por lo tanto, la invención también se refiere a un método para controlar o prevenir la infestación de plantas útiles por parte de microorganismos fitopatógenos, en el que se aplica un compuesto de fórmula (I) como principio activo a las plantas, a partes de estas o a su locus.

40 El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluyendo las semillas, plántulas, plantones, raíces, tubérculos, pedúnculos, tallos, follaje y frutos.

El término "locus", tal como se utiliza en la presente, significa campos en o sobre los cuales están creciendo las plantas o donde se siembran las semillas de plantas cultivadas o donde las semillas se colocarán en el suelo. Incluye suelo, semillas y plántulas, así como vegetación establecida.

Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse en el sector de la agricultura y campos de uso relacionados, por ejemplo, como ingredientes activos para controlar plagas de plantas o en materiales no vivos para controlar microorganismos u organismos descomponedores potencialmente dañinos para el hombre.

5 Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se caracterizan por su excelente actividad a bajas tasas de aplicación, por ser bien tolerados por las plantas y por ser ecológicos. Presentan unas propiedades curativas, preventivas y sistémicas muy útiles y se emplean para proteger numerosas plantas útiles. Los compuestos de fórmula (I) se pueden emplear para inhibir o exterminar las enfermedades que se desarrollan en plantas o partes de plantas de diferentes cultivos de plantas útiles, a la vez que protegen también las partes de las plantas que crecen más tarde de microorganismos fitopatógenos.

10 Es posible utilizar compuestos de fórmula I como fungicida. El término "fungicida", tal como se utiliza en la presente, significa un compuesto que controla, modifica o previene el crecimiento de hongos. La expresión "cantidad efectiva como fungicida" significa la cantidad de dicho compuesto o combinación de dichos compuestos que es capaz de producir un efecto en el crecimiento de los hongos. Los efectos de control o cambio incluyen toda desviación del desarrollo natural, tal como destrucción, retardo y similar, y prevención incluye barrera u otra formación defensiva en o sobre una planta para prevenir la infección por hongos.

15 Un método preferido de aplicación de un compuesto de fórmula (I) es la aplicación foliar. La frecuencia de aplicación y la tasa de aplicación dependerán del riesgo de infestación por el patógeno correspondiente. Sin embargo, los compuestos de fórmula (I) también pueden penetrar en la planta por las raíces a través del suelo (acción sistémica) empapando el locus de la planta con una formulación líquida o aplicando los compuestos en forma sólida al suelo, por ejemplo en forma granular (aplicación en suelo). En cultivos de arroz en agua, dichos granulados pueden aplicarse al campo de arroz inundado.

20 También es posible emplear los compuestos de fórmula (I) como agentes de recubrimiento para tratar el material de propagación vegetal, en particular las semillas y esquejes vegetales (por ejemplo, arroz), para la protección contra infecciones fúngicas, así como contra hongos fitopatógenos que existen en la tierra.

25 El material de propagación puede tratarse con una composición que comprende un compuesto de fórmula I antes de plantar: la semilla, por ejemplo, puede prepararse antes de sembrarse. Los ingredientes activos de acuerdo con la invención también pueden aplicarse a granos (recubrimiento), ya sea mediante impregnación de las semillas en una formulación líquida o mediante recubrimiento de las mismas con una formulación sólida. La composición también puede aplicarse a un sitio de plantación cuando el material de propagación está siendo plantado, por ejemplo, en los surcos de las semillas durante la siembra. La invención se refiere también a dichos métodos de tratamiento de material de propagación de planta y al material de propagación de planta tratado de dicha manera.

30 La expresión "material de propagación de planta" denota todas las partes generativas de una planta, por ejemplo, semillas o partes vegetativas de plantas tales como esquejes y tubérculos. Incluye semillas en el sentido estricto, así como raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de plantas.

35 Más aun, los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse para controlar hongos en áreas relacionadas, por ejemplo, para la protección de materiales técnicos, incluida madera y productos técnicos relacionados con madera, en almacenamiento de alimentos, en gestión de higiene.

Adicionalmente, la invención puede utilizarse para proteger materiales no vivos de un ataque fúngico, por ejemplo madera cortada, paneles para paredes y pintura.

40 Los compuestos de fórmula I son, por ejemplo, efectivos contra hongos y vectores fúngicos de enfermedad, así como bacterias fitopatógenas y virus. Estos hongos y vectores fúngicos de enfermedad, así como bacterias fitopatógenas y virus, son por ejemplo:

45 *Absidia corymbifera*, *Alternaria* spp, *Aphanomyces* spp, *Ascochyta* spp, *Aspergillus* spp. incluido *A. flavus*, *A. fumigatus*, *A. nidulans*, *A. niger*, *A. terrus*, *Aureobasidium* spp. incluido *A. pullulans*, *Blastomyces dermatitidis*, *Blumeria graminis*, *Bremia lactucae*, *Botryosphaeria* spp. incluido *B. dothidea*, *B. obtusa*, *Botrytis* spp. incluido *B. cinerea*, *Candida* spp. incluido *C. albicans*, *C. glabrata*, *C. krusei*, *C. lusitaniae*, *C. parapsilosis*, *C. tropicalis*, *Cephalosporium fragrans*, *Ceratocystis* spp, *Cercospora* spp. incluido *C. arachidicola*, *Cercosporidium personatum*, *Cladosporium* spp, *Claviceps purpurea*, *Coccidioides immitis*, *Cochliobolus* spp, *Colletotrichum* spp. incluido *C. musae*, *Cryptococcus neoformans*, *Diaporthe* spp, *Didymella* spp, *Drechslera* spp, *Elsinoe* spp, *Epidermophyton* spp, *Erwinia amylovora*, *Erysiphe* spp. incluido *E. cichoracearum*, *Eutypa lata*, *Fusarium* spp. incluido *F. culmorum*, *F. graminearum*, *F. langsethiae*, *F. moniliforme*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. subglutinans*, *F. solani*, *Gaeumannomyces graminis*, *Gibberella fujikuroi*, *Gloeodes pomigena*, *Gloeosporium musarum*, *Glomerella cingulate*, *Guignardia bidwellii*, *Gymnosporangium juniperi-virginianae*, *Helminthosporium* spp, *Hemileia* spp, *Histoplasma* spp. incluido *H. capsulatum*, *Laetisaria fuciformis*, *Leptographium lindbergi*, *Leveillula taurica*, *Lophodermium seeditiosum*, *Microdochium nivale*, *Microsporium* spp, *Monilinia* spp, *Mucor* spp, *Mycosphaerella* spp. incluido *M. graminicola*, *M. pomi*, *Oncobasidium theobromaeon*, *Ophiostoma piceae*, *Paracoccidioides* spp, *Penicillium* spp. incluido *P. digitatum*, *P. italicum*, *Petriellidium* spp, *Peronosclerospora* spp. incluido *P. maydis*, *P. philippinensis* y *P. sorghi*, *Peronospora* spp, *Phaeosphaeria nodorum*, *Phakopsora pachyrhizi*, *Phellinus igniarius*, *Phialophora* spp, *Phoma* spp,

Phomopsis viticola, Phytophthora spp. incluido P. infestans, Plasmopara spp. incluido P. halstedii, P. viticola, Pleospora spp., Podosphaera spp. incluido P. leucotricha, Polymyxa graminis, Polymyxa betae, Pseudocercospora herpotrichoides, Pseudomonas spp, Pseudoperonospora spp. incluido P. cubensis, P. humuli, Pseudopeziza tracheiphila, Puccinia Spp. incluido P. hordei, P. recondita, P. striiformis, P. triticina, Pyrenopeziza spp, Pyrenophora spp, Pyricularia spp. incluido P. oryzae, Pythium spp. incluido P. ultimum, Ramularia spp, Rhizoctonia spp, Rhizomucor pusillus, Rhizopus arrhizus, Rhynchosporium spp, Scedosporium spp. incluido S. apiospermum and S. prolificans, Schizothyrium pomi, Sclerotinia spp, Sclerotium spp, Septoria spp, incluido S. nodorum, S. tritici, Sphaerotheca macularis, Sphaerotheca fusca (Sphaerotheca fuliginea), Sporothrix spp, Stagonospora nodorum, Stemphylium spp., Stereum hirsutum, Thanatephorus cucumeris, Thielaviopsis basicola, Tilletia spp, Trichoderma spp. incluido T. harzianum, T. pseudokoningii, T. viride, Trichophyton spp, Typhula spp, Uncinula necator, Urocystis spp, Ustilago spp, Venturia spp. incluido V. inaequalis, Verticillium spp y Xanthomonas spp.

Cultivos de plantas útiles en las que puede utilizarse la composición de acuerdo con la invención incluyen cultivos perennes y anuales, tales como plantas de baya como las moras, arándanos azules, arándanos rojos, frambuesas y frutillas; cereales, por ejemplo, cebada, maíz, mijo, avena, arroz, centeno, sorgo, triticale y trigo; plantas de fibra, por ejemplo, algodón, lino, cáñamo, yute y sisal; cultivos de campo, por ejemplo, azúcar y remolacha de forraje, café, lúpulos, mostaza, colza (canola), amapola, caña de azúcar, girasol, té y tabaco; árboles frutales, por ejemplo, manzana, damasco, palta, banana, cereza, cítricos, nectarina, durazno, pera y ciruela; pastos, por ejemplo pasto Bermuda, pasto azul, agróstide, ciempiés, festuca, raigrás, césped de San Agustín y césped Zoysia; hierbas, tales como, albahaca, borraja, cebollinos, cilantro, lavanda, apio de montaña, menta, orégano, perejil, romero, salvia y tomillo; legumbres, por ejemplo, frijoles, lentejas, arvejas y porotos de soja; nueces, por ejemplo, almendra, cajú, maní, avellana, cacahuete, pistacho y nuez; palmas, por ejemplo, aceite de palma; ornamentales, por ejemplo, flores, arbustos y árboles; otros árboles, por ejemplo, cacao, coco, oliva y caucho; vegetales, por ejemplo, espárrago, berenjena, brócoli, repollo, zanahoria, pepino, ajo, lechuga, calabacín, melón, oca, cebolla, morrón, papa, calabaza, ruibarbo, espinaca y tomate; y vides, por ejemplo, uvas.

Se debe entender por cultivos aquellos que ocurren naturalmente, obtenidos mediante métodos convencionales de reproducción o mediante ingeniería genética. Los mismos incluyen cultivos que contienen las denominadas características genéticas originales (por ejemplo, mejor estabilidad en almacenamiento, valor nutricional más alto y mejor sabor).

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

También debe entenderse que los cultivos son aquellos que son naturalmente resistentes a los insectos dañinos o se han vuelto resistentes a los mismos. Esto incluye plantas transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, por ejemplo, para ser capaces de sintetizar una o más toxinas de acción selectiva, tal como se conoce, por ejemplo, a partir de las bacterias que producen toxinas. Ejemplos de toxinas que pueden expresarse incluyen δ -endotoxinas, proteínas insecticidas vegetativas (Vip), proteínas insecticidas de nemátodos colonizadores de bacterias y toxinas producidas por escorpiones, arácnidos, avispas y hongos.

Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para expresar la toxina *Bacillus thuringiensis* es el maíz Bt KnockOut® (Syngenta Seeds). Un ejemplo de un cultivo que comprende más de un gen que codifica resistencia a los insecticidas y de esa forma expresa más de una toxina es VipCot® (Syngenta Seeds). Los cultivos o el material de semillas de los mismos también pueden ser resistentes a múltiples tipos de pestes (denominados eventos transgénicos apilados cuando se crean mediante modificación genética). Por ejemplo, una planta puede tener la capacidad de expresar una proteína insecticida, siendo al mismo tiempo tolerante a los herbicidas, por ejemplo, Herculex I® (Dow AgroSciences, Pioneer Hi-Bred International).

Los compuestos de fórmula (I) se pueden emplear en una forma no modificada o, preferentemente, junto con portadores y adyuvantes empleados convencionalmente en la técnica de la formulación.

Por lo tanto, la invención también se refiere a composiciones para controlar y proteger contra microorganismos fitopatógenos que comprenden un compuesto de fórmula (I) y un portador inerte, y a un método de control o prevención de la infestación de plantas útiles por microorganismos fitopatógenos, en donde una composición, que comprende un compuesto de fórmula (I) como ingrediente activo y un portador inerte, se aplica a las plantas, a partes de las mismas o al locus de las mismas.

A tales efectos, pueden formularse convenientemente compuestos de fórmula (I) y portadores inertes de maneras conocidas en forma de concentrados emulsionables, pastas que se pueden recubrir, soluciones directamente pulverizables o solubles, emulsiones diluidas, polvos humectables, polvos solubles, polvos, granulados y también encapsulaciones, por ejemplo, en sustancias poliméricas. Al igual que con el tipo de composiciones, los métodos de aplicación, tales como pulverizado, atomizado, empolvado, difusión, recubrimiento o vertido, se eligen de acuerdo

con los objetivos pretendidos y las circunstancias prevalentes. Las composiciones también pueden contener adyuvantes adicionales, tales como estabilizantes, antiespumantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes o adherentes, así como fertilizantes, donantes de micronutrientes u otras formulaciones para obtener efectos especiales.

5 Los portadores y adyuvantes (auxiliares) adecuados pueden ser sólidos o líquidos y son sustancias útiles en la tecnología de la formulación, por ejemplo, sustancias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, agentes humectantes, adherentes, espesantes, aglutinantes o fertilizantes. Dichos portadores se describen, por ejemplo, en el documento WO 97/33890.

10 Una formulación, es decir, una composición que comprende el compuesto de fórmula (I), y, si se desea, un adyuvante sólido o líquido, se prepara de forma conocida, típicamente mezclando bien y/o moliendo el compuesto con diluyentes, por ejemplo, disolventes, portadores sólidos y, opcionalmente, compuestos tensioactivos.

Las formulaciones agroquímicas normalmente contendrán de un 0.1 a un 99% en peso, preferentemente de un 0.1 a un 95% en peso, del compuesto de fórmula (I), de un 99.9 a un 1% en peso, preferentemente de un 99.8 a un 5% en peso, de un adyuvante sólido o líquido, y de un 0 a un 25% en peso, preferentemente de un 0.1 a un 25% en peso, de un surfactante.

15 Cuando sea preferible formular productos comerciales como concentrados, el consumidor final normalmente utilizará formulaciones diluidas.

20 Las tasas de aplicación convenientes son normalmente de 5 g a 2 kg de ingrediente activo (i.a.) por hectárea (ha), preferentemente de 10 g a 1 kg de i.a./ha, de la forma más preferida de 20 g a 600 g de i.a./ha. Cuando se emplea como un agente para empapar las semillas, las tasas de aplicación convenientes son de 10 mg a 1 g de sustancia activa por kg de semillas. La tasa de aplicación para la acción deseada puede determinarse mediante experimentos. Depende, por ejemplo, del tipo de acción, la etapa de desarrollo de la planta útil y de la aplicación (ubicación, tiempo, método de aplicación) y puede, debido a estos parámetros, variar dentro de límites amplios.

25 Normalmente, en la gestión de un cultivo, un cultivador utilizaría un químico agronómico o más de uno además del compuesto de la presente invención. Ejemplos de productos químicos agronómicos incluyen pesticidas, tales como acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, nematocidas, así como nutrientes de plantas y fertilizantes de plantas.

30 Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición que comprende un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención junto con uno o más pesticidas, nutrientes de plantas o fertilizantes de plantas. La combinación también puede abarcar rasgos específicos de plantas incorporados en la planta utilizando cualquier medio, por ejemplo, reproducción convencional o modificación genética. Dichas composiciones también pueden contener uno o más portadores inertes tal como se describe anteriormente.

35 La invención también proporciona el uso de una composición que comprende un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención junto con uno o más pesticidas, nutrientes de plantas o fertilizantes de plantas. La combinación también puede abarcar rasgos específicos de plantas incorporados en la planta utilizando cualquier medio, por ejemplo, reproducción convencional o modificación genética.

40 Ejemplos adecuados de nutrientes de plantas o fertilizantes de plantas son sulfato de calcio (CaSO_4), nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), carbonato de calcio (CaCO_3), nitrato de potasio (KNO_3), sulfato de magnesio (MgSO_4), hidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO_4), sulfato de manganeso (MnSO_4), sulfato de cobre (CuSO_4), sulfato de zinc (ZnSO_4), cloruro de níquel (NiCl_2), sulfato de cobalto (CoSO_4), hidróxido de potasio (KOH), cloruro de sodio (NaCl), ácido bórico (H_3BO_3) y sales metálicas de los mismos (Na_2MoO_4). Los nutrientes pueden estar presentes en una cantidad de 5% a 50% en peso, preferiblemente, de 10% a 25% en peso o de 15% a 20% en peso cada uno. Nutrientes adicionales preferidos son urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), óxido de potasio (K_2O) y nitratos inorgánicos. El nutriente de planta adicional preferido es óxido de potasio. Cuando el nutriente adicional preferido es urea, está presente en una cantidad de generalmente 1% a 20% en peso, preferiblemente 2% a 10% en peso o de 3% a 7% en peso.

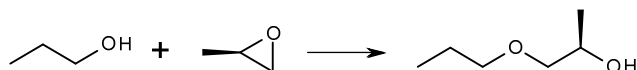
45 Ejemplos adecuados de pesticidas son fungicidas de ácido de acicloamino, fungicidas de nitrógeno alifático, fungicida de amida, fungicidas de anilida, fungicidas antibióticos, fungicidas aromáticos, fungicidas arsénicos, fungicidas de arilfenilcetona, fungicidas de benzamida, fungicidas de benzanilida, fungicidas de benzimidazol, fungicidas de benzotiazol, fungicidas botánicos, fungicidas de difenilo con puente, fungicidas de carbamato, fungicidas de carbanilato, fungicidas de conazol, fungicidas de cobre, fungicidas de dicarboximida, fungicidas de dinitrofenol, fungicidas de ditiocarbamato, fungicidas de ditiolano, fungicidas de furamida, fungicidas de furanilida, fungicidas de hidrazida, fungicidas de imidazol, fungicidas de mercurio, fungicidas de morfolina, fungicidas organofosforosos, fungicidas de organotina, fungicidas de oxatiina, fungicidas de oxazol, fungicidas de fenilsulfamida, fungicidas de polisulfuro, fungicidas de pirazol, fungicidas de piridina, fungicidas de pirimidina, fungicidas de pirrol, fungicidas de amonio cuaternario, fungicidas de quinolina, fungicidas de quinona, fungicidas de quinoxalina, fungicidas de estrobilurina, fungicidas de sulfonanilida, fungicidas de tiadiazol, fungicidas de tiazol, fungicidas de tiazolidina, fungicidas de tiocarbamato, fungicidas de tiofeno, fungicidas de triazina, fungicidas de triazol, fungicidas de triazolpirimidina, fungicidas de urea, fungicidas de valinamida, fungicidas de zinc, benzoilureas, carbamatos, cloronicotinilos, diacilhidrazinas, diamidas, fiproles, macrólidos, nitroiminas, nitrometilenos, organocloruros, organofosfatos, organosilicios, organoestaños, fenilpirazoles, ésteres fosfóricos,

piretroides, espinosinas, derivados de ácido tetrámico, derivados de ácido tetrónico, nematocidas antibióticos, nematocidas de avermectina, nematocidas botánicos, nematocidas de carbamato, nematocidas de carbamato de oxima, nematocidas organofosforosos, hongos o bacterias nematofagosos, herbicidas de amida, herbicidas de anilida, herbicidas arsénicos, herbicidas de arilalanina, herbicidas ariloxifenoxipropiónicos, herbicidas de benzofuranilo, herbicidas de ácido benzoico, herbicidas de benzotiazol, herbicidas de benzoilciclohexanediona, herbicidas de carbamato, herbicidas de carbanilato, herbicidas de cloroacetanilida, herbicidas de clorotriazina, herbicidas de oxima de ciclohexeno, herbicidas de ciclopropilisoaxazol, herbicidas de dicarboximida, herbicidas de dinitroanilina, herbicidas de dinitrofenol, herbicidas de difeniléter, herbicidas de ditiocarbamato, herbicidas de fluoroalquiltriazina, herbicidas alifáticos halogenados, herbicidas de imidazolinona, herbicidas inorgánicos, herbicidas de metoxitriazina, herbicidas de metiltiotriazina, herbicidas de nitrilo, herbicidas de nitrofenil éter, herbicidas organofosforosos, herbicidas de oxadiazolona, herbicidas de oxazol, fenoxi herbicidas, herbicidas fenoxiacéticos, herbicidas fenoxibutíricos, herbicidas fenoxipropiónicos, herbicidas de fenilendiamina, herbicidas de fenilurea, herbicidas de ácido ftálico, herbicidas de ácido picolínico, herbicidas de pirazol, herbicidas de piridazina, herbicidas de piridazinona, herbicidas de piridina, herbicidas de pirimidinodiamina, herbicidas de pirimidiniloxibencilamina, herbicidas de pirimidinilsulfonilurea, herbicidas de amonio cuaternario, herbicidas de ácido quinolinocarboxílico, herbicidas sulfonamida, herbicidas de sulfonanilida, herbicidas de sulfonilurea, herbicidas de tiadiazolilurea, herbicidas de tioamida, herbicidas de tiocarbamato, herbicidas de tiocarbonato, herbicidas de tiourea, herbicidas de triazina, herbicidas de triazinona, herbicidas de triazinilsulfonilurea, herbicidas de triazol, herbicidas de triazolona, herbicidas de triazolopirimidina, herbicidas de uracilo, herbicidas de urea, agentes microbianos, extractos de plantas, feromonas, agentes macrobianos y otros agentes biológicos.

EJEMPLOS SINTÉTICOS

Utilizando técnicas análogas a aquellas descritas en el documento WO 12/146125 (págs. 370-378) y otras técnicas conocidas por los expertos en la técnica, por ejemplo como se encuentra en el documento WO 08/101682 (págs. 22-33), pueden prepararse compuestos de fórmula (I).

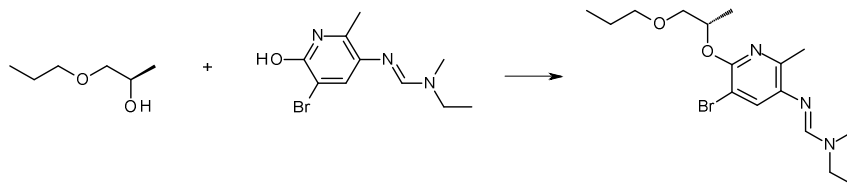
25 Preparación de (2*R*)-1-propoxipropan-2-ol



A una solución de THF enfriada en un baño de hielo (400 mL) bajo una atmósfera inerte (Ar) e hidruro de sodio (12 g, 490 mmol, 5 equiv.) se agregó por goteo 1-propanol (40 mL, 490 mmol, 5 equiv.). El baño de hielo se eliminó y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego se agregó por goteo (2*R*)-2-metiloxirano (5.8 g, 99 mmol) y la reacción se agitó durante 18 h con calor a 50°C. Posteriormente, GC-MS y NMR indicaron que el material de partida se había consumido y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente antes de apacarse con solución acuosa de NH₄Cl y extraerse con diclorometano. La capa orgánica se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío (sin caer por debajo de 200 mbar) a 30°C y se obtuvo el compuesto del título (4.4 g, 38% de rendimiento) como un líquido amarillo.

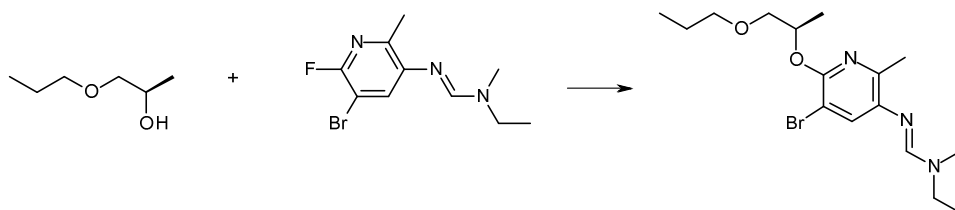
35 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 4.00 – 3.87 (1H, m) 3.50 – 3.40 (m, 3H), 3.30 – 3.20 (m, 1H), 2.64 (d, 1H), 1.61 (m, 2H), 1.12 (d, 3H), 0.95 (t, 3H)

Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1*S*)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina



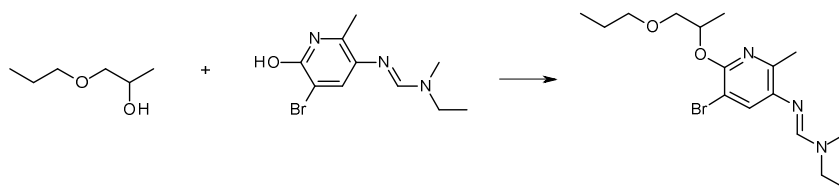
A una suspensión agitada de N'-[5-bromo-6-hidroxi-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (0.75 g, 2.8 mmol) en THF (15 mL) se agregaron a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte (Ar) (2*R*)-1-propoxipropan-2-ol (0.36 g, 3 mmol, 1.1 equiv.) y trifetilfosfina (0.80 g, 3 mmol, 1.1 equiv.). A esta mezcla, se agregó por goteo DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (0.60 mL, 3 mmol, 1.1 equiv.) durante 10 minutos mientras se mantenía la temperatura por debajo de 40°C. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, la LC-MS indicó que el material de partida casi se había consumido y la mezcla de reacción se aplacó con agua (40 mL). La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (3x50 mL). La capa orgánica se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo marrón, que se purificó mediante cromatografía preparativa en fase inversa para proporcionar lo deseado (0.10 g, 10% de rendimiento).

50 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (ancho s, 1H), 7.24 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.45 (m, 3H), 3.45 – 3.30 (ancho m, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.90 (t, 3H).

Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1*R*)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina

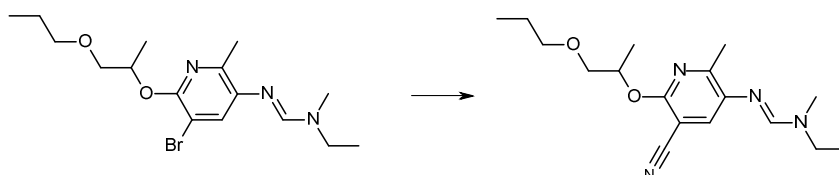
5 A una solución enfriada en un baño de hielo de (2*R*)-1-propoxipropan-2-ol (0.103 g, 0.88 mmol, 1.2 equiv.) en DMF (4 mL) bajo una atmósfera inerte (Ar), se agregó terc-butóxido de potasio (0.25 g, 2.19 mmol, 3 equiv.) y trifetilfosfina (0.14 g, 0.55 mmol, 1.5 equiv.). La mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos antes de agregarse N'-[5-bromo-6-fluoro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (0.20 g, 0.73 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a temperatura ambiente y se aplacó con agua al completarse. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (2x50 mL). Se combinaron las capas orgánicas, se lavaron con agua (3x50 mL), se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtraron. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo marrón, que se purificó mediante cromatografía preparativa en fase inversa para proporcionar el compuesto deseado (0.130 g, 13% de rendimiento).

10 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (ancho s, 1H), 7.24 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.45 (m, 3H), 3.50 – 3.30 (ancho m, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.90 (t, 3H).

Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina

15 A una suspensión agitada de N'-[5-bromo-6-hidroxi-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (6.0 g, 22.05 mmol) en THF (30 mL), se agregaron 1-propoxipropan-2-ol (3.53 mL, 26.46 mmol, 1.2 equiv.) y trifetilfosfina (6.94 g, 26.46 mmol, 1.2 equiv.) a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla, se agregó por goteo durante 10 minutos DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (5.21 mL, 26.46 mmol, 1.2 equiv.) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 40°C. La mezcla de reacción se agitó durante 1.5 h a temperatura ambiente. Posteriormente, la LC-MS indicó que el material de partida se había consumido y la mezcla de reacción se concentró al vacío. Se agregó heptano al residuo y la mezcla se enfrió con un baño de hielo para recrystallizar óxido de trifetilfosfina. El residuo marrón se purificó mediante cromatografía en columna combiflash (gel de sílice, heptano/acetato de etilo, v/v = 90/10 a 4/1). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y concentraron al vacío para proporcionar el compuesto del título (7.80 g, 95% de rendimiento) como un aceite amarillo claro.

20 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (ancho s, 1H), 7.24 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.45 (m, 3H), 3.45 – 3.30 (ancho m, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.90 (t, 3H).

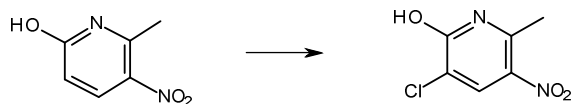
Preparación de N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina

35 A una solución agitada de N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (0.25 g, 0.67 mmol) en DMF (1 mL) bajo una atmósfera inerte (Ar) se agregaron cianuro de zinc (0.087 g, 0.74 mmol, 1.1 equiv.) y tetraquis(trifetilfosfina)paladio (0.23 g, 0.20 mmol, 0.3 equiv.) y la mezcla de reacción se agitó durante 18 h con calor a 120°C. Posteriormente, la TLC y LC-MS indicaron que el material de partida se había consumido y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente antes de aplacarse con agua. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (2x30 mL). La capa orgánica se lavó con salmuera (3x50 mL), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo marrón, que se purificó mediante cromatografía en columna combiflash (gel de sílice, heptano/acetato de etilo, v/v = 90/10 a 70/30). Las fracciones

que contenían el compuesto puro se recogieron y concentraron al vacío para proporcionar el compuesto del título (0.207 g, 97% de rendimiento) como un aceite incoloro.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (ancho s, 1H), 7.20 (s, 1H), 5.50 – 5.40 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.40 (m, 3H), 3.45 – 3.30 (ancho m, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.90 (t, 3H).

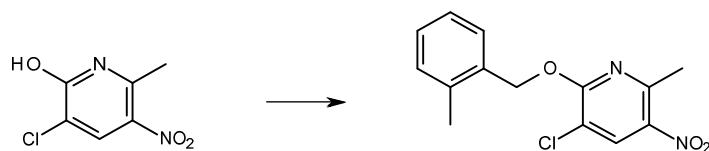
Preparación de 3-cloro-6-metil-5-nitro-piridin-2-ol



A una suspensión de 6-metil-5-nitro-piridin-2-ol (0.50 g, 3.24 mmol) en acetonitrilo (5 mL) enfriada en un baño de hielo bajo una atmósfera inerte (Ar) se agregó N-clorosuccinimida (0.43 g, 3.24 mmol, 1 equiv.) en porciones. La mezcla de reacción se agitó durante 20 h con calor a 67°C. En ese momento, la LC-MS indicó que el material de partida se había consumido y la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar 0°C y el precipitado se filtró para proporcionar el compuesto del título (0.36 g, 48% de rendimiento) como un sólido beige-blanco.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ (ppm) 8.5 (s, 1H), 2.7 (s, 3H).

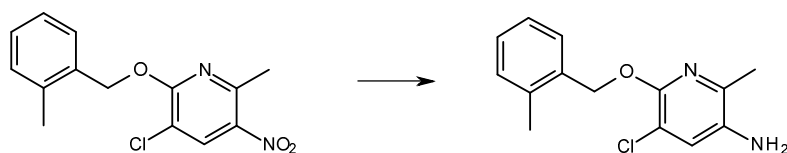
Preparación de 5-cloro-2-metil-3-nitro-6-(o-tolilmetoxi)piridina



A una solución agitada de o-tolilmetanol (3.99 g, 32.1 mmol, 1.2 equiv.) en THF (100 mL) se agregaron 3-cloro-6-metil-5-nitro-piridin-2-ol (5.30 g, 26.7 mmol) y trifetilfosfina (8.41 g, 32.1 mmol, 1.2 equiv.) a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla, se agregó por goteo durante 10 minutos DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (6.58 mL, 33.4 mmol, 1.25 equiv.) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 40°C. La mezcla de reacción se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. En ese momento, la LC-MS indicó que el material de partida se había consumido y la mezcla de reacción se aplacó con agua (20 mL). Se formó un precipitado y se filtró y se lavó con una mezcla de metanol/agua (v/v = 5/1), se suspendió en tolueno y se concentró al vacío para proporcionar el compuesto del título (5.28 g, 47% de rendimiento) como un sólido amarillo.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.60 (s, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.30 – 7.20 (m, 3H), 5.50 (s, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.35 (s, 3H).

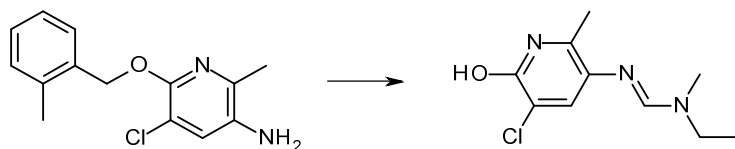
Preparación de 6-benciloxi-5-cloro-2-metil-piridin-3-amina



Una solución de 2-benciloxi-3-cloro-6-metil-5-nitro-piridina (250 mg, 0.90 mmol), 10% de platino sobre carbono (12 mg, 0.062 mmol) en THF (5 mL) se colocó bajo presión de hidrógeno (3 equiv., 2.70 mmol) de 3 bar y la reacción se agitó durante 18 h a 37°C. Posteriormente, la TLC indicó que el material de partida se había consumido. La mezcla de reacción se filtró y el residuo se lavó con metanol. La capa orgánica se concentró para proporcionar el compuesto del título (0.216 g, 97% de rendimiento) que se utilizó sin purificación adicional.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.50 - 7.45 (m, 1H), 7.25 - 7.15 (m, 3H), 7.0 (s, 1H), 5.35 (s, 2H), 3.40 – 3.10 (ancho s, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.30 (s, 3H).

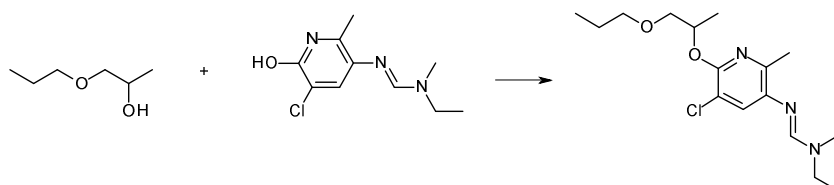
Preparación de N'-(5-cloro-6-hidroxi-2-metil-3-piridil)-N-etil-N-metil-formamidina



5 A una solución de N-etil-N-metil-formamida (1.29 g, 14.76 mmol, 1.1 equiv.) en diclorometano (70 mL) se agregó oxicloruro de fósforo (1.38 mL, 14.76 mmol, 1.1 equiv.). La solución se agitó durante 1.5 h a temperatura ambiente y luego se agregó por goteo una solución de 5-cloro-2-metil-6-(o-tolilmetoxi)piridin-3-amina (3.52 g, 13.41 mmol) en diclorometano (10 mL). Después de agitarse durante 20 h a temperatura ambiente el sólido se filtró y se lavó con diclorometano. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna combiflash (gel de sílice, diclorometano / metanol + 5% trietilamina v/v = 10/0 a 9/1). Las fracciones que contenían el compuesto se recogieron y concentraron al vacío para proporcionar el compuesto del título (2.52 g, 82% de rendimiento) como un sólido amarillo.

10 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ (ppm) 7.65 – 7.50 (ancho s, 1H), 3.50 – 3.30 (ancho s, 1H), 3.0 (s, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.35 (m, 3H), 1.25 (m, 3H).

Preparación de N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina



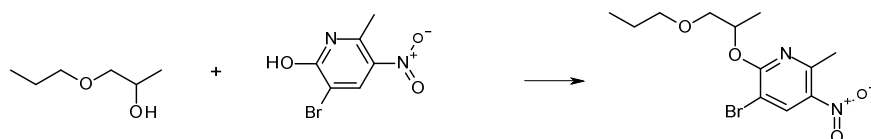
15 A una solución agitada de N'-[5-cloro-6-hidroxi-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (0.25 g, 1.10 mmol) en THF (10 mL), se agregaron 1-propoxipropan-2-ol (0.14 g, 1.21 mmol, 1.1 equiv.) y trifenilfosfina (0.32 g, 1.21 mmol, 1.1 equiv.) a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla, se agregó por goteo durante 10 minutos DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (0.24 mL, 1.21 mmol, 1.1 equiv.) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 40°C. La mezcla de reacción se agitó durante 16 h con calor a 60°C. Posteriormente, se agregaron nuevamente trifenilfosfina (0.15 g, 0.55 mmol, 0.5 equiv.) y DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (0.11 mL, 0.55 mmol, 0.5 equiv.) y la mezcla de reacción se agitó adicionalmente durante 9 h. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente antes de apacarse con agua (10 mL) y solución acuosa de NaOH 2M (2 mL). La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (1x25 mL). Se combinaron las capas orgánicas, se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro y se filtraron. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo marrón, que se purificó mediante cromatografía en columna combiflash (gel de sílice, heptano/acetato de etilo, v/v = 9/1 a 1/1). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y concentraron al vacío para proporcionar el compuesto del título (0.19 g, 53% de rendimiento) como un aceite amarillo.

20

25

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (ancho s, 1H), 7.05 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.40 (m, 3H), 3.45 – 3.30 (ancho m, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.85 (t, 3H).

Preparación de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-nitro-piridina

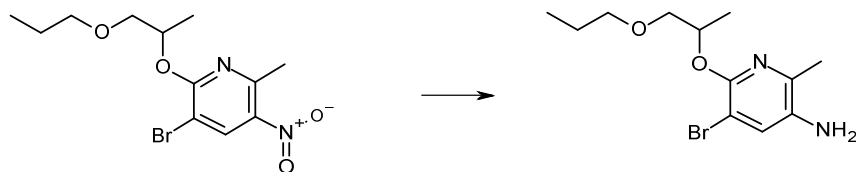


30 A una suspensión agitada de 3-bromo-6-metil-5-nitro-piridin-2-ol (0.23 g, 1 mmol) en THF (0.08 mL) se agregaron 1-propoxipropan-2-ol (0.15 g, 1.2 mmol, 1.2 equiv.) y trifenilfosfina (0.32 g, 1.2 mmol, 1.2 equiv.) a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla se agregó por goteo durante 10 minutos DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (0.24 mL, 1.2 mmol, 1.2 equiv.) mientras se mantenía la temperatura por debajo de 40°C. La mezcla de reacción se agitó durante 12 h con calor a 65°C. Posteriormente, la LC-MS mostró que todavía quedaba material de partida pero se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y el disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo marrón, que se purificó mediante cromatografía en columna combiflash (gel de sílice, heptano/ trietilamina, v/v = 95/5). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y concentraron al vacío para proporcionar el compuesto del título (0.20 g, 60% de rendimiento) como un aceite beige.

35

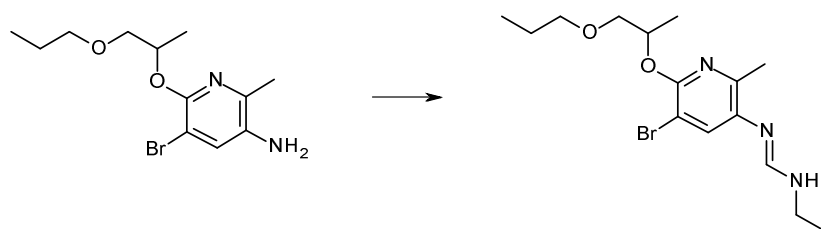
40

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.45 (s, 1H), 5.50 – 5.40 (m, 1H), 3.65 – 3.60 (m, 1H), 3.65 – 3.50 (m, 1H), 3.50 – 3.35 (m, 2H), 2.70 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.30 (m, 3H), 0.80 (t, 3H).

Preparación de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-amina

5 A una suspensión agitada de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-nitro-piridina (0.47 g, 1.41 mmol) en etanol (10 mL) se agregaron cloruro de amonio (0.15 g, 2.82 mmol, 2 equiv.), agua (2.8 mL) y luego hierro (0.32 g, 5.64 mmol, 4 equiv.). La mezcla de reacción se agitó durante 4 h con calor a 85°C. Dado que el monitoreo de la reacción indicó que aún quedaba mucho material de partida, se agregaron cloruro de amonio (0.75 g, 1.41 mmol, 1 equiv.) y hierro (0.16 g, 2.82 mmol, 2 equiv.) y la mezcla de reacción se agitó adicionalmente durante 10 h con calor a 85°C. Posteriormente, la LC-MS indicó que el material de partida se había consumido y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente antes de filtrarse sobre celite. El disolvente se retiró al vacío y el residuo se disolvió nuevamente con acetato de etilo (15 mL). La fase orgánica se lavó con una solución acuosa de NaOH 2N (2x25 mL), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo marrón, que se purificó mediante cromatografía en columna combiflash (gel de sílice, heptano/acetato de etilo + 10% trietilamina, v/v = 10/0 a 1/1). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y concentraron al vacío para proporcionar el compuesto del título (0.27 g, 63% de rendimiento) como un aceite naranja amarronado.

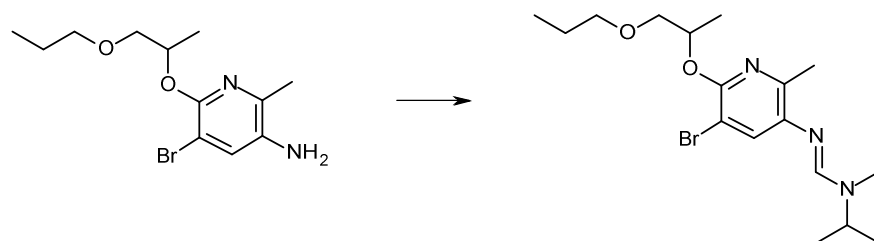
15 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.10 (s, 1H), 5.25 – 5.15 (m, 1H), 3.65 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.50 (m, 3H), 3.50 – 3.35 (ancho m, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.25 (m, 3H), 0.80 (t, 3H).

Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-formamidina

20 A una solución de N-etilformamida (0.070 mL, 0.91 mmol, 1.1 equiv.) en diclorometano (6.6 mL) se agregó oxiclورو de fósforo (0.085 mL, 0.91 mmol, 1.1 equiv.). La solución se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Luego se agregó por goteo una solución de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-amina (0.25 g, 0.83 mmol) en diclorometano (3 mL). La suspensión se agitó durante 2 h a temperatura ambiente y luego se vertió sobre una mezcla de solución acuosa de NaOH 2N (25 mL) y hielo. La capa acuosa se separó y se extrajo con diclorometano (2x15 mL). La fase orgánica se lavó con solución acuosa de NaOH 2N (25 mL) y salmuera (25 mL), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo amarillo oscuro, que se purificó mediante HPLC de fase inversa preparativa para proporcionar el compuesto del título (0.09 g, 29% de rendimiento) como un aceite naranja amarronado.

25 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 4.70 – 4.50 (ancho s, 1H), 3.75 – 3.60 (m, 1H), 3.55 - 3.45 (m, 3H), 3.50 – 3.35 (ancho m, 2H), 2.30 (s, 3H), 1.60 - 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.25 (m, 3H), 0.80 (t, 3H).

30

Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-metil-formamidina

35 A una solución de N-metil N-etilformamida (0.30 g, 2.37 mmol, 1.1 equiv, 80% p.) en diclorometano (4.0 mL) se agregó oxiclورو de fósforo (0.20 mL, 2.2 mmol, 1.1 equiv.). La solución se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Luego se agregó por goteo una solución de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-amina

5 (0.60 g, 2.0 mmol) en diclorometano (0.5 mL). La suspensión se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Luego se vertió sobre una mezcla de solución acuosa de NaOH 2N (25 mL) y hielo. La capa acuosa se separó, se extrajo con diclorometano (2x15 mL). La fase orgánica se lavó con solución acuosa de NaOH 2N (25 mL) y salmuera (25 mL), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo amarillo oscuro, que se purificó mediante HPLC de fase inversa preparativa para proporcionar el compuesto del título (0.30 g, 40% de rendimiento) como un aceite naranja.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.47 (ancho s, 1H), 7.25 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 2H), 3.70 – 3.64 (m, 3H), 3.60 – 3.40 (m, 3H), 2.94 (ancho s, 2H) 2.35 (d, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.25 (m, 6H), 0.90 (t, 3H).

Tabla 67

10 Esta tabla proporciona datos analíticos para compuestos de fórmula (I) preparados utilizando técnicas análogas a las descritas anteriormente, así como las descritas en el documento WO 12/146125 (págs. 370-378) y técnicas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo como las que se encuentran en el documento WO 08/101682 (págs. 22-33).

Compuesto No.	Fórmula estructural	Método LC: R _t (min); MS-ESI (m/z; (M+H) ⁺);
67.001	5-[(E)-[etil(metil)amino]metilenoamino]-6-metil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridina-3-carboxamida	Método 1 0.9 min.; 337
67.002	N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 1 0.76 min.; 372
67.003	N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 1 0.76 min.; 372
67.004	5-[(E)-[etil(metil)amino]metilenoamino]-N,N,6-trimetil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridina-3-carboxamida	Método 1 0.8 min.; 361
67.005	5-[(E)-[etil(metil)amino]metilenoamino]-N,6-dimetil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridina-3-carboxamida	Método 1 0.8 min.; 351
67.006	5-[(E)-[etil(metil)amino]metilenoamino]-6-metil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridina-3-carboxílico ácido	Método 1 0.7 min.; 338
67.007	N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 1 0.78 min.; 319
67.008	N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina	aceite
67.009	N'-[5-(difluorometil)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 2 13.04 min.; 342

ES 2 711 727 T3

Compuesto No.	Fórmula estructural	Método LC: R _t (min); MS-ESI (m/z; (M+H) ⁺);
67.010	N ¹ -[5-(difluorometoxi)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 1 0.85 min.; 360
67.011	N ¹ -[2,5-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 1 0.79 min.; 308
67.012	N-etil-N-metil-N ¹ -[2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]formamidina	Método 1 0.67 min.; 294
67.013	N ¹ -[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 1 0.76 min.; 372
67.014	N ¹ -[6-(2-aliloxi-1-metil-etoxi)-5-cloro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.08 min.; 326
67.015	N ¹ -[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 1 1.11 min.; 328
67.016	N ¹ -[6-[1-(aliloximetil)-2-metoxi-etoxi]-5-bromo-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.02 min.; 400
67.017	N ¹ -[6-(2-aliloxi-1-metil-etoxi)-5-ciano-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 0.96 min.; 317
67.018	N ¹ -[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina	aceite
67.019	Metil 5-[(E)-[etil(metil)amino]metilenoamino]-6-metil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridina-3-carboxilato	Método 1 0.80 min.; 352
67.020	N ¹ -[5-ciano-2-metil-6-[1-metil-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.33 min.; 422
67.021	N ¹ -[6-[2-(4-clorofenoxi)-1-metil-etoxi]-5-ciano-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.29 min.; 387

Compuesto No.	Fórmula estructural	Método LC: R _t (min); MS-ESI (m/z; (M+H) ⁺);
67.022	N ⁻ -[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-fenoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.21 min.; 353
67.023	N ⁻ -[5-cloro-2-metil-6-[1-metil-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.38 min.; 430
67.024	N ⁻ -[5-cloro-6-[2-(4-clorofenoxi)-1-metil-etoxi]-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.38 min.; 396
67.025	N ⁻ -[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-fenoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.23 min.; 362
67.026	N ⁻ -[5-bromo-6-[2-(4-clorofenoxi)-1-metil-etoxi]-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.37 min.; 440
67.027	N ⁻ -[5-bromo-2-metil-6-[1-metil-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.42 min.; 474
67.028	N ⁻ -[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-fenoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina	Método 3 1.25 min.; 406
67.029	N ⁻ -[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-ciclopropil-N-metil-formamidina	Método 1 0.77 min.; 371
67.030	1-(azetidín-1-il)-N-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]metanimina	Método 1 0.76 min.; 385

Métodos analíticos utilizados

Método 1: Se registraron los espectros de masa en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrúpolo único SQD o ZQ) equipado con una fuente de electropulverización. (Polaridad: iones positivos o negativos, Capilar: 3.00 kV, Rango de cono: 30-60 V, Extractor: 2.00 V, Temperatura de la fuente: 150°C, Temperatura de desolvatación: 350°C, Flujo de gas de cono: 0 L/Hr, Flujo de gas de desolvatación: 650 L/Hr, Rango de masa: 100 a 900 Da) y un Acquity UPLC de Waters: Bomba binaria, compartimento de columna calentado y detector de arreglo de diodos. Desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 m, 30 x 2.1 mm, Temp: 60°C, Rango de longitud de onda DAD (nm): 210 a 500, Gradiente de disolvente: A = agua + 5% MeOH + 0.05% de HCOOH, B= Acetonitrilo + 0.05% de HCOOH. Gradiente: 0 min 0% B, 100% A; 1.2-1.5 min 100% B: Flujo (ml/min) 0.85.

Método 2: Se registraron los espectros de masa en un Espectrómetro de masas de Shimadzu (espectrómetro de masas de cuadrúpolo único SQD o ZQ) equipado con una fuente de electropulverización (Polaridad: iones positivos

o negativos, Capilar: 1.5 kV, Rango de cono: no se conoce, Extractor: 5.00 V, Temperatura de la fuente: 200°C, Temperatura de desolvatación: 250°C, Flujo de gas de cono 90 L/Hr, Flujo de gas de desolvatación: 90 L/Hr, Rango de masa: 50 a 900 Da) y una SPD-20A de LC de Shimadzu: Desgasificador de disolvente, bomba binaria, compartimiento de columna calentado y detector ultravioleta. Columna: Diamonsil C18 (2) 5u 150*4.6 mm, Temp: 40°C, Rango de longitud de onda (nm) de SPD-20A: 210 a 500, Gradiente de disolvente: A = agua + 0.1% F₃CCOOH, B = Acetonitrilo + 0.1% F₃CCOOH; Gradiente: 0 min 10% B, 90% A; 15 min 100% B; Flujo 1.00 (ml/min).

Método 3: Se registraron los espectros de masa en un espectrómetro de masas de Waters ZQ2000 (espectrómetro de masas de cuadrúpolo único) equipado con una fuente de electropulverización (Polaridad: iones positivos, Capilar (kV) 3.5, Cono (V) 60.00, Extractor (V) 3.00, Temperatura de la fuente (°C) 150, Temperatura de desolvatación (°C) 350, Flujo de gas de cono (L/Hr) 50, Flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 800, Rango de masa: 140 a 800 Da) Rango de longitud de onda DAD (nm): 210 a 400, Tipo de columna: Waters ACQUITY UPLC HSS T3; Longitud de la columna: 30 mm; Diámetro interno de la columna: 2.1 mm; Tamaño de Partícula: 1.8 micrones; Temperatura: 60°C. Gradiente de disolvente: A = agua + 10% MeOH + 0.1% de HCOOH, B = Acetonitrilo + 0.1% HCOOH. Gradiente: 0 min 0% B, 100% A; 2.5-2.8 min 100% B; 0% A; 3.0 min 100% A, 0% B; Flujo (ml/min) 0.85.

15 Ejemplos biológicos

Blumeria graminis f. sp. tritici (*Erysiphe graminis f. sp. tritici*) / trigo / preventivo de disco de hoja (mildiú polvoriento en el trigo)

Segmentos de hoja del trigo cv. Kanzler se colocaron sobre agar en una placa de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizaron con el compuesto de prueba formulado diluido en agua. Los discos de hoja se inocularon agitando las placas con mildiú polvoriento sobre las placas de prueba 1 día después de la aplicación. Los discos de hojas inoculados se incubaron a 20°C y 60% de hr en un régimen de luz de 24 h de oscuridad y luego con 12 h de luz / 12 h de oscuridad en una cámara climatizada y la actividad de un compuesto se evaluó como el control porcentual de la enfermedad en comparación con un testigo sin tratar cuando aparece un nivel de daño por la enfermedad apropiado en segmentos de hojas de verificación sin tratar (6 – 8 días después de la aplicación).

Los siguientes compuestos proporcionaron a 200 ppm un control de al menos 80% de la enfermedad en esta prueba al compararse con discos de hojas testigo sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un gran desarrollo de la enfermedad.

Q.002, Q.003, Q.007, Q.008, Q.009, Q.010, Q.011, Q.013, Q.014, Q.015, Q.016, Q.017, Q.018, Q.020, Q.021, Q.022, Q.023, Q.024, Q.025, Q.026, Q.027, Q.028, Q.029, Q.030.

30 **Puccinia recondita f. sp. tritici** / trigo / preventivo de disco de hoja (roya marrón)

Segmentos de hoja del trigo cv. Kanzler se colocaron sobre agar en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizaron con el compuesto de prueba formulado diluido en agua. Los discos de hojas se inocularon con una suspensión de esporas del hongo 1 día después de la aplicación. Los segmentos de hojas inoculados se incubaron a 19°C y 75% de hr en un régimen de luz de 12 h de luz / 12 h de oscuridad en un gabinete climatizado y la actividad de un compuesto se evaluó como el control de la enfermedad porcentual en comparación con un testigo sin tratar cuando aparece un nivel de daño por la enfermedad apropiado en segmentos de hojas de verificación sin tratar (7 – 9 días después de la aplicación).

Los siguientes compuestos a 200 ppm proporcionaron un control de al menos 80% de la enfermedad en esta prueba al compararse con discos de hojas testigo sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un gran desarrollo de la enfermedad.

Q.002, Q.003, Q.007, Q.008, Q.009, Q.010, Q.011, Q.013, Q.014, Q.015, Q.016, Q.017, Q.018, Q.020, Q.021, Q.022, Q.023, Q.024, Q.025, Q.026, Q.028, Q.029, Q.030.

Puccinia recondita f. sp. tritici / trigo / curativo de disco de hoja (roya marrón)

Se colocaron segmentos de hojas de trigo cv. Kanzler en agar en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos). Los segmentos de hojas se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Las placas se almacenaron en oscuridad a 19°C y 75% de hr. El compuesto de prueba formulado diluido en agua se aplicó 1 día después de la inoculación. Los segmentos de hojas se incubaron a 19°C y 75% de hr en un régimen de luz de 12 h de luz / 12 h de oscuridad en un gabinete climatizado y la actividad de un compuesto se evaluó como el control de la enfermedad porcentual en comparación con un testigo sin tratar cuando aparece un nivel de daño por la enfermedad apropiado en segmentos de hojas de verificación sin tratar (6 – 8 días después de la aplicación).

Los siguientes compuestos a 200 ppm proporcionaron un control de al menos 80% de la enfermedad en esta prueba al compararse con discos de hojas testigo sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un gran desarrollo de la enfermedad.

Q.002, Q.003, Q.007, Q.008, Q.009, Q.010, Q.011, Q.012, Q.013, Q.014, Q.015, Q.016, Q.017, Q.018, Q.019,

Q.020, Q.021, Q.022, Q.023, Q.024, Q.025, Q.026, Q.027, Q.028, Q.029, Q.030.

Phakopsora pachyrhizi en soja. tratamiento preventivo

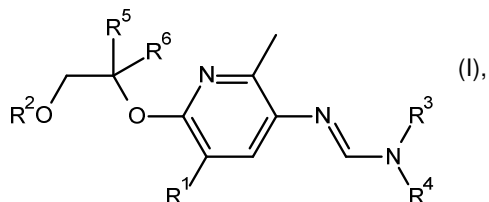
5 La actividad del compuesto se evaluó en 1 día de condiciones preventivas. Las plantas de soja con una primera hoja trifoliada completamente cerrada se pulverizaron con un pulverizador de pista y 50 l/ha de volumen de pulverizador con los compuestos de prueba, ya sea solo en una mezcla de tanque tal como se muestra en la tabla a continuación.
10 1 día después de la aplicación, se cortaron los discos de hojas de la primera hoja trifoliada y se colocaron en placas de múltiples pocillos sobre agar de agua. Se infestaron 5 discos de hojas por tratamiento con esporas de una cepa de roya de soja tolerante al triazol. Las placas de múltiples pocillos se sellaron y se colocaron en una incubadora 48 h en oscuridad y luego un ciclo de 12 h de luz/oscuridad. La infestación de roya en los discos de hojas se evaluó visualmente 11 días después de la aplicación y se calculó la actividad promedio en relación con la gravedad de la enfermedad en discos de hojas de verificación sin tratar.

Los siguientes compuestos a 200 ppm proporcionaron un control de al menos 80% de la enfermedad en esta prueba al compararse con discos de hojas testigo sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un gran desarrollo de la enfermedad:

15 Q.002, Q.003, Q.007, Q.008, Q.009, Q.010, Q.011, Q.012, Q.013, Q.014, Q.015, Q.016, Q.017, Q.018, Q.019 Q.020, Q.023, Q.024, Q.025, Q.026, Q.027, Q.028, Q.029, Q.030.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



en donde

5 R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH_2 , alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , NH (alquilo C_1-C_4), N (alquilo C_1-C_4)₂, CO (alquilo C_1-C_4), CO_2 (alquilo C_1-C_4), CO_2H , $CONH$ (alquilo C_1-C_4), CON (alquilo C_1-C_4)₂, SO_2NH (alquilo C_1-C_4), SO_2N (alquilo C_1-C_4)₂, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , alquil C_1-C_4 -alcoxi C_1-C_4 o alquinilo C_2-C_4 ;
 10 R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alquenilo C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , R^7 o -alquilo $C_1-C_2-R^7$, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 ;

R^3 y R^4 independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_3-C_6 ; o

R^3 y R^4 junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 3 a 6 miembros;

R^5 representa H, alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 ;

R^6 representa alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 ;

15 R^7 representa un sistema de anillos monocíclico o bicíclico fusionado de tres a diez miembros que puede ser aromático, parcialmente saturado o totalmente saturado y puede contener de 1 a 4 heteroátomos que se seleccionan del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, siendo posible para el sistema de anillos de tres a diez miembros en sí mismo ser sustituido opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 y haloalcoxi C_1-C_4 ;

20 y tautómeros/isómeros/enantiómeros/sales y N-óxidos de estos compuestos.

2. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 en donde

R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH_2 , alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , NH (alquilo C_1-C_4), N (alquilo C_1-C_4)₂, CO (alquilo C_1-C_4), CO_2 (alquilo C_1-C_4), CO_2H , $CONH$ (alquilo C_1-C_4), CON (alquilo C_1-C_4)₂, SO_2NH (alquilo C_1-C_4), SO_2N (alquilo C_1-C_4)₂, haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o alquinilo C_2-C_4 ;
 25 R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alquenilo C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_5 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquilo C_3-C_6 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquenilo C_3-C_6 , cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1-C_2 , haloalquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 y haloalcoxi C_1-C_2 ;

R^3 y R^4 independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_3-C_6 ; o

30 R^3 y R^4 junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 3 a 6 miembros;

R^5 representa H, alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 ;

R^6 representa alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 .

3. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en donde

R^1 representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH_2 , metilo, etilo, ciclopropilo, NH (alquilo C_1-C_2), N (alquilo C_1-C_2)₂, CO (alquilo C_1-C_2), CO_2 (alquilo C_1-C_2), CO_2H , $CONH$ (alquilo C_1-C_2), CON (alquilo C_1-C_2)₂, SO_2NH (alquilo C_1-C_2), SO_2N (alquilo C_1-C_2)₂, fluoroalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_2 o alquinilo C_2-C_4 ;
 35 R^2 representa alquilo C_3-C_6 , alquenilo C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_5 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquilo C_3-C_6 , -alquil C_1-C_2 -cicloalquenilo C_3-C_6 , cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1-C_2 , haloalquilo C_1-C_2 y haloalcoxi C_1-C_2 ;

40 R^3 y R^4 independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o cicloalquilo C_3-C_5 ; o

R^3 y R^4 independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o cicloalquilo C_3-C_5 ; o

R^3 y R^4 junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 5 miembros;

R^5 representa H o alquilo C_1-C_4 ;

R⁶ representa alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄.

4. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R¹ representa hidrógeno, halógeno, ciano, OH, NH₂, metilo, etilo, ciclopropilo, NHMe, NMe₂, COMe, CO₂Me, CO₂H, CONHMe, CONMe₂, SO₂NHMe, SO₂NMe₂, CHF₂, CF₃, OMe, OCHF₂ o acetilenilo;
- 5 R² representa alquilo C₃-C₆, alqueno C₃-C₆, alquino C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalqueno C₃-C₅, -alquil C₁-C₂-cicloalquilo C₃-C₆, -alquil C₁-C₂-cicloalqueno C₃-C₆ que puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro, alquilo C₁-C₂, fluoroalquilo C₁-C₂ y fluoroalcoxi C₁-C₂;
- R³ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo; o
- 10 R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 5 miembros;
- R⁵ representa H o metilo;
- R⁶ representa alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.
5. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R¹ representa hidrógeno, halógeno, ciano, metilo, etilo, ciclopropilo, CHF₂, CF₃, OMe u OCHF₂;
- 15 R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo -CH₂-ciclopropilo, -CH₂-ciclobutilo, -CH₂-ciclopentilo y -CH₂-ciclopentenilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro, metilo y difluorometoxi;
- 20 R³ es hidrógeno o metilo;
- R⁴ es metilo o etilo;
- R⁵ representa H o metilo;
- R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, metoxi o etoxi.
6. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;
- 25 R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi;
- R³ representa hidrógeno o metilo;
- R⁴ es etilo;
- 30 R⁵ es hidrógeno o metilo;
- R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, metoxi o etoxi.
7. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;
- 35 R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi;
- R³ representa hidrógeno o metilo;
- R⁴ es etilo;
- R⁵ es hidrógeno o metilo;
- R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo o ciclopentilo.
- 40 8. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;
- R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi;
- R³ representa hidrógeno o metilo;
- 45 R⁴ es etilo;

R⁵ es hidrógeno o metilo;

R⁶ representa metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo.

9. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;

5 R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, cada uno de los cuales puede sustituirse opcionalmente por uno o más grupos seleccionados independientemente del grupo que consiste en fluoro y difluorometoxi;

R³ representa hidrógeno o metilo;

R⁴ es etilo;

R⁵ es hidrógeno o metilo;

10 R⁶ es metilo.

10. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R¹ representa hidrógeno, Cl, Br, metilo, CHF₂ o ciano;

R² es n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ciclopropilo;

R³ representa hidrógeno o metilo;

15 R⁴ es etilo;

R⁵ es hidrógeno;

R⁶ es metilo.

11. Un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto es:

N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.002); o

20 N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.003); o

N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.013); o

N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.015); o

N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina (compuesto 67.018).

25 12. Una composición que comprende una cantidad fungicidamente efectiva de un compuesto de fórmula (I) tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que opcionalmente comprende al menos un ingrediente activo adicional.

30 13. Un método para controlar o prevenir enfermedades fitopatógenas en plantas útiles o en material de propagación de las mismas que comprende aplicar a las plantas útiles, al locus de las mismas o al material de propagación de las mismas una cantidad fungicidamente efectiva de un compuesto de fórmula (I) tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.