



No. 03-105590-00002-0000

 Fecha: 08-03-28 17:57:54 Dep: 2520 INJECCIONES
 No. 03-105590-00002-0000 Eje: 379 TASENACIONALII
 Tipo: 03 INFORMACION Folios: 112
FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1 SOLICITUD DE: ☒ Corrección de Error Material ☐ Modificación a una solicitud	
2 SOLICITANTE	Nombre: BASF AKTIENGELLSCHAFT Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania. Dirección: 67056 Ludwigsgafen, Alemania Domicilio: Ludwigsgafen, Alemania Teléfono: 546 09 70 Fax: 249 40 70 E-mail: clientes@cavelier.com
	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 217 92 11 E-mail: cavelier@cavelier.com
	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: 438.019 TP 31.929
4 Número de expediente: <u>03.105.590</u>	
5 Descripción de la corrección o modificación solicitada: Con el fin de subsanar errores tipográficos, presento a su Despacho nueva descripción y nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 10 reivindicaciones. Solicito a su Despacho que tenga en cuenta este nuevo texto al momento de realizar el examen de patentabilidad.	
6 Comprobante de pago No. <u>08-23.314</u> Fecha: <u>17 de marzo de 2008</u>	
7 Anexos ☒ Comprobante de pago de la tasa por valor de \$103.000.00 ☐ Poderes, si fuere el caso ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.	
8 NOMBRE: EMILIO FERRERO FIRMA:  C.C. 438.019 de Usaquén T.P.A. 31.929	

317
316

1.4 O-metil (6-cloro-3-propil-4H-1,3-benz [e]
oxazin-4(3H)-ona)-2-oxima

Una solución de 500 mg (2,0 mmoles) de 6-cloro-3-propil-4H-1,3-benz [e] oxazin-4(3H)-ona-2-oxima en 20 ml de dimetilformamida fue agregado inmediatamente, a temperatura ambiente, con agitación, a 80 mg (2,1 mmoles) de hidruro de sodio (60%) en 10 ml de dimetilformamida. 430 mg (3,0 mmoles) de yoduro de metilo fueron luego agregados, y la mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 16 h. La mezcla resultante fue vertida en 50 ml de una solución de dihidrogenfosfato de sodio acuoso (10% de fuerza) y extraída 4 veces en cada caso con 50 ml de metil terc-butil éter. Los extractos combinados fueron lavados con 30 ml de una solución de cloruro de sodio saturada, secado sobre sulfato de sodio y concentrado bajo presión reducida. Esto dio el compuesto del título como un producto crudo que, por purificación, fue lavado sucesivamente con dietil éter y n-hexano. Esto dio 230 mg del compuesto del título de punto de fusión 158 °C.

3/8
3/7

Ejemplo 2: o-metil-(6-yodo-3-propil-4H-1,3-benz [e]
oxazin-4(3H)-ona)-2-oxima (compuesto I-A1.4)

2.1 o-metil-(6-yodo-3-propil-4H-1,3-benz [e]
oxazin-4(3H)-ona)-2-oxima

2,0 g (6,6 mmoles) de 2-cianato-5- yodobenzoato, de hidrocloruro de o-metilhidroxilamina y 0,55 g (6,6 mmoles) de bicarbonato de sodio fueron agitados durante una hora en 20 ml de metanol a temperatura ambiente. El solvente fue luego removido bajo presión reducida y el residuo fue agregado a 10 ml de 10% por peso de hidróxido de sodio. Después de 5 minutos el valor del pH fue ajustado a 6-8 con 10 % por peso de ácido clorhídrico. El precipitado fue filtrado, lavado y secado bajo presión reducida. Producción: 2,08 g de un sólido blanco. ^1H -RMN (d_6 -DMSO, Es el isómero 2 en observación) δ =3,70(s); 7,12 y 7,18 (d); 8,00 (m); 8,05 (s); 11,35 y 11,70 (s).

318
38

2.1 o-metil-(6-yodo-3-propil-4H-1,3-benz [e]
oxazin-4(3H)-ona)-2-oxima

Mientras la agitación, 2,94 g (9,2 mmoles) de o-metil-(6-yodo-4H-1,3-benz [e] oxazin-4(3H)-ona)-2-oxima en 50 ml de dimetil sulfoxido fueron tratados con 1,24 g (1,1 mmoles) de terc-butilato de potasio a temperatura ambiente y agitado después durante 5 minutos, la temperatura se elevó a 30 °C. Luego, 1,40 g (1,1 mmoles) de bromopropano fueron agregados y la mezcla fue agitada durante 16 h a temperatura ambiente. La mezcla fue agregada a 100 ml de una solución de hidrogenofosfato de sodio acuoso y se extrajo 3 veces cada uno con 100 ml de metil terc-butil éter. Los extractos combinados fueron lavados con 30 ml de una solución de hidrogenofosfato de sodio y una vez con 30 ml de una solución salina saturada, secado sobre sulfato de sodio, y concentrado bajo presión reducida. Producción: 2,2 g de un sólido blanco. ¹H-RMN (CDCl₃) δ=0,95(t); 1,75 (m); 3,90 (s); 3,93 (q); 7,00 (d); 7,87 (d); 8,32 (s).

220
319

Los compuestos activos de la fórmula general I-A1 en la tabla 4 adelante fueron producidos análogamente.

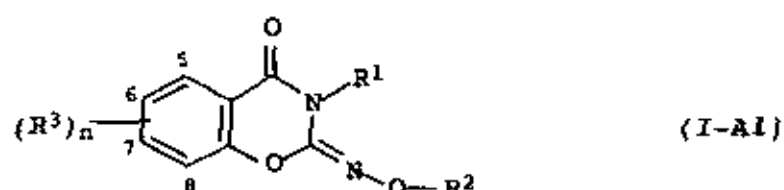


Tabla 4:

No.	R ¹	R ²	n	R ³	Datos físicos
I-A1.4	n-propilo	metilo	1	6-yodo	126°C
I-A1.8	n-propilo	etilo	1	6-yodo	143°C
I-A1.10	n-propilo	n-propilo	1	6-cloro	79°C
I-A1.12	n-propilo	n-propilo	1	6-yodo	120°C
I-A1.20	n-butilo	metilo	1	6-yodo	113°C
I-A1.24	n-butilo	etilo	1	6-yodo	137°C
I-A1.28	n-butilo	n-propilo	1	6-yodo	105°C
I-A1.68	Ciclopropilometilo	metilo	1	6-yodo	141°C
I-A1.72	Ciclopropilometilo	etilo		6-yodo	119°C
I-A1.76	Ciclopropilometilo	n-propilo		6-yodo	1H-NMR (CDCl ₃) 8 = 0,48 (m) ; 0,97 (t) ; 1,36 (m) ; 1,75 (m) ; 3,87 (d) ; 4,00

32
320

					(t) ; 7,04 (d) ; 7,85 (d) ; 8,32 (s).
1- Al.129	n-propilo	n-propilo	0	--	52°C
1- Al.130	n-propilo	n-propilo	1	6- metilo	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) d= 0,93 (t) ; 1, 03 (t) ; 1,68 (m) ; 2,40 (s) ; 3,75 (t) ; 4,02 (t) ; 7,35 (d) ; 7,55 (d) ; 7,70 (s)
1- Al.131	metilo	n-propilo	1	6- metilo	50°C
1- Al.132	n-propilo	metilo	1	6- metilo	125°C
1- Al.133	n-propilo	metilo	1	6- metoxi	107°C
1- Al.134	ciclopro- pilometilo	2-propilo	1	6-yodo	88°C
1- Al.135	ciclopro- pilometilo	ciclopro- pilometilo	1	6-yodo	142°C
1- Al.136	n-butilo	ciclopro- pilometilo	1	6-yodo	121°C
1- Al.137	n-propilo	ciclopro- pilometilo	1	6-yodo	155°C
1- Al.138	n-butilo	2-propilo	1	6-yodo	89°C
1- Al.139	n-propilo	2-propilo	1	6-yodo	90°C

322
321

Ejemplos de uso:

Ejemplos de la actividad contra hongos dañinos

La actividad fungicida de los compuestos de la fórmula I fueron demostrados mediante los siguientes experimentos:

Los compuestos activos fueron usados como preparaciones acuosas de compuestos activos que contenían el compuesto activo en una concentración de 250 ppm, 63 ppm, 16 ppm y 4 ppm, respectivamente. La preparación acuosa del compuesto activo fue preparado diluyendo una solución de 10% en peso del compuesto activo, 63% en peso de ciclohexanona y 27% en peso de emulsificador (20 partes por peso de Nekanil® LN (Lutensol® AP6, agente humectante que tiene acción de dispersión y emulsificación basado en alquilfenoles etoxilados) y 10 partes en peso de Wettol® EM (emulsificador no iónico basado en aceite de castor etoxilado)) con agua en la cantidad requerida para la concentración deseada.

223
302

Ejemplo de uso 1 - actividad protectora contra mildew en pepinos

Hojas de plántulas de pepino del cultivo "Chinesische Schlange" que han crecido en materas fueron, en la etapa de cotiledón, rociadas a un punto con una preparación acuosa de compuesto activo. 20 horas después de la cubierta de rociado se ha secado las plantas fueron noculadas con una suspensión de esporas de mildew del pepino (*Spharoteca Fuliginea*). Las plantas fueron luego cultivadas en un invernadero a 20-24 °C y 60-80% de humedad atmosférica relativa durante 7 días. La extensión del desarrollo del mildew fue luego determinada visualmente en un % de infección del área de cotiledón.

En este ensayo, aún las plantas que han sido tratadas solo con 4 ppm del compuesto activo del ejemplo 1 (compuesto I-A1.2 de la tabla 1) no mostraron infección, mientras que las plantas no tratadas fueron infectadas 90%. Índices de aplicación superior dieron el mismo resultado como 4 ppm. Por otra parte, el uso de otros compuestos de la tabla 4 dio el resultado mostrado en la tabla 5 adelante.

323

Tabla 5

Compuesto Activo	Porcentaje de infección de hojas en la concentración prescrita del compuesto activo en el trabajo del compuesto activo acuoso		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
Compuesto I-A1. 2	0	0	0
compuesto I-A1. 4	0	0	0
compuesto I-A1. 8	0	0	0
compuesto I-A1. 12	0	0	0
compuesto I-A1. 20	0	0	0
compuesto I-A1. 24	0	0	0
compuesto I-A1. 28	0	0	0
compuesto I-A1. 68	0	0	0
compuesto I-A1. 72	0	0	0
compuesto I-A1. 76	0	0	0
compuesto I-AI.132	0	10	10
compuesto I-	0	5	10

325
324

Al. 133			
compuesto I-	0	0	0
Al. 134			
compuesto I-	0	0	3
Al. 135			
compuesto I-	0	0	
Al. 136			
compuesto I-	0	0	
Al. 137			
compuesto I-	0	0	
Al. 138			
compuesto I-	0	0	
Al. 139			
No tratado	90		

Ejemplo de uso 2 - actividad protectora contra mildew de trigo causado por *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma *tritici* *specialis*

El primer desarrollo completo de las hojas de plántulas de trigo de la variedad "Kanzler" que han crecido en materias fueron rociadas hasta un punto con una preparación acuosa de compuesto activo preparado de una solución que contiene 10% de compuesto activo, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsificador. 24 horas después de que la cubierta rociada se ha secado sobre las plantas

325
326

estas fueron inoculadas con una suspensión de espora acuosa de mildew de trigo (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma *tritici specialis*). Las plantas fueron luego cultivadas en un invernadero a 20-24 °C y 60-90 % de humedad atmosférica relativa. Después de 7 días del desarrollo de la extensión del mildew fue determinada visualmente en un porcentaje de infección de las hojas los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6:

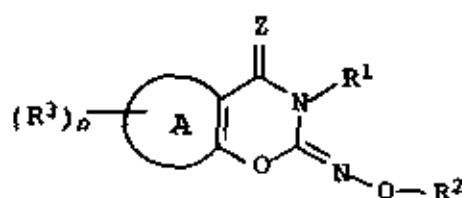
Compuesto Activo	Porcentaje de infección de hojas en la concentración prescrita del compuesto activo en el trabajo del compuesto activo acuoso		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
Compuesto I- Al. 2	0	0	0
compuesto I- Al. 4	0	0	0
compuesto I- Al. 8	0	0	0
compuesto I- Al. 12	0	0	0
compuesto I- Al. 20	0	0	0
compuesto I-	0	0	0

326
327

A1. 24			
compuesto I- A1. 28	0	0	0
compuesto I- A1. 68	0	0	0
compuesto I- A1. 72	0	0	0
compuesto I- A1. 76	0	0	0
compuesto I- AI.132	0	0	0
compuesto I- A1. 133	0	0	20
compuesto I- A1. 134	0	0	0
compuesto I- A1. 135	0	0	5
compuesto I- A1. 136	0	0	
compuesto I- A1. 137	0	0	
compuesto I- AI. 138	0	0	
compuesto I- AI. 139	0	0	
No tratado	85		

328
328REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de oxazin(eti)ona de la fórmula I



En los cuales las variables Z, A, R¹, R², R³ y n son

como se define adelante:

Z es oxígeno o azufre,

A es un carbociclo de 5 o 6 miembros o un heterociclo de 5 o 6 miembros que tienen 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S, cada uno de tales ciclos se fusionan al anillo de oxazin(eti)ona vía dos átomos de carbono;

n es un número de 0 a 4;

R^1 es hidrógeno, es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , los cuales son en cada caso sustituidos o no sustituidos mediante $O-R^4$, $C(O)O-R^5$, NR^6R^7 , $C(O)NR^6R^7$, $S-R^8$, cicloalquilo C_3-C_6 , fenilo o mediante heterociclilo saturado o no saturado con 5 o 6 miembros que tienen 1 a 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N; O y S; en donde fenilo y heterociclilo pueden ser mono-di- o trisustituidos, haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 o haloalquinilo C_2-C_6 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 o ciclopropilmetilo;

R^3 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6 ;
y en cual

R^4 , R^5 independientemente el uno del otro son hidrógenos, alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 o haloalquinilo C_2-C_6 , hidroxialquilo C_1-C_4 , hidroxicarbonilo C_1-C_4 -

329
330

alquilo, C₁-C₄-alcoxi -C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄ -alcoxi o C₁-C₄-alcoxycarbonil-C₁-C₄-alquilo;

R⁶, R⁷ independientemente el uno del otro son hidrógenos, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalqueno C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆, hidroxí C₁-C₄-alquilo, hidroxycarbonil C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi -C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄ -alcoxycarbonil- C₁-C₄-alquilo;

R⁶ y R⁷ juntos con el átomo de nitrógeno al cual ellos están adheridos también pueden formar un N-heterociclo saturado con 5, 6 o 7 miembros los cuales pueden contener un heteroátomo adicional seleccionado del grupo que consiste de O, N y S y/o que puede ser sustituido mediante 1 a 4 grupos alquilo C₁-C₆;

R⁸, representa alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalqueno C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆, hidroxí C₁-C₄-alquilo, hidroxycarbonil C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi -C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄ -alcoxycarbonil- C₁-C₄-alquilo;

330
331

Y las sales útiles agrícolamente de los compuestos I de oxazin(eti)ona.

2. Un compuesto como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde A es un anillo de benceno, tiofeno o piridina fusionado.
3. Un compuesto como se reivindicó en la reivindicación 1 o 2 donde R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 o cicloalquilo- C_3-C_8 -alquilo- C_1-C_4 .
4. Un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde n es 1, 2, 3 o 4.
5. Un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R^3 es alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , o halógeno.
6. Un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde A es un

331
322

anillo de benceno fusionado y las variables Z, R^1 , R^2 , R^3 y n son como se define adelante:

Z es oxígeno o azufre;

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 o cicloalquilo- C_3-C_8 -alquilo- C_1-C_4 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 o ciclopropilmetilo;

R^3 es ciano, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o halógeno;

n es 1 o 2.

7. Un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde A es un anillo tiofeno fusionado y las variables Z, R^1 , R^2 , R^3 y n son como se define adelante:

Z es oxígeno o azufre;

132
323

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenoilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenoilo C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 o cicloalquilo- C_3-C_6 -alquilo- C_1-C_4 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 o ciclopropilmetilo;

R^3 es alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o halógeno;

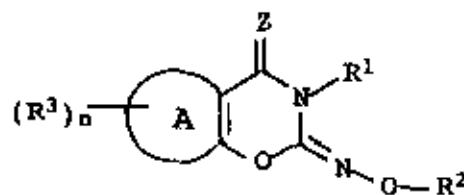
n es 1 o 2.

8. El uso de compuestos de la fórmula I y sus sales útiles agrícolamente como se reivindicó en la reivindicación 1 para controlar hongos fitopatógenicos.

9. Una composición, que comprende una cantidad efectiva fungicidamente de al menos un compuesto de la fórmula I y/o en al menos una sal útil agrícolamente de I como se reivindicó en la reivindicación 1 y en al menos un portador.

331
237RESUMEN

Compuestos de oxazin(eti)ona de la fórmula I



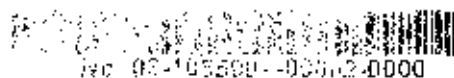
En los cuales las variables Z, R¹, R², R³ y n son como se definió en la reivindicación 1 y A es un carbociclo de 5 o 6 miembros o un heterociclo de 5 o 6 miembros que tienen 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S, cada uno de tales ciclos se fusionan al anillo de oxazin(eti)ona vía dos átomos de carbono y las sales útiles agrícolaemente de los compuestos I de oxazin(eti)ona son descritos.

Por otra parte, la invención describe el uso de compuestos I y sus sales para controlar hongos fitopatogénicos, tales composiciones comprenden los compuestos I y/o sus sales en una cantidad efectiva

36
26

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

ACT. 130 - FOLIO 1 - NO. DE INDUSTRIA Y COMERCIO



NO. 00-000000-000000000000
FOLIO 130 - FOLIO 1 - NO. DE INDUSTRIA Y COMERCIO
FOLIO 130 - FOLIO 1 - NO. DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RECIBO FISCAL DE GASTO : 30 - 22,314
FECHA : MARZO 17 DE 1938

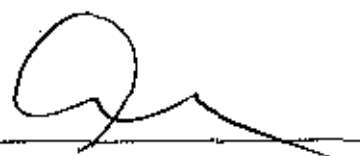
IMPORTE COMPROBACIONES

APROBANTE	TIPO GASTO	MONEDA	CUENTA	IMPORTE	COTIZACION	IMPORTE
CANCELADO APROBADO	RECIBO DE GASTO			12,314	1,000,000	12,314,000.00

IMPORTE COMPROBACIONES

IMPORTE	RENTISTAS	IMPORTE	TOTAL IMPORTE
1. GASTOS (1-00) GASTOS DE MODALIDAD Y MODIFICACION		12,314,000.00	12,314,000.00
2. GASTOS (1-00) GASTOS DE MODALIDAD Y MODIFICACION		12,314,000.00	12,314,000.00
TOTAL		24,628,000.00	24,628,000.00

GEN: CIENTO TRECE MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE GASTO RELACIONADO AL EXPERIMENTO NO. _____

Colo 00361-841-017-3

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

RADICACIÓN EXPEDIENTE No. 03-105590

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE **PATENTE DE INVENCION**

FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No **536** DE

FECHA **30 DE ENERO DE 2004** EL TÉRMINO HÁBIL SEÑALADO POR LA LEY

EXPIRA EL **28 DE ABRIL DE 2004**

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de *patentabilidad* so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI _____

NO X

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

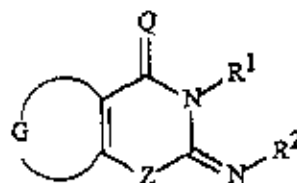
339
339

(51) International Patent Classification ⁷ : C07D 265/22, 279/08, 413/04, 417/04, 239/95, 461/04, 405/04, 409/04, 413/12, 417/12, A01N 43/54, 43/86, 43/90	A1	(11) International Publication Number: WO 00/51992 (43) International Publication Date: 8 September 2000 (08.09.00)
(21) International Application Number: PCT/US00/04578 (22) International Filing Date: 23 February 2000 (23.02.00) (30) Priority Data: 60/122,813 4 March 1999 (04.03.99) US (71) Applicant (for all designated States except US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): BEREZNAK, James, Francis [US/US]; 153 Nottingham Court, Aston, PA 19014 (US). MARSHALL, Eric, Allen [US/US]; 23 Cimanon Circle, Elkton, MD 21921 (US). (74) Agent: HEISER, David, E.; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).		(81) Designated States: AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPD patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.

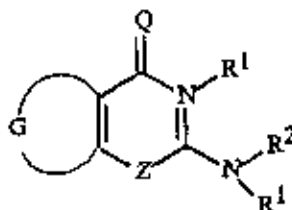
(54) Title: FUSED BICYCLIC OXAZINONE AND THIAZINONE FUNGICIDES

(57) Abstract

Compounds of Formulae (I) and (II), and their N-oxides and agriculturally suitable salts, are disclosed which are useful as fungicides wherein Z is O, S(O)_n or NR³; n is 0, 1, or 2; Q is O or S; G is, together with the two linking carbons, a substituted fused phenyl or a substituted fused 5- or 6-membered aromatic heterocyclic ring; and R¹, R² and R³ are as defined in the disclosure. Also disclosed are compositions containing the compounds of Formulae (I) and (II) and a method for controlling plant diseases caused by fungal plant pathogens which involves applying an effective amount of a compound of Formulae (I) or (II).



(I)



(II)

339
~~340~~

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

202085
Bogotá, D.C.,

Abogado
EMILIO FERRERO

ASUNTO	Radicación	03105590
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio	
	Folios	5 6499

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐

Vía Nacional ☐

Vía PCT (fase nacional) ☒ Cap. I ☒ Cap. II ☐

No. Sol. Internacional: PCT/EP02/05499
Fecha de Presentación Internacional: 2002-05-17

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

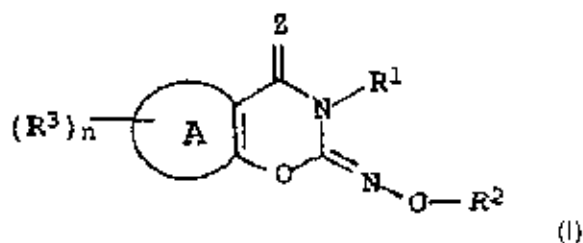
1. Documentos estudiados

Capítulo descriptivo: Folios 98 a 198 tal y como fueron presentados.
Folios 227 a 327 segunda radicación.
Capítulo reivindicatorio: Folios 199 a 205 tal y como fueron presentados.
Folios 328 a 334 segunda radicación.
Prioridad: Folio 2 DE 10124798,2 2001-05-21.

2. Objeto de la invención

Título de la solicitud: Compuestos de Oxacin(tí)ona utilizados como fungicidas.
Folio 1.

Objeto de la invención: El objeto de la presente solicitud de patente de invención se refiere a compuestos de oxazin(etí)ona de la fórmula (I).



El problema técnico planteado en la presente solicitud de patente indica que algunos de los fungicidas basados en oxazinona conocidos no son satisfactorios respecto a su actividad y/o selectividad para hongos fitopatógenicos. Por lo tanto

existe la necesidad de nuevos compuestos que permitan mejor control de hongos fitopatógenicos. Para solucionar este problema técnico la solicitud plantea nuevas oxazin(eti)ona de fórmula (I) que son altamente activos.

El objeto de la solicitud definido anteriormente se clasificó en la IPC C07D 265/24.

De la solicitud de Patente

2.1. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

En términos generales el capítulo reivindicatorio es muy amplio. La formula Markush (I) cubre muchas estructuras para el derivado de oxazin(eti)ona de interés. Lo cual hace que la materia de la reivindicación no se encuentre enteramente sustentada en la descripción, pues allí solo se presentaron algunos estudios con compuestos específicos. De esta forma las reivindicaciones llegan a ser especulativas y sólo presentan una generalización a partir de ensayos puntuales.

En conclusión, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de concisión, claridad y sustento en la descripción de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486 o art.22 Tratado PCT.

3. **Reivindicaciones relativas a un uso o a un segundo uso** (artículos 14 y 21 D 486)

La reivindicación 8 hace referencia al uso de los compuestos de fórmula (I). Lo cual de acuerdo con el artículo 14 no es patentable pues no corresponde a una invención de producto ni de procedimiento.

Asimismo el método de la reivindicación 10 no divulga un método propiamente dicho. Pues un método ó procedimiento es definido por una secuencia lógica de etapas ó pasos que conducen a la fabricación de un producto que reviste una forma tangible. Y resulta evidente que la llamada etapa de "tratar" no conduce a la fabricación de un producto con una forma tangible. Más bien el método reivindicado se refiere al uso de los compuestos de formula (I) para el control de hongos fitopatógenicos. Lo cual no es patentable a partir del artículo 21 de la Decisión 486.

4. Determinación del Estado de la Técnica

Considerando que la fecha de la prioridad de la solicitud internacional PCT es 2001-05-21, se realizó la búsqueda en el estado de la técnica y se encontraron los documentos relacionados a continuación, que pueden afectar la patentabilidad del objeto de la presente solicitud:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	WO00/51992	Fused bicyclic oxazinona and thiazinone fungicides	2000-09-08

5. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

5.1. Nivel inventivo (artículo 18 D486)

La solicitud de patente en estudio presenta un compuesto de oxazin(eti)ona de fórmula (I).

Además la solicitud no presenta resultados comparativos que evidencien un salto cualitativo en la técnica ó un efecto sorprendente en términos de mayor actividad, tal como se había planteado inicialmente.

Ahora bien, la composición para el control de enfermedades vegetales de la reivindicación 4, también carece de nivel inventivo; pues solo presenta de forma general la posibilidad de combinar el compuesto de fórmula (I) con un portador adecuado, lo cual solo corresponde a una práctica común en el arte de formular agroquímicos.

Por último el método de la reivindicación 10 solo se refiere al uso del compuesto de fórmula (I); pero además carece de altura inventiva debido a que la etapa de "tratar el hongo ó los materiales, plantas, semillas o el suelo amenazado" corresponde a un proceso de aplicación universalmente conocido y utilizado en el campo de los agroquímicos.

6. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Nº	Documento Nº	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	W000/S1992	1-10	Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única Nº 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL

Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha

29 MAYE 2008

CONCEPTO TÉCNICO No. 1589	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 202085
---------------------------	---

7A
223

C₆, alquenilo C₃-C₄, haloalquenilo C₃-C₄, alcoxialquilo C₁-C₄, y cicloalquilmetilo C₃-C₆;

R² es alquilo C₁-C₃, haloalquilo o C₁-C₃;

R³ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, en particular metilo, haloalquilo C₁-C₄, en particular difluorometilo, trifluormetilo o 2,2,2-trifluoroetilo, haloalcoxi C₁-C₄. E particular difluorometoxi, o, particularmente preferible, halógeno. De preferencia muy particular se da para cloro, bromo o yodo;

n es 1, o 2.

Entre estos, se da particular preferencia a los compuestos I-A1 en el cual uno de los sustituyente R³ se ubica en 1 posición 6.

23
24

Se da particular preferencia a los compuestos de la fórmula I-A1 en el cual R^2 es ciclopropilmetilo y R^1 , R^3 y n son como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula I-A1 son los compuestos de I-A1.13, IA16 y I-A19 son los compuestos en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada uno de los casos tienen los significados dados en una de las filas de las tablas 2 (Compuestos I-A13.1 a I-A13.18, IA16.1 a I-A16.18 y IA19.1 a IA19.18).

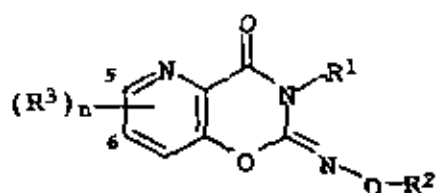
Tabla 2:

	R^1	R^2	n	R^3
1	n-propilo	metilo	1	5-cloro
2	n-propilo	metilo	1	6-cloro
3	n-propilo	metilo	0	--
4	n-butilo	metilo	1	5-cloro
5	n-butilo	metilo	1	6-cloro
6	n-butilo	metilo	0	--
7	n-propilo	etilo	1	5-cloro

275
276

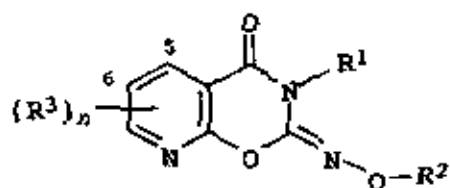
8	n-propilo	etilo	1	6-cloro
9	n-propilo	etilo	0	--
10	n-butilo	etilo	1	5-cloro
11	n-butilo	etilo	1	6-cloro
12	n-butilo	etilo	0	--
13	n-propilo	n-propilo	1	5-cloro
14	n-propilo	n-propilo	1	6-cloro
15	n-propilo	n-propilo	0	--
16	n-butilo	n-propilo	1	5-cloro
17	n-butilo	n-propilo	1	6-cloro
18	n-butilo	n-propilo	0	--

Ejemplo de compuestos I preparados son adicionalmente de la fórmula general I-A2 en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la Tabla 2 (compuestos I-A2.1 a I-A2.18).

276
277

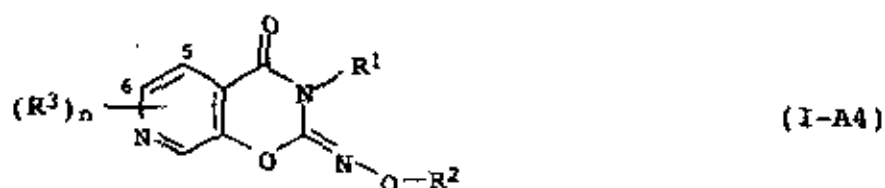
(I-A2)

Ejemplo de compuestos I preparados son adicionalmente de la fórmula general I-A3 en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la Tabla 2 (compuestos I-A3.1 a I-A3.18).

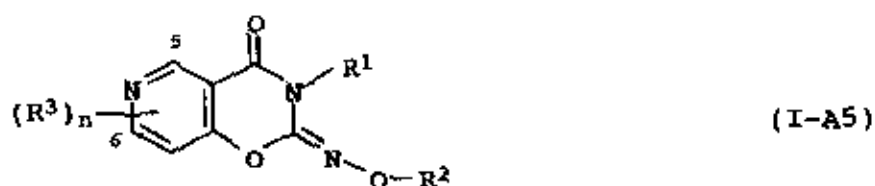


(I-A3)

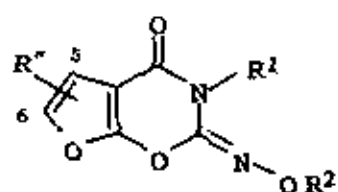
Ejemplo de compuestos I preparados son adicionalmente de la fórmula general I-A4 en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la Tabla 2 (compuestos I-A4.1 a I-A4.18).

278
277

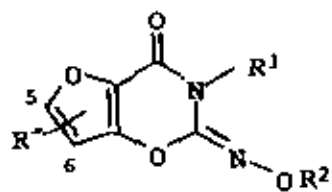
Ejemplo de compuestos I preparados son adicionalmente de la fórmula general I-A5 en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la Tabla 2 (compuestos I-A5.1 a I-A5.18).



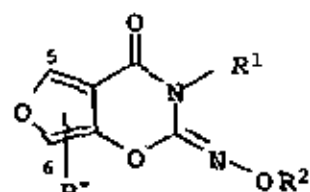
Ejemplos adicionales de los compuestos I de acuerdo con la invención son los compuestos de la fórmula general I-A6, I-A9, I-A10, I-A11, I-A12, I-A14, I-A15, I-A17, I-A18, I-A20, I-A27, I-A31, I-A33, I-A36, I-A37 en donde las variables R^1 , R^2 y R' o R'' en cada caso tiene los significados dados en uno de las filas 1 a 27 o 19 a 36 de la Tabla 3.

279
278

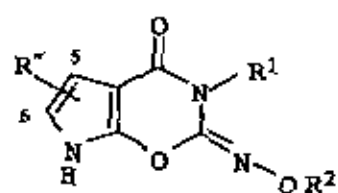
(I-A11)



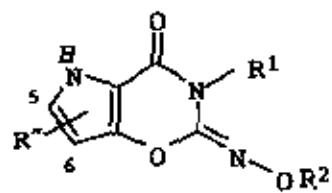
(I-A14)



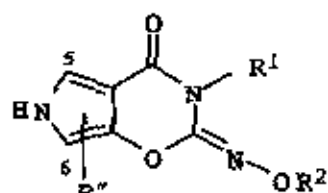
(I-A17)



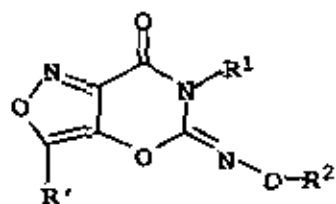
(I-A15)



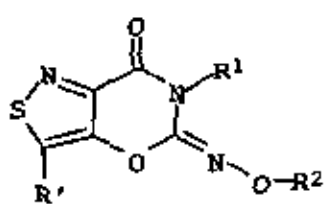
(I-A12)



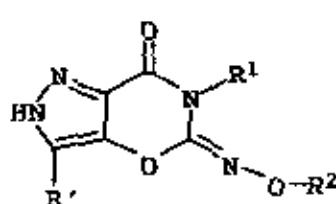
(I-A18)



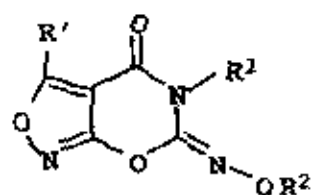
(I-A21)



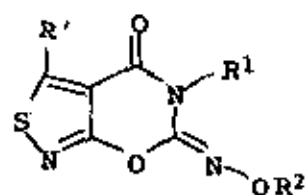
(I-A22)



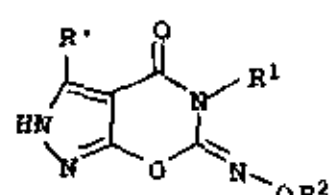
(I-A24/A37*)

280
279

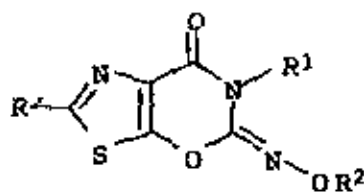
(I-A20)



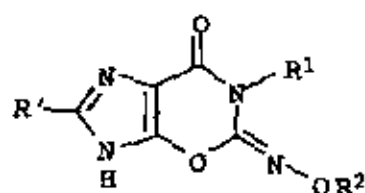
(I-A23)



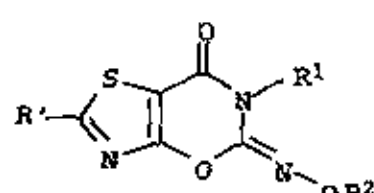
(I-A25/A36*)



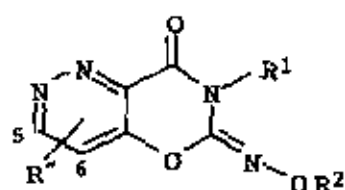
(I-A27)



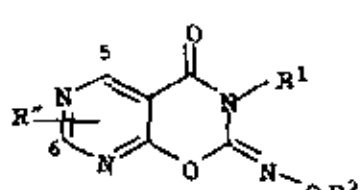
(I-A26)



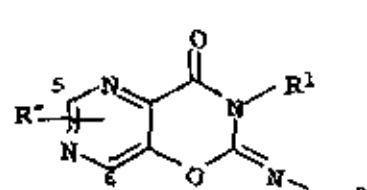
(I-A33)



(I-A6)



(I-A8)



(I-A10)

Tabla 3:

	R ¹	R ²	n	R'	R''
1	n-propilo	metilo	1	--	5-cloro
2	n-propilo	metilo	1	--	6-cloro
3	n-butilo	metilo	1	--	5-cloro
4	n-butilo	metilo	1	--	6-cloro
5	n-propilo	etilo	1	--	5-cloro
6	n-propilo	etilo	1	--	6-cloro

28X
280

7	n-butilo	etilo	1	--	5-cloro
8	n-butilo	etilo	1	--	6-cloro
9	n-propilo	n-propilo	1	--	5-cloro
10	n-propilo	n-propilo	1	--	6-cloro
11	n-butilo	n-propilo	1	--	5-cloro
12	n-butilo	n-propilo	1	--	6-cloro
13	ciclopropil ometilo	metilo	1	--	5-cloro
14	ciclopropil ometilo	metilo	1	--	6-cloro
15	ciclopropil ometilo	etilo	1	--	5-cloro
16	ciclopropil ometilo	etilo	1	--	6-cloro
17	ciclopropil ometilo	n-propilo	1	--	5-cloro
18	ciclopropil ometilo	n-propilo	1	--	6-cloro
19	n-propilo	metilo	0		H
20	n-butilo	metilo	0		H
21	n-propilo	etilo	0		H
22	n-butilo	etilo	0		H

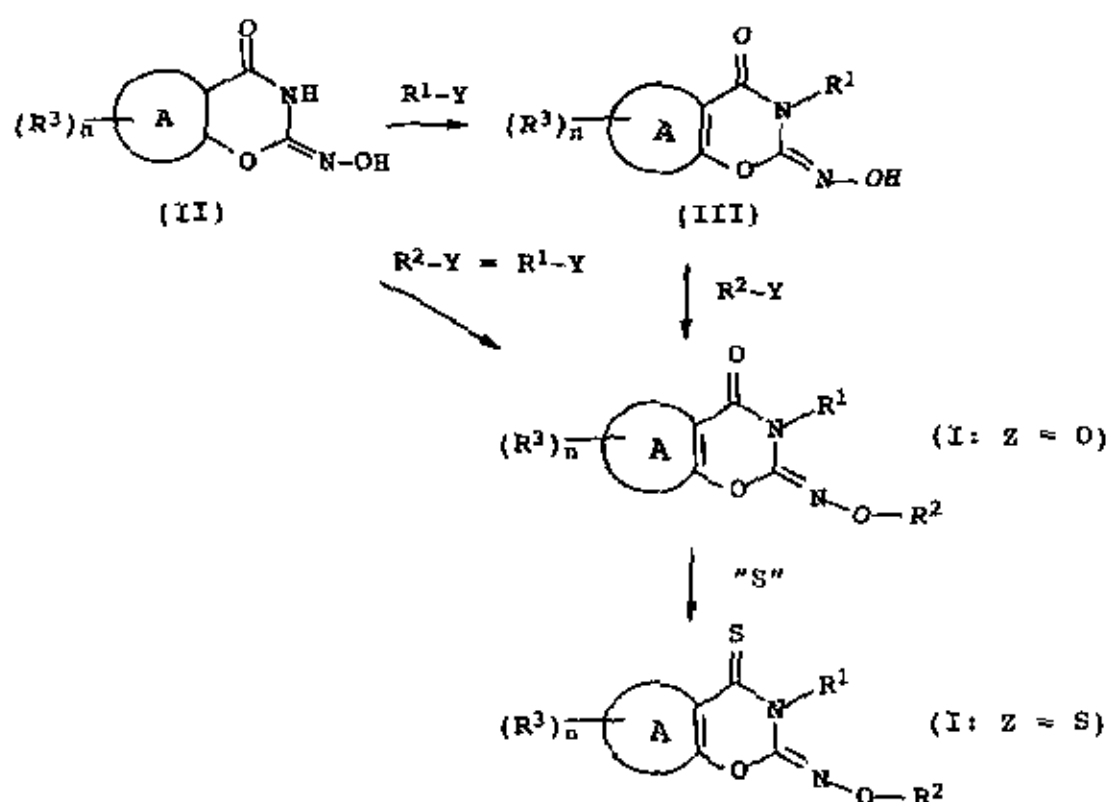
282
281

23	n-propilo	n-propilo	0		H
24	n-butilo	n-propilo	0		H
25	ciclopropil ometilo	metilo	0		H
26	ciclopropil ometilo	etilo	0		H
27	ciclopropil ometilo	n-propilo	0		H
28	n-propilo	metilo	1	cloro	--
29	n-butilo	metilo	1	cloro	--
30	ciclopropil ometilo	metilo	1	cloro	--
31	Propilo	etilo	1	cloro	--
32	n-butilo	etilo	1	cloro	--
33	ciclopropil ometilo	n-propilo	1	cloro	--
34	n-propilo	n-propilo	1	cloro	--
35	n-butilo	n-propilo	1	cloro	--
36	ciclopropil ometilo	n-propilo	1	cloro	

283
282

Los compuestos de oxazinona de la fórmula I puede ser preparado en una forma análoga a un proceso descrito en la literatura (ver *Chemise Berichte* 97, (1964), p. 3012 y 98, (1965) p. 144) mostrado en el esquema 1. En el esquema 1, las variables R^1 , R^2 , R^3 , n y A son como se definió anteriormente. Y denota un grupo saliente desplazable nucleofílicamente.

Esquema 1:



28/11/83

Para este fin, las 2-hidroxiiminooxazinonas de la fórmula II son alquiladas sucesivamente para dar los compuestos I. si R^1 y R^2 son idénticos, la alquilación puede ser llevada a cabo en una etapa.

De otra manera, la alquilación se lleva a cabo en dos etapas sucesivas. Usualmente, la alquilación en el anillo del átomo de nitrógeno de II se lleva a cabo primero haciendo reaccionar II con un agente de alquilación R^1-Y , y el átomo de oxígeno de grupo hidroximinó se adhiere después (mostrado en el esquema 1). Sin embargo, dependiendo de los sustratos y las condiciones de reacción, el orden también puede ser cambiado de tal forma que los compuestos de oxazinona I en donde $R^1 = H$ y $Z = O$ son obtenidos inicialmente los cuales son luego alquilados con un agente de alquilación R^1-Y para dar el compuesto I en donde $R^1 \neq H$ y $Z = O$ (no mostrado en el esquema 1). Mediante simples experimentos preliminares, la persona experta en la técnica puede determinar fácilmente cual secuencia de alquilación es más adecuada para preparar el compuesto I.

285
204

Agentes de alquilación adecuados son los compuestos en los cuales los radicales R^1 o R^2 son adheridos a un grupo saliente, adecuado, es decir desplazable, nucleofílicamente. Los grupos salientes acostumbrados, por ejemplo, los siguientes radicales: cloro, bromo, yodo, metilsulfoniloxi, fenilsulfoniloxi, toluenosulfoniloxi, trifluorometilsulfoniloxi. En general, el agente de alquilación se emplea en al menos la cantidad estequiométrica requerida, es decir en una cantidad equimolar, preferiblemente en una cantidad de entre 1 a 2 por mol de compuesto II o III. Agentes de alquilación volátiles pueden también ser empleados en un exceso relativamente largo. Si R^1 y R^2 son idénticos y la alquilación del anillo de nitrógeno y la función hidroxilo están para ser efectuadas simultáneamente, al menos 2 moles de agente de alquilación son empleados correspondientemente por mol del compuesto II.

Las alquilaciones son preferiblemente llevadas a cabo en la presencia de una base. Bases adecuadas son, en principio, todos los compuestos básicos capaces de protonar el grupo amida o el grupo hidroxilo de la función hidroxiimino de II o III estos incluyen las alcóxidas, amidas, hidridos, hidróxidos, carbonatos y

286
285

bicarbonatos de metales álcali o metales de tierras alcalinas, en particular de litio, potasio, sodio o calcio. Ejemplo son los alcóxidos de potasio o sodio de metano, de etanol, de n-propanol, de isopropanol, n-butanol y de terc-butanol, adicionalmente hidruro de sodio, hidruro de calcio, amida de sodio, amida de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de calcio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, diisopropilamida de litio. También son adecuadas las aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, etc. Adicionalmente son adecuados los compuestos de organolitio tales como metilitio, n-butilitium, n-hexilitium, fenilitium o reactivos de Grignard, por ejemplo de metano, etano, butano, hexano, ciclohexano o benceno preferiblemente, al menos en cantidad equimolar de base, basados en los compuestos II o III se emplean. La proporción molar de base (calculado como equivalentes bases) de compuestos II o III está en particular en el rango de 1:1 a 1:5. las aminas terciarias también pueden ser empleadas en exceso relativamente largo, por ejemplo como solventes o cosolventes.

287
286

La reacción es llevada a cabo preferiblemente en un solvente orgánico. Solventes adecuados son todos los solventes que son usualmente empleados para alquilaciones y los cuales disuelven los reactivos en la reacción a un grado suficiente y son por su parte inertes. Se da preferencia a solventes polares apróticos, por ejemplo cetonas, tales como acetonas o metil etil cetona, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, amida tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, *N*-metilpirrolidona y ureas cíclicas, adicionalmente éteres alicíclicos y alifáticos tales como metil terc-butil éter, diisopropil éter, dimetoxi etano, diglicol dimetil éter, dioxano y tetrahidrofurano, y también compuestos aromáticos tales como tolueno, xileno o clorobenceno, y mezclas de estos solventes.

Dependiendo de la reactividad de los sustratos y los agentes de alquilación, la temperatura requerida para la alquilación puede estar en el rango de -80 a +150 °C. es preferible llevar a cabo la alquilación a temperaturas en el rango de -20 a +110 °C.

El trabajo del producto de reacción para dar el compuesto I objetivo puede ser llevado a cabo usando los

288
297

métodos acostumbrados para este propósito. En general la mezcla de reacción es inicialmente trabajada por extracción, o el solvente utilizado es removido por los métodos acostumbrados, por ejemplo mediante destilación. También es posible después de dilución de la mezcla de reacción con agua, extraer el compuesto I objetivo de la mezcla de reacción usando un solvente orgánico volátil para esta parte se remueve de nuevo mediante destilación. También es posible precipitar el compuesto objetivo de la mezcla de reacción agregando agua. Esto da un producto crudo que contiene el producto del valor I. para purificación adicional, es posible usar los métodos acostumbrados tales como cristalización o cromatografía, por ejemplo sobre alúmina o sílica gel. También es posible cromatografiar las sustancias obtenibles mediante el proceso de adsorbatos activos óptimamente para obtener enantiómeros puros.

Después de la alquilación, el grupo ceto en I puede ser convertido en función tiocarbonilo usando los agentes azufrantes acostumbrados "S", dando los compuestos oxazinetiona I en donde $Z = S$.

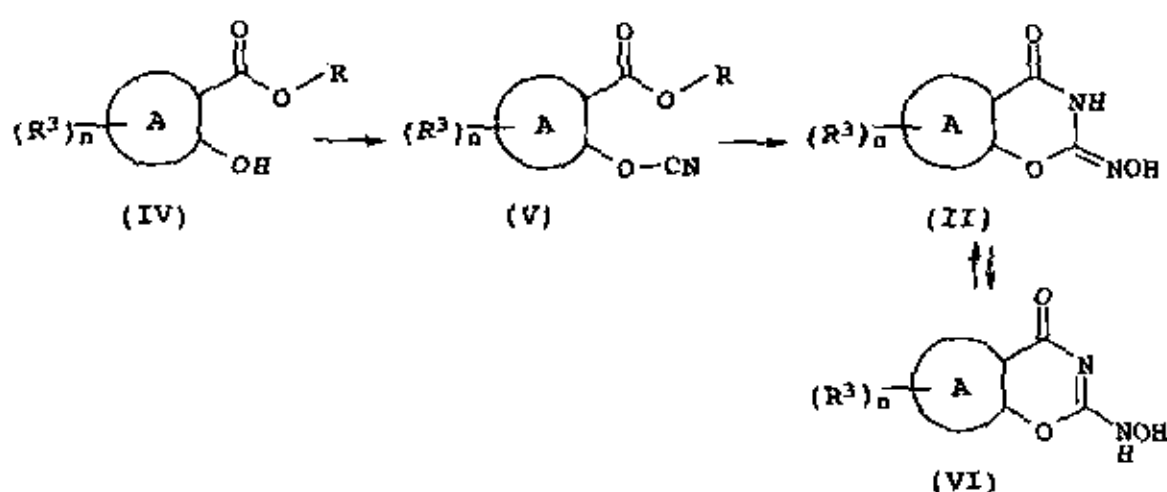
289
288

Para este fin, los compuestos I se hacen reaccionar con agentes azufrantes acostumbrados por ejemplo P_2S_5 o reactivo Lawesson's [2,4-bis-(4-metoxifenil)-1,3-ditiazol-2,4-difosfetane-2,4-disulfida]. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un solvente orgánico inerte, por ejemplo uno de los compuestos aromáticos o éteres mencionados anteriormente, o mezclas de estos, a temperaturas en el rango de 0 a 150 °C. los procesos correspondientes son conocidos de Us 3,755,582, que se incorpora expresamente aquí por vía de referencia.

Los materiales de partida II pueden ser preparados análogamente a la literatura mencionada anteriormente, en la manera mostrada en el esquema 2, partiendo de ésteres de ácido orto-hidroxicarboxílico o α - de la fórmula IV. El compuesto II está en un estado estable con su tautómero IV, que solo es de menos importancia para la alquilación posterior. En la fórmula IV y V, R es, por ejemplo, un grupo alquilo C_1-C_4 , en particular un grupo metilo.

200
100

Esquema 2:



En una primera etapa un éster de ácido orto-hidroxicarboxílico o α - de la fórmula IV se hace reaccionar con un agente de cianación tal como bromuro de cianógeno o cloruro de cianógeno para dar el cianato IV. El agente de cianación se emplea generalmente en cantidades estequiométricas, es decir en cantidades equimolares basadas en IV en donde es posible desviar la estequiometría exacta, pero estas desviaciones podrían no ser más del 20 mol %. La cianación generalmente se lleva a cabo a temperaturas en el rango de menos 80 a +100 °C, preferiblemente en le rango de -40 a +60 °C. La reacción preferiblemente se lleva a cabo en la presencia de unas bases auxiliares adecuadas son la bases mencionadas para

la aquilación. Las bases preferidas son las aminas terciarias. La base se emplea preferiblemente en cantidades equimolares, basadas en IV, estas son posibles de desviar de la estequiometría exacta.

La cianación de IV se lleva generalmente a cabo en un solvente orgánico. Los solventes orgánicos adecuados son, en principio, todos los solventes utilizados en la técnica en la cual los reactivos son solubles en un grado suficiente durante la reacción y que por su parte son inertes. Estos incluyen en particular, solventes polares apróticos, por ejemplo cetonas, tales como acetona o metil etil cetona, nitrilos, tales como acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, amidas, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida o n-metilpiperidilona, urea cíclicas, éteres alicíclicos y alifáticos, tales como dietileter, diisopropileter, metil terc-butileter, dimetoxietano, diglicol dimetil éter, dioxano o tetrahidrofurano, y también hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xilenos o clorobenceno, y mezclas de estos solventes.

La ciclización se lleva a cabo para dar el 2-hidroximinooxazinona II haciendo reaccionar V con

292
291

hidroxilamina o una sal acostumbrada, por ejemplo el cloro o sulfato de hidroxilamina. Aquí, la hidroxilamina se emplea preferiblemente en una cantidad estequiométrica, es decir al menos equimolar, también es posible usar un exceso de hidroxilamina que, sin embargo, preferiblemente no debe ser mayor de 50 mol %, basado en la estequiométrica de la reacción. Las temperaturas de reacción están generalmente en el rango de -20 a +150 °C y preferiblemente en el rango de + 20 a 110 °C.

La ciclización de V se lleva a cabo usualmente en un solvente orgánico, por ejemplo uno de los solventes mencionados anteriormente, o una mezcla de estos con agua. Los solventes preferidos son alcoholes, en particular alcanoles C₁-C₃, tales como metanol, etanol, n- o isopropanol y mezclas de estos, y también sus mezclas con agua. También puede ser ventajoso cambiar el solvente durante el curso de la reacción. Así, se ha encontrado conveniente partir inicialmente la reacción en un solvente orgánico, preferiblemente uno de los alcoholes mencionados anteriormente, y luego concluir la reacción en agua.

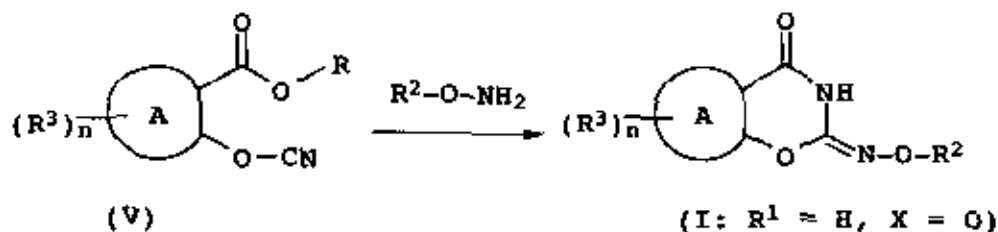
22
var

Ocasionalmente, la conversión puede mejorar mediante la adición de una base durante el curso de la reacción. Las bases adecuadas para este propósito son inter alia los carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos de metales alcali y metales de tierras alcalinas, por ejemplo bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de calcio y carbonato de calcio, y también aminas terciarias, tales como trietilamina o piridina.

En cambio de hidroxilamina o sus sales, también es posible, como se muestra en el esquema 3, usar hidroxilaminas O-alquilatadas R^2-O-NH_2 o sales de estas, por ejemplo los haluros o sulfatos, dando las oxazinonas I en donde $R^1 = H$. las condiciones de reacción corresponden a las condiciones mencionadas para la reacción con hidroxilamina.

294
293

Esquema 3:



Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la invención pueden ser utilizados como fungicidas en su forma neutral o en la forma de una sal, ambas sales de adición ácida y sales de aniones de los compuestos I con los cationes acostumbrados son adecuados. Las sales útiles agrícolaemente adecuadas son especialmente las sales de aquellos cationes o las sales de adición ácida de aquellos ácidos a los cuales los cationes y aniones, respectivamente, no afectan adversamente la actividad fungicida de los compuestos I. Así, los cationes adecuados son en particular los iones de metales álcalis, preferiblemente sodio y potasio de metales de tierras alcalinas, preferiblemente calcio, magnesio y bario, y de los metales de transición, preferiblemente manganeso, cobre, zinc y hierro, y también el ion de amonio que, si se desea, puede llevar de 1 a 4 sustituyentes de alquilo

20
294

C₁-C₄ y/o un fenilo un sustituyente fenilo o benzilo, preferiblemente diisopropilamonio, tetrametilamonio, tetrabutilamonio, trimetilbenzilamonio, adicionalmente iones de fosfonio, iones de sulfonio, preferiblemente tri(alquilo C₁-C₄) sulfonio, e iones de sulfoxonio, preferiblemente tri(alquilo C₁-C₄) sulfoxonio.

Aniones de sales de adición ácida útiles son primariamente cloruro, bromuro, fluoruro, sulfato de hidrogeno, sulfato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrogeno, fosfato, nitrato, carbonato de hidrogeno, carbonato, hexafluorosilicato, hexafluorofosfato, benzoato, y también los aniones de ácidos alcanoico C₁-C₄, preferiblemente formato, acetato, propionato y butirato. Ellos también pueden ser formados haciendo reaccionar I con un ácido del anión correspondiente, preferiblemente de ácido clorhídrico, ácido hidrobromico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico.

Los compuestos novedosos de oxazín(eti)ona de la fórmula I y sus sales se distinguen por su destacada actividad contra un amplio espectro de hongos fitopatogénicos y pueden ser empleados como fungicidas de acción foliar y acción en el suelo. Algunos de ellos son

206
ras

bien importantes translocados sistemáticamente y son de importante actividad siguiendo la aplicación en el suelo y en particular siguiendo la aplicación foliar.

Ellas son especialmente importantes para controlar un gran número de hongos o una variedad de cultivos de plantas tales como trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, pasto, bananas, algodón, soja, café, caña de azúcar, vid, especie de frutas, ornamentales y vegetales tales como pepinos, habichuelas, tomates, papas y cucurbitáceas, y sobre las semillas de estas plantas.

Específicamente ellas son adecuadas para controlar las siguientes enfermedades de plantas:

Las especies *Alternaria* en vegetales y frutas,
Botrytis cinerea (moho gris) en fresas, vegetales, ornamentales y vid,
Cercospora arachidicola en cacahuete,
Erysiphe cichoracearum y *sphaeroteca fuliginea* en cucurbitáceas,
Erysiphe graminis (mildew polvoroso) en cereales,
Especies *fusarium* y *verticillium* en varias plantas,
Especies *helminthosporium* en cereales,

Especies mycosphaerella en bananas y cacahuetes,
Phytophthora Infestans en papas y tomates,
Plasmopara viticola en vid,
Podosphaera leucotricha en manzanas,
Pseudocercospora herpotrichoides en trigo y cebada,
Especies Pseudoperonospora en lúpulo y pepino,
Especie Puccinia en cereales,
Pyricularia oryzae en arroz,
Especies Rhizoctonia en algodón, arroz y pasto,
Especies Septoria en in trigo,
Uncinula necator en vid,
Especies Ustilago en cereales y caña de azúcar, y
Especies Venturia (costra) en manzanas y peras.

Los compuestos I son adecuados para controlar hongos dañinos tales como Paecilomyces variotii en la protección de materiales (por ejemplo madera, papel, dispersiones de pintura, fibras o tejido) y en la protección de productos almacenados.

Los compuestos I son aplicados mediante el tratamiento del hongo, o de las planta, semillas, materiales a ser protegido contra infección de hongos, con una cantidad fungicidamente activa de los

298
247

ingredientes activos. La aplicación puede ser efectuada tanto antes como después de la infección de los materiales, plantas o semillas por el hongo.

En general las composiciones fungicidas comprenden entre 0,1 a 95, preferiblemente 0,5 a 90, % por peso de ingrediente activo.

Cuando se usa en protección de plantas, las proporciones de aplicación están entre 0,01 a 2,0 kg de ingrediente activo por ha, dependiendo de la naturaleza del efecto deseado.

En el tratamiento de semillas, cantidades de ingrediente activo de 0,01 a 0,1 g, preferiblemente 0,01 a 0,05 g, generalmente se requieren por kilogramo de semilla.

Cuando se usa en la protección de materiales o productos almacenados la proporción de aplicaciones de ingrediente activo depende de la naturaleza del campo de aplicación y del efecto deseado. La proporción de aplicación convencionalmente utilizada en la protección de materiales son, por ejemplo, entre 0,001 g a 2 kg,

299
298

preferiblemente 0,005 g a 1 kg, de ingrediente activo por metro cubico de material tratado.

Los compuestos I pueden ser convertidos en las fórmulaciones acostumbradas, es decir soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y gránulos. La forma de uso depende del propósito partículas; en cualquier caso, se debe garantizar una distribución fina y uniforme del compuesto de acuerdo con la invención.

Las fórmulaciones son preparadas en la forma conocida, es decir extendiendo el ingrediente activo con solvente y/o portadores, usando emulsificadores y dispersantes si se desea, también es posible usar otros solventes orgánicos como solventes auxiliares si se usa agua como diluyente. Auxiliares que son adecuado son esencialmente: solventes tales como aromáticos (por ejemplo xileno) aromáticos clorinados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral) alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), cetonas (por ejemplo ciclohexanona), aminas (por ejemplo etanolamina, dimetilformamida) y agua; portadores tales como minerales naturales del suelo (por ejemplo caolines, arcillas, talco, tiza) y minerales sintéticos del suelo

200
299

(por ejemplo sílica altamente dispersa, silicatos); emulsificadores tales como emulsificadores no iónicos y aniónicos (por ejemplo éteres de alcohol graso de polioxietileno, alquilsulfonatos y arilsulfonatos) y dispersantes tales como licores sobrantes de lig-nin-sulfito y metilcelulosa.

Sustancias activas de superficie adecuada son metales álcali, metales de tierras alcalinas y sales de amonio de ácido lignosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonato, alquilo sulfatos, alquilsulfonatos, sulfatos de alcohol grasos y ácidos grasos y sus metales álcali y sales de metales de tierras alcalinas, sales de éter de glicol alcohol grasos sulfatados, condensados de derivados de naftaleno y naftalenosulfonatados con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol o formaldehído, éter de octilfenil polioxietileno, isoocetilfenol etoxilado, octilfenol, nonifenol, éteres de poliglicol alquilfenol, éteres de poliglicol tributilfenil, alcoholes de polieter alquilarilo alcohol isotridecilo, condensados de oxido etileno/alcohol graso, aceite de castor etoxilado éteres de alquilo polioxietileno, poliexipropileno etoxilado,

21
300

acetal éter de poliglicol lauril alcohol, ésteres de sorbitol, licor sobrante de lignin-sulfito y metilcelulosa.

Materiales que son adecuados para la preparación de soluciones rociables directamente, emulsiones, pastas o dispersiones de aceite son fracciones de aceite mineral de medio a alto punto de ebullición, tales como queroseno o aceites diesel, adicional mente aceite de brea de carbón y aceites de origen animal o vegetal, alifático, hidrocarburos cíclicos y aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilatados o sus derivados, metano, etanol, propanol, butanol, cloroformo, tetrahidroccloruros de carbón, ciclohexanol, ciclohexanona, clorobenceno, isoforeno, solventes altamente polares, por ejemplo dimetilformamida, sulfóxido dimetil, N-metilpirrolidona y agua.

Polvos, materiales para dispersión y polvos pueden ser preparados al mezclar o moler concomitantemente las sustancias activas con un portador sólido.

302
301

Gránulos, por ejemplo gránulos recubiertos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, pueden ser preparados agregando los ingredientes activos a portadores sólidos. Ejemplos de portadores sólidos son tierras minerales, tales como sílicas, sílica gel, silicatos, talco, caolín, paligorsquita, caliza, cal viva, tiza, arcilla terrosa, loes, arcilla, dolomita, tierras diatomáceas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos del suelo, fertilizantes, por ejemplo sulfato de amonio, nitrato de amonio, ureas, y productos de origen vegetal, tales como harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvo de celulosa y otros portadores sólidos.

En general, las formulaciones comprenden entre 0,01 a 95% por peso preferiblemente entre 0,1 a 90% por peso, de ingrediente activo. Los ingredientes activos se emplean en una dureza entre 90 a 100%, preferiblemente 95 a 100% (de acuerdo al espectro de RMN).

Ejemplos de formulaciones son:

283
202

- I. 5 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se mezclan íntimamente con 95 partes por peso de caolín finamente dividido. Esto da un polvo que comprende el 5% por peso de ingrediente activo.
- II. 30 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se mezclan íntimamente con una mezcla de 92 partes por pesos de sílica gel pulverizada y 8 partes por peso de aceite de parafina que han sido rociadas sobre la superficie de esta sílica gel. Esto da una formulación de ingrediente activo con buenas propiedades de adhesión (comprende 23% por peso de ingrediente activo).
- III. 10 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en una mezcla compuesta de 90 partes por peso de xileno, 6 partes por peso de el aducto de 8 a 10 moles de óxido de etileno y 1 mol de ácido oleico N-monoetanolamida, 2 partes por peso de dodecilmecenosulfonato de calcio y 2 partes por peso del aducto de 40 mol de óxido de etileno y 1 mol de aceite de castor (comprende 9% por peso de ingrediente activo).

- IV. 20 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en una mezcla compuesta de 60 partes por peso de ciclohexanona, 30 partes por peso de isobutanol, 5 partes por peso del aducto de 7 moles de oxido de etileno y 1 mol de isooctilfenol y 5 partes por peso del aducto de 40 mol de oxido de etileno y un mol de aceite de castor (comprende 16% por peso de ingrediente activo).
- V. 80 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención son mezcla a fondo con 3 partes por peso de diisobutilnaftaleno- α -sulfonato de sodio, 10 partes por peso de sal de sodio de ácido lignosulfónico de un licor sobrante de sulfito y 7 partes por peso de sílica gel pulverizada, y la mezcla se depositó en un molino de martillo (comprendo 80% por peso de ingrediente activo).
- VI. 90 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se mezcla con 10 partes por peso de N-metil-alfa-pirrolidona, que da una solución que es adecuada para uso en la forma de micro gotas (comprende 90% por peso de ingrediente activo).

20/1/54

VII. 20 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en una mezcla compuesta de 40 partes por peso de ciclohexanona, 30 partes por peso de isobutanol, 20 partes por peso del aducto de 7 moles de óxido de etileno y 1 mol de isooctilfenol y 10 partes por peso del aducto de 40 mol de óxido de etileno y 1 mol de aceite de castor. Verter la solución en 100.000 partes por peso de agua y finalmente distribuirla en ellas da una dispersión acuosa que comprende 0,02% por peso de ingrediente activo.

VIII. 20 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se mezclan a fondo con 3 partes por peso de diisobutilnaftaleno-alfa-sulfonato de sodio, 17 partes por peso de sal de sodio de ácido lignosulfónico de un licor sobrante de sulfito y 60 partes por peso de sílica gel pulverizada, y la mezcla se deposita en un molino de martillo. Finalmente se distribuye la mezcla en 20.000 partes por peso de agua da una mezcla rociables que comprende 0,1% por peso de ingrediente activo.

286
305

IX. 10 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en 63 partes por peso de ciclohexanona, 27 partes por peso de dispersante (por ejemplo una mezcla de 50 partes por peso de el aducto de 7 mol de óxido de etileno y 1 mol de isooctilfenol y 50 partes por peso de el aducto de 40 mol de óxido de etileno y mol de aceite de castor). La solución depositada se diluye posteriormente mediante distribución en agua a la concentración deseada, por ejemplo a una concentración en el rango de entre 1 a 100 ppm.

Los compuestos activos pueden ser usados tal como, en la forma de su fórmula o las formas de uso preparadas a partir de esta, es decir en la forma de soluciones rociables directamente, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, polvo, materiales de diseminación, o gránulos, por medio de rociado atomización, espolvoreado, dispersado o vertido. El uso de las formas depende completamente de los propósitos deseados; en cualquier caso, esto es deseado para garantizar la distribución más fina posible del ingrediente activo de acuerdo con la invención.

207
306

El uso de formas acuosas pueden ser preparados a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos rociables, dispersiones de aceite) mediante adición de agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones de aceite, las sustancias o disueltas en aceite o solvente, pueden ser homogeneizadas en agua por medio de humectación, ligadores, dispersante o emulsificadores. Sin embargo, es posible preparar concentrados compuestos de sustancias activas, humectantes, ligadoras, dispersante o emulsificadores y, si es apropiado solventes o aceites, y tales concentrados son adecuados para dilución con agua.

Las concentraciones del ingrediente activo en los productos listos para usar pueden ser variados dentro de rangos sustanciales. En general, ellos están entre 0,0001 a 10%. Frecuentemente, satisface aún las proporciones de aplicación bajas de los compuestos I en las preparaciones listas para usar, por ejemplo de 2 a 200 ppm. Las preparaciones listas para usar con concentraciones de ingrediente activo en el rango de entre 0,01 a 1% son preferidas de igual manera.

307

También, los ingredientes activos pueden ser usados muy exitosamente en procesos de volumen ultra bajo (ULV), es posible aplicar formulaciones que comprendan más del 95% por peso de ingrediente activo, o aun el ingrediente activo sin aditivos.

Varios tipos de aceites, herbicidas fungicidas, otros pesticidas, o bactericidas pueden ser agregados a los ingredientes activos, si es apropiado también solo inmediatamente antes de usar (tanque de mezclas). Estos agentes pueden ser mezclados con los agentes de acuerdo con la invención en una proporción de peso de 1:10 a 10:1.

En la forma de uso como fungicidas, las composiciones de acuerdo a la invención también pueden estar presentes juntas conjuntos con otros ingredientes activos, por ejemplo con herbicidas, insecticidas, reguladores de crecimiento, fungicidas o también con fertilizantes. Mezclar los compuestos I o las composiciones que las comprenden en la forma de uso como fungicidas con otros fungicidas frecuentemente resulta en un fungicida de amplio espectro de acción.

288

La siguiente lista de fungicidas, junto con los cuales los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser usados, desea ilustrar las posibles combinaciones, pero no imponer ninguna limitante:

- Azufre, ditiocarbamatos y sus derivados, tales como
 hierro (III) dimetilditiocarbamato,
 dimetilditiocarbamato de zinc,
 etilenobisditiocarbamato de zinc,
 etilenobisditiocarbamato de manganeso,
 etilenodiaminobisditiocarbamato de zinc manganeso,
 disulfuro de tretametiltiuram, complejo de amonio de
 zinc (N,N-etilenobisditiocarbamato), complejo de
 amonio de zinc (N,N'-propilenobisditiocarbomato),
 (N,N'-propilenobisditiocarbamato) de zinc, N,N'-
 polipropilenobis(tiocarbamoil) disulfuro;
- Derivados nitro, tales como crotonato de dinitro(1-
 metilheptil)fenil, 2-sec-butil-4, 6-dinitrofenil
 3,3-dimetilacrilato, carbonato de 2-sec-butil-4,6-
 dinitrofenilísopropil, 5-nitro-isoftalato de
 diispropilo;

20
309

- Sustancias heterocíclicas, tales como acetato de 2-heptadecil-2-imidazolina, 2,4-dicloro-6-(o-cloroanilano)-s-triazina, etilimidofosfonotioato de 0,0-dietilo, 5-amino-1-[bis(dimetilamino)fosfinil]-3-fenil-1,2,4-triazol, 2,2-diciano-1,4-ditioantraquinona, 2-tio-1,3-ditio[4,5-b]quinoxalina, 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazolcarbamato de metilo, 2-metoxicarbonilaminobenzimidazol, 2-(2-furil)benzimidazol, 2-(4-tiazolil)benzimidazol, N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio) tetrahidroftalamida, N-triclorometiltiotetrahidroftalimida, N-triclorometiltiotetrahidroftalimida;
- N-diclorofluorometiltio-N', N'-dimetil-N-fenilsulfodiamida, 5-etoxi-3-triclorometil-1,2,3-tiadiazol, 2-tiocianatometiltiobenzotiazol, 1,4-dicloro-2,5-dimetoxi-benceno, 4-(2-clorofenilhidrazono)-3-metil-5-isoxazolona, piridino-2-tiol 1-oxido, 8-hidroxiquinolina o su sal de cobre, 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiino, 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiino 4,4-dioxido, 2-metil-5,6-dihidro-4h-piran-3-carboxanilida, 2-metil-

311
310

furan-3-carboxanilida, 2,5-dimetilfuran-3-
 carboxanilida, 2,4,5-trimetilfuran-3-
 carboxanilida, N-ciclohexil-2,5-dimetilfuran-3-
 carboxamida, N-ciclohexil-N-metoxi-2,5-dimetilfuran-
 3-carboxamida, 2-metilbenzanilida, 2-
 yodobenzanilida, N-formil-N-morfolino-2,2,2-
 tricloroetil acetal, piperazina-1,4-diilbis-1-
 (2,2,2-tricloroetil)formamida, 1-(3,4-
 dicloroanilino)-1-formilamino-2,2,2-tiocloroetano,
 2,6-dimetil-N-tridecilmorfolino o sus sales, 2,6-
 dimetil-N-ciclododecilmorfolino o sus sales, N-{3-
 (p-tert-butilfenil)-2-metilpropil}-cis-2,6-dimetil-
 morfolino, N-{3-(p-tert-butilfenil)-2-metilpropil}-
 piperidina, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-
 dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-
 diclorofenil)-4-N-propil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-
 1,2,4-triazol, N-(n-propil)-N-(2,4,6-
 triclorofenoxietil)-N'-imidazolil-urea, 1-(4-
 clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-
 2-butanona, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-
 1,2,4-triazol-1-il)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-
 clorofenil)-2-(4-fluorofenil)-oxiran-2-ilmetil]-1H-
 1,2,4-triazol, α -(2-clorofenil)- α -(4-cloro-fenil)-5-

pirimidinometanol, 5-butil-2-dimetilamino-4-hidroxi-
 6-metilpiridina, bis(p-clorofenil)-3-
 piridinometanol, 1,2-bis(3-etoxicarbonil-2-
 tioureido)benceno, 1,2-bis(3-metoxicarbonil-2-
 tioureido)benceno;

- Estrobilurinas tales como metil E-metoxiimino-[α -(o-
 toliloxi)-o-tolil]acetato, metil E-2-{2-[6-(2-
 cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil)-3-
 metoxiacrilato, N-metil-E-metoxiimino-[α -(2-
 fenoxifenil)]acetamida, N-metil-E-metoxiimino-[α -
 (2,5-dimetilfenoxi)-o-tolil]acetamida, metil E-2-{2-
 [(2-trifluorometilpiridil-6-)oximetil]fenil)-3-
 metoxiacrilato, metil (E,E)-metoxiimino-{2-[1-(3-
 tri-
 fluorometilfenil)etilidenoaminooximetil]fenil}acetat
 o, metil N-(2-{[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-
 il]oximetil}-fenil)-N-metoxicarbamato;

- Anilinopirimidinas tales como N-(4,6-
 dimetilpirimidin-2-il)anilina, N-[4-metil-6-(1-
 propinil)pirimidin-2-il]-anilina, N-[4-metil-6-
 ciclopropilpirimidin-2-il]anilina;

313
312

- Fenilpirroles tales como 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il) pirrol-3-carbonitrilo;
- Cinnamamidas tales como 3-(4-clorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)acrilolmorfolino;
- Y una variedad de fungicidas tales como acetato de dodecilguanidina, 3-[3-(3,5-dimetil-2-oxiciclohexil)-2-hidroxietyl]glutaramida, hexaclorobenceno, metil N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2-furoil)-DL-alaninara, DL-N-(2,6-dimetilfenil)metil éster -N-(2'-metoxiacetil)-alanina, N-(2,6-dimetilfenil)-N-cloroacetil-D,L-2-amino-butirolactona, metil éster DL-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(fenilacetil)-alanina, 5-metil-5-vinil-3-(3,5-diclorofenil)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidina, 3-[3,5-diclorofenil(5-metil-5-metoximetil)-1,3-oxazolidina-2,4-diona, 3-(3,5-diclorofenil)-1-isopropilcarbamoilhidantoin, N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximida, 2-ciano-[N-(etilaminocarbonil)-2-metoximino]acetamida, 1-[2-(2,4-dicloro-fenil)pentil]-1H-1,2,4-triazol, alcohol

3/4
313

2,4-difluoro- α -(1H-1,2,4-triazolil-1-
metil)benzhidrilo, N-(3-cloro-2-,6-dinitro-4-
trifluorometilfenil)-5-trifluorometil-3-cloro-2-
aminopiridina, 1-((bis(4-
fluorofenil)metilsilil)metil)-1H-1,2,4-tiazol.

Los ejemplos adelante sirven para ilustrar la invención y no serán entendidos como limitantes de esta.

Ejemplos de Preparación:

Ejemplo 1: O-metil (6-cloro-3-propil-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-ona)-2-oxima (compuesto I-A1.2)

1.1 Metil 2-cianato-5-clorobenzoato

A -20 °C, 20,0 g (0,198 moles) de trietilamina se agregaron con agitación a 21,0 g (0,198 moles) de bromuro de cianógeno en 200 ml de acetona. Después de 5 minutos, 36,9 g (0,198 moles) de metil 5-cloro-2-hidroxibenzoato se agregaron, y la mezcla fue agitada a -20 °C durante 30 minutos. La mezcla fue

215
314

filtrada, el filtro fue lavado con 200 ml de acetona y las bases orgánicas fueron concentradas bajo presión reducida. Esto dio 34,4 g del compuesto del título como un sólido amarillo que además fue reaccionado directamente.

1.2 6-cloro-4H-1,3-benz [e] oxazin-4(3H)-ona-2-oxima

34,4 g (0,163 moles) de metil 2-cianato-5-clorobenzoato en 400 ml de metanol y 11,3 g (0,163 moles) de hidroccloruro de hidroxilamina fueron agitadas a temperatura ambiente durante 1 hora. El solvente fue luego removido bajo presión reducida y el residuo fue lavado con dietileter. Una solución de 20,5 g de bicarbonato de sodio en 400 ml de agua fue agregada y el producto crudo fue luego agitado durante 16 h, filtrado, agitado con 500 ml de agua durante otras 16 h, filtrado y secado esto dio 12,3 g de 6-cloro-4H-1,3-benz [e] oxazin-4(3H)-ona-2-oxima.

266
265

I-A1.49	Isobutilo	metilo	1	6-flúor
I-A1.50	Isobutilo	metilo	1	6-cloro
I-A1.51	Isobutilo	metilo	1	6-bromo
I-A1.52	Isobutilo	metilo	1	6-yodo
I-A1.53	Isobutilo	etilo	1	6-flúor
I-A1.54	Isobutilo	etilo	1	6-cloro
I-A1.55	Isobutilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.56	Isobutilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.57	Isobutilo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.58	Isobutilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.59	Isobutilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.60	Isobutilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.61	Isobutilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.62	Isobutilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.63	Isobutilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.64	Isobutilo	2,2,2-trifluorometil	1	6-yodo

287
766

		o		
I-A1.65	ciclopropilometi lo	metilo	1	6-flúor
I-A1.66	ciclopropilometi lo	metilo	1	6-cloro
I-A1.67	ciclopropilometi lo	metilo	1	6-bromo
I-A1.68	ciclopropilometi lo	metilo	1	6-yodo
I-A1.69	ciclopropilometi lo	etilo	1	6-flúor
I-A1.70	ciclopropilometi lo	etilo	1	6-cloro
I-A1.71	ciclopropilometi lo	etilo	1	6-bromo
I-A1.72	ciclopropilometi lo	etilo	1	6-yodo
I-A1.73	ciclopropilometi lo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.74	ciclopropilometi lo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.75	ciclopropilometi lo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.76	ciclopropilometi	n-propilo	1	6-yodo

25
268

	lo			
I-A1.77	ciclopropilometil lo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.78	ciclopropilometil lo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.79	ciclopropilometil lo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.80	ciclopropilometil lo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-yodo
I-A1.81	E-3-cloro-2- propenilo	metilo	1	6-flúor
I-A1.82	E-3-cloro-2- propenilo	metilo	1	6-cloro
I-A1.83	E-3-cloro-2- propenilo	metilo	1	6-bromo
I-A1.84	E-3-cloro-2- propenilo	metilo	1	6-yodo
I-A1.85	E-3-cloro-2- propenilo	etilo	1	6-flúor
I-A1.86	E-3-cloro-2- propenilo	etilo	1	6-cloro

268
269

I-A1.87	E-3-cloro-2-propenilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.88	E-3-cloro-2-propenilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.89	E-3-cloro-2-propenilo	n-propilo	1	6-fluor
I-A1.90	E-3-cloro-2-propenilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.91	E-3-cloro-2-propenilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.92	E-3-cloro-2-propenilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.93	E-3-cloro-2-propenilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-fluor
I-A1.94	E-3-cloro-2-propenilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-cloro
	R ¹	R ²	n	R ³
I-A1.95	E-3-cloro-2-propenilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.96	E-3-cloro-2-propenilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-yodo

270
269

I-A1.97	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	metilo	1	6-flúor
I-A1.98	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	metilo	1	6-cloro
I-A1.99	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	metilo	1	6-bromo
I-A1.100	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	metilo	1	6-yodo
I-A1.101	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	etilo	1	6-flúor
I-A1.102	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	etilo	1	6-cloro
I-A1.103	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	etilo	1	6-bromo
I-A1.104	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	etilo	1	6-yodo
I-A1.105	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.106	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.107	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.108	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.109	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	2,2,2- trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.110	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.111	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.112	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	2,2,2- trifluorometil	1	6-yodo

		o		
I-A1.113	CH ₂ C-CH	metilo	1	6-flúor
I-A1.114	CH ₂ C-CH	metilo	1	6-cloro
I-A1.115	CH ₂ C-CH	metilo	1	6-bromo
I-A1.116	CH ₂ C-CH	metilo	1	6-yodo
I-A1.117	CH ₂ C-CH	etilo	1	6-flúor
I-A1.118	CH ₂ C-CH	etilo	1	6-cloro
I-A1.119	CH ₂ C-CH	etilo	1	6-bromo
I-A1.120	CH ₂ C-CH	etilo	1	6-yodo
I-A1. 121	CH ₂ C-CH	n-propilo	1	6-flúor
I-A1. 122	CH ₂ C-CH	n-propilo	1	6-cloro
I-A1. 123	CH ₂ C-CH	n-propilo	1	6-bromo
I-A1. 124	CH ₂ C-CH	n-propilo	1	6-yodo
I-A1. 125	CH ₂ C-CH	2,2,2- trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.126	CH ₂ C-CH	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.127	CH ₂ C-CH	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo

272
271

I-A1.128	CH ₂ C-CH	2,2,2-trifluorometilo	1	6-yodo
I-A1.129	n-propilo	n-propilo	0	
I-A1. 130	n-propilo	n-propilo	1	6-metilo
I-A1.131	metilo	n-propilo	1	6-metilo
I-A1.132	n-propilo	metilo	1	6-metilo
I-A1.133	n-propilo	metilo	1	6-Metoxi
I-A1.134	ciclopropilometilo	2-propilo	1	6-yodo
I-A1. 135	ciclopropilometilo	ciclopropilometilo	1	6-yodo
I-A1.136	n-butilo	ciclopropilometilo	1	6-yodo
I-A1. 137	n-propilo	ciclopropilometilo	1	6-yodo
I-A1.138	n-butilo	2-propilo	1	6-yodo
I-A1.139	n-propilo	2-propilo	1	6-yodo

En la Tabla 1 y en las Tablas 2 y 3 adelante, el prefijo del sustituyente denota su posición en el anillo A fusionado.

294
243

- alqueniilo C_2-C_6 : radicales hidrocarbano de cadena recta o ramificada que tienen 2 a 6 y preferiblemente 3 a 4 átomos de carbono y un enlace doble en cualquier posición, por ejemplo etenilo (Vinil), prop-1-en-1-ilo, Alilo, 1-Metiletlenilo, 1-buten-1-ilo, 1-buten-2-ilo, 1-buten-3-ilo, 2-buten-1-ilo, 1-metil-prop-1-en-1-ilo, 2-metil-prop-1-en-1-ilo, 1-metil-prop-2-en-1-ilo, 2-metil-prop-2-en-1-ilo, n-penten-1-ilo, n-penten-2-ilo, n-penten-3-ilo, n-penten-4-ilo, 1-metil-but-1-en-1-ilo, 2-metil-but-1-en-1-ilo, 3-metil-but-1-en-1-ilo, 1-metil-but-2-en-1-ilo, 2-metil-but-2-en-1-ilo, 3-metil-but-2-en-1-ilo, 1-metil-but-3-en-1-ilo, 2-metil-but-3-en-1-ilo, 3-metil-but-3-en-1-ilo, 1,1-dimetil-prop-2-en-1-ilo, 1,2-dimetil-prop-1-en-1-ilo, 1,2-dimetil-prop-2-en-1-ilo, 1-etil-prop-1-en-2-ilo, 1-etil-prop-2-en-1-ilo, n-hex-1-en-1-ilo, n-hex-2-en-1-ilo, n-hex-3-en-1-ilo, n-hex-4-en-1-ilo, n-hex-5-en-1-ilo, 1-metilpent-1-en-1-ilo, 2-metilpent-1-en-1-ilo, 3-metilpent-1-en-1-ilo, 4-metilpent-1-en-1-ilo, 1-metilpent-2-en-1-ilo, 2-metilpent-2-en-1-ilo, 3-metilpent-2-en-1-ilo, 4-metilpent-2-en-1-ilo, 1-

248
244

metilpent-3-en-1-ilo, 2-metilpent-3-en-1-ilo, 3-metilpent-3-en-1-ilo, 4-metilpent-3-en-1-ilo, 1-metilpent-3-en-1-ilo, 2-metilpent-4-en-1-ilo, 3-metilpent-4-en-1-ilo, 4-metilpent-4-en-1-ilo, 1,1-dimetil-but-2-en-1-ilo, 1,1-dimetil-but-3-en-1-ilo, 1,2-dimetil-but-1-en-1-ilo, 1,2-dimetil-but-2-en-1-ilo, 1,2-dimetil-but-3-en-1-ilo, 1,3-dimetil-but-1-en-1-ilo, 1,3-dimetil-but-2-en-1-ilo, 1,3-dimetil-but-3-en-1-ilo, 2,2-dimetil-but-3-en-1-ilo, 2,3-dimetil-but-1-en-1-ilo, 2,3-dimetil-but-2-en-1-ilo, 2,3-dimetil-but-3-en-1-ilo, 3,3-dimetil-but-1-en-1-ilo, 3,3-dimetil-but-2-en-1-ilo, 1-etil-but-1-en-1-ilo, 1-etil-but-2-en-1-ilo, 1-etil-but-3-en-1-ilo, 2-etil-but-1-en-1-ilo, 2-etil-but-2-en-1-ilo, 2-etil-but-3-en-1-ilo, 1,1,2-trimetil-prop-2-en-1-ilo, 1-etil-1-metil-prop-2-en-1-ilo, 1-etil-2-metil-prop-1-en-1-ilo o 1-etil-2-metil-prop-2-en-1-ilo;

- alquínilo C_2-C_6 : grupos de hidrocarbóno de cadena recta o ramificada que tienen 2 a 6 y preferiblemente 3 a 4 átomos de carbono y un triple enlace en cualquier posición, por ejemplo etínilo y alquínilo C_3-C_6 tales como prop-1-in-1-ilo, prop-2-

2/16
24/5

in-1-ilo, n-but-1-in-1-ilo, n-But-1-in-3-ilo, n-but-1-in-4-ilo, n-But-2-in-1-ilo, n-pent-1-in-1-ilo, n-pent-1-in-3-ilo, n-pent-1-in-4-ilo, n-pent-1-in-5-ilo, n-pent-2-in-1-ilo, n-pent-2-in-4-ilo, n-pent-2-in-5-ilo, 3-metil- but-1-in-3-ilo, 3-metil-but-1-in-4-ilo, n-hex-1-in-1-ilo, n-hex-1-in-3-ilo, n-hex-1-in-4-ilo, n-hex-1-in-5-ilo, n-hex-1-in-6-ilo, n-hex-2-in-1-ilo, n-hex-2-in-4-ilo, n-hex-2-in-5-ilo, n-hex-2-in-6-ilo, n-hex-3-in-1-ilo, n-hex-3-in-2-ilo, 3-metilpent-1-in-1-ilo, 3-metilpent-1-in-3-ilo, 3-metilpent-1-in-4-ilo, 3-metilpent-1-in-5-ilo, 4-metilpent-1-in-1-ilo, 4-metilpent-2-in-4-ilo o 4-metilpent-2-in-5-ilo, preferiblemente con prop-2-in-1-ilo;

- haloalquenilo C_2-C_6 : alquenilo C_2-C_6 , preferiblemente alquenilo C_3-C_4 como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido, preferiblemente mono-, di- o trisustituido, por halógeno, en particular por flúor, cloro y/o bromo, es decir, por ejemplo, 2-clorovinilo, 2-cloroalilo, E- y Z-3-cloroalilo, E- y Z-2,3-dicloroalilo, 3,3-dicloroalilo, 2,3,3-tricloroalilo, E- y Z-2,3-

247
246

diclorobut-2-enil, 2-bromoalilo, E- y 2-3-bromoalilo, E- y Z-2,3-dibromoalilo, 3,3-dibromoalilo, 2,3,3-tribromoalilo y E- y Z-2,3-dibromobut-2-enilo;

- haloalquinilo C_2-C_6 : alquinilo C_2-C_6 , preferiblemente alquinilo C_3-C_4 como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido, preferiblemente mono-, di- o trisustituido, por halógeno, en particular por flúor, cloro y/o bromo, es decir, por ejemplo, 1,1-difluorprop-2-in-1-ilo, 1,1-difluorobut-2-in-1-ilo, 4-fluorobut-2-in-1-ilo, 4-clorobut-2-in-1-ilo, 5-fluoropent-3-in-1-ilo o 6-fluorohex-4-in-1-ilo;
- cicloalquilo C_3-C_8 : ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclo-hexilo, cicloheptilo o ciclooctilo;
- C_3-C_8 -cicloalquil- C_1-C_4 -alquilo: alquilo C_1-C_4 , el cual porta un radical cicloalquil C_3-C_8 , por ejemplo

247

ciclopropilmetilo, 1-ciclopropil-etilo, 2-
ciclopropil-etilo,

1-ciclopropilprop-1-ilo, 2-ciclopropilprop-1-ilo,

3-ciclopropilprop-1-ilo, 1-ciclopropilbut-1-ilo,

2-ciclopropilbut-1-ilo, 3-ciclopropilbut-1-ilo,

4-ciclopropilbut-1-ilo, 1-ciclopropilbut-2-ilo,

2-ciclopropilbut-2-ilo, 3-ciclopropilbut-2-ilo,

3-ciclopropilbut-2-ilo, 4-ciclopropilbut-2-ilo,

1-(ciclopropilmetil)-et-1-ilo,

1-(ciclopropilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,

1-(ciclopropilmetil)-prop-1-ilo, ciclobutilmetilo,

1-ciclobutil-etilo, 2-ciclobutil-etilo,

1-ciclobutil-prop-1-ilo, 2-ciclobutil-prop-1-ilo,

3-ciclobutil-prop-1-ilo, 1-ciclobutilbut-1-ilo,

2-ciclobutilbut-1-ilo, 3-ciclobutilbut-1-ilo,

4-ciclobutilbut-1-ilo, 1-ciclobutilbut-2-ilo,

2-ciclobutilbut-2-ilo, 3-ciclobutilbut-2-ilo,

3-ciclobutilbut-2-ilo, 4-ciclobutilbut-2-ilo,

~~249~~
248

1-(ciclobutilmetil)-et-1-ilo,
1-(ciclobutilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,
1-(ciclobutilmetil)-prop-1-ilo, ciclopentilmetilo,
1-ciclopentil-etilo, 2-ciclopentil-etilo,
1-ciclopentil-prop-1-ilo, 2-ciclopentil-prop-1-ilo,
3-ciclopentil-prop-1-ilo, 1-ciclopentil-but-1-ilo,
2-ciclopentil-but-1-ilo, 3-ciclopentil-but-1-ilo,
4-ciclopentil-but-1-ilo, 1-ciclopentil-but-2-ilo,
2-ciclopentil-but-2-ilo, 3-ciclopentil-but-2-ilo,
3-ciclopentil-but-2-ilo, 4-ciclopentil-but-2-ilo,
1-(ciclopentilmetil)-et-1-ilo,
1-(ciclopentilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,
1-(ciclopentilmetil)-prop-1-ilo, ciclohexilmetilo,
1-ciclohexil-etilo, 2-ciclohexil-etilo,
1-ciclohexil-prop-1-ilo, 2-ciclohexil-prop-1-ilo,
3-ciclohexil-prop-1-ilo, 1-ciclohexil-but-1-ilo,
2-ciclohexil-but-1-ilo, 3-ciclohexil-but-1-ilo,

250
249

4-ciclohexil-but-1-ilo, 1-ciclohexil-but-2-ilo,
2-ciclohexil-but-2-ilo, 3-ciclohexil-but-2-ilo,
3-ciclohexil-but-2-ilo, 4-ciclohexil-but-2-ilo,
1-(ciclohexilmetil)-et-1-ilo,
1-(ciclohexilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,
1-(ciclohexilmetil)-prop-1-ilo, cicloheptilmetilo,
1-cicloheptil-etilo, 2-cicloheptil-etilo,
1-cicloheptil-prop-1-ilo, 2-cicloheptil-prop-1-ilo,
3-cicloheptil-prop-1-ilo, 1-cicloheptil-but-1-ilo,
2-cicloheptil-but-1-ilo, 3-cicloheptil-but-1-ilo,
4-cicloheptil-but-1-ilo, 1-cicloheptil-but-2-ilo,
2-cicloheptil-but-2-ilo, 3-cicloheptil-but-2-ilo,
3-cicloheptil-but-2-ilo, 4-cicloheptil-but-2-ilo,
1-(cicloheptilmetil)-et-1-ilo,
1-(cicloheptilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,
1-(cicloheptilmetil)-prop-1-ilo, ciclooctilmetilo,
1-ciclooctil-etilo, 2-ciclooctil-etilo,

23
250

1-ciclooctil-prop-1-ilo, 2-ciclooctil-prop-1-ilo,

3-ciclooctil-prop-1-ilo, 1-ciclooctil-but-1-ilo,

2-ciclooctil-but-1-ilo, 3-ciclooctil-but-1-ilo,

4-ciclooctil-but-1-ilo, 1-ciclooctil-but-2-ilo,

2-ciclooctil-but-2-ilo, 3-ciclooctil-but-2-ilo,

3-ciclooctil-but-2-ilo, 4-ciclooctil-but-2-ilo,

1-(ciclooctilmetil)-et-1-ilo,

1-(ciclooctilmetil)-1-(metil)-et-1-il o

1-(ciclooctilmetil)-prop-1-ilo,

preferiblemente con ciclopropilmetilo,

ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o

ciclohexilmetil.

Ejemplos de heterociclo de 5 a 6 miembros que tiene
1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que
consiste de N, O y S, incluyen:

252
257

- heterociclilo, en particular aromático, no saturado, por ejemplo furilo tales como 2-furilo y 3-furilo, tienilo tales como 2-tienilo y 3-tienilo, pirrolilo tales como 2-pirrolilo y 3-pirrolilo, isoxazolilo tales como 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo y 5-isoxazolilo, isotiazolilo tales como 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo y 5-isotiazolilo, pirazolilo tales como 3-pirazolilo, 4-pirazolilo y 5-pirazolilo, oxazolilo tales como 2-oxazolilo, 4-oxazolilo y 5-oxazolilo, tiazolilo tales como 2-tiazolilo, 4-tiazolilo y 5-tiazolilo, imidazolilo tales como 2-imidazolilo y 4-imidazolilo, oxadiazolilo tales como 1, 2,4-oxadiazolilo-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolilo-5-ilo y 1,3,4-oxadiazolilo-2-ilo, tiadiazolil tales como 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1, 2,4-tiadiazol-5-ilo y 1, 3,4-tiadiazol-2-ilo, triazolilo tales como 1,2,4-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo y 1,2,4-triazol-4-ilo, piridinilo tales como 2-piridinilo, 3-piridinilo y 4-piridinilo, piridazinilo tales como 3-piridazinilo y 4-piridazinilo, pirimidinilo tales como 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo y 5-pirimidinilo, adicionalmente 2-pirazinilo, 1,3,5-

252

triazin-2-ilo y 1, 2,4-triazin-3-ilo, en particular piridilo, pirimidilo, furilo y tienilo;

- Heterocicllilo saturado, por ejemplo tetrahidrofuran-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, tetrahidrotiofen-2-ilo, tetrahidrotiofen-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, pirrolidin-2-ilo, pirrolidin-3-ilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxolan-4-ilo, 1,3-oxatiolan-2-ilo, 1,3-oxatiolan-4-ilo, 1,3-oxatiolan-5-ilo, 1,3-oxazolidin-2-ilo, 1,3-oxazolidin-3-ilo, 1,3-oxazolidin-4-ilo, 1,3-oxazolidin-5-ilo, 1, 2-oxazolidin-2-ilo, 1, 2-oxazolidin-3-ilo, 1, 2-oxazolidin-4-ilo, 1, 2-oxazolidin-5-ilo, 1,3-ditiolan-2-ilo, 1,3-ditiolan-4-ilo, pirrolidin-1-ilo, pirrolidin-2-ilo, pirrolidin-5-ilo, tetrahidropirazol-1-ilo, tetrahidropirazol-3-ilo, tetrahidropirazol-4-ilo, tetrahidropirán-2-ilo, tetrahidropirán-3-ilo, tetrahidropirán-4-ilo, tetrahidrotiopirán-2-ilo, tetrahidrotiopirán-3-ilo, tetrahidropirán-4-ilo, piperidin-1-ilo, piperidin-2-ilo, piperidin-3-ilo, piperidin-4-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 1,3-dioxan-4-ilo, 1,3-dioxan-5-ilo, 1, 4-dioxan-2-ilo, 1,3-oxatíán-2-ilo, 1,3-oxatíán-4-ilo,

253
284

1,3-oxatian-5-ilo, 1,3-oxatian-6-ilo, 1, 4-oxatian-2-ilo, 1, 4-oxatian-3-ilo, morfolin-2-ilo, morfolin-3-ilo, morfolin-4-ilo, hexahidropiridazin-1-ilo, hexahidropiridazin-3-ilo, hexahidropiridazin-4-ilo, hexahidropirimidin-1-ilo, hexahidropirimidin-2-ilo, hexahidropirimidin-4-ilo, hexahidropirimidin-5-ilo, piperazin-1-ilo, piperazin-2-ilo, piperazin-3-ilo, hexahidro-1,3,5-triazin-1-ilo, hexahidro-1,3,5-triazin-2-ilo.

Sustituyentes sobre el heterociclilo o fenilo son seleccionados usualmente del grupo que consiste de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, metilenedioxi, CN y alquilcarbonilo C₁-C₄.

En la fórmula I, la variable A o el elemento estructural



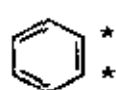
785
254

denota un carbociclo de 5 a 6 miembros o un heterociclo de 5 a 6 miembros que tiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S, tales ciclos se fusionan al anillo oxazin(eti)ona vía dos átomos de carbono. En esta representación de la fórmula de la variable A, las posiciones de los dos * asteriscos denotan los átomos de carbono que son compartidos por el anillo oxazin(eti)ona y el anillo fusionado con oxazin(eti)ona. Ejemplos de carbociclos de 6 miembros son, en adición al benceno, también ciclohexeno, 1,3- y 1,4-ciclohexanodieno y ciclopenteno. Ejemplos de heterociclos de 5 a 6 miembros fusionados son los grupos heteroaromáticos mencionados anteriormente que tienen dos miembros de anillo de carbono adyacentes y sus derivados di- y tetrahidro que retienen al menos un doble enlace C=C, por ejemplo piridina, pirazina, piridazina, pirimidina, furan, dihidrofuran, tiofen, tiofendióxido, 2,3- y 2,5-dihidrotiofen, 2,3- y 2,5-dihidrotiofendióxido, pirrol, dihidropyrrol, 1,3-dioxolan, isoxazol, oxazol, 2,3-dihidrooxazol, isotiazol, tiazol, pirazol, pirazolina, imidazol, 2,3-dihidromidazol, 1,2,3-triazol, 1,1-dioxo-2, 3-dihidroisotiazol, 2,3-dihidro-1,4-dioxina, 2,3-dihidro-

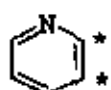
256
293

1,4-oxazina, 2,4- y 2,6-dihidro-1,3-oxazina, 2,3-dihidro-1,4-tiazina y 2,4-dihidro-1,3-tiazina.

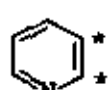
Anillos A fusionados preferidos son aromáticos y son en particular seleccionados de los anillos de la fórmula A1 a A37 mostrados adelante:



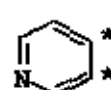
(A1)



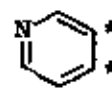
(A2)



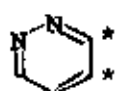
(A3)



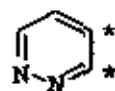
(A4)



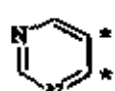
(A5)



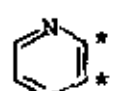
(A6)



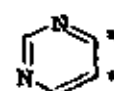
(A7)



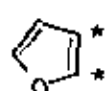
(A8)



(A9)



(A10)



(A11)



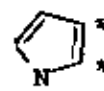
(A12)



(A13)



(A14)



(A15)



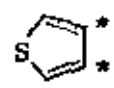
(A16)



(A17)



(A18)

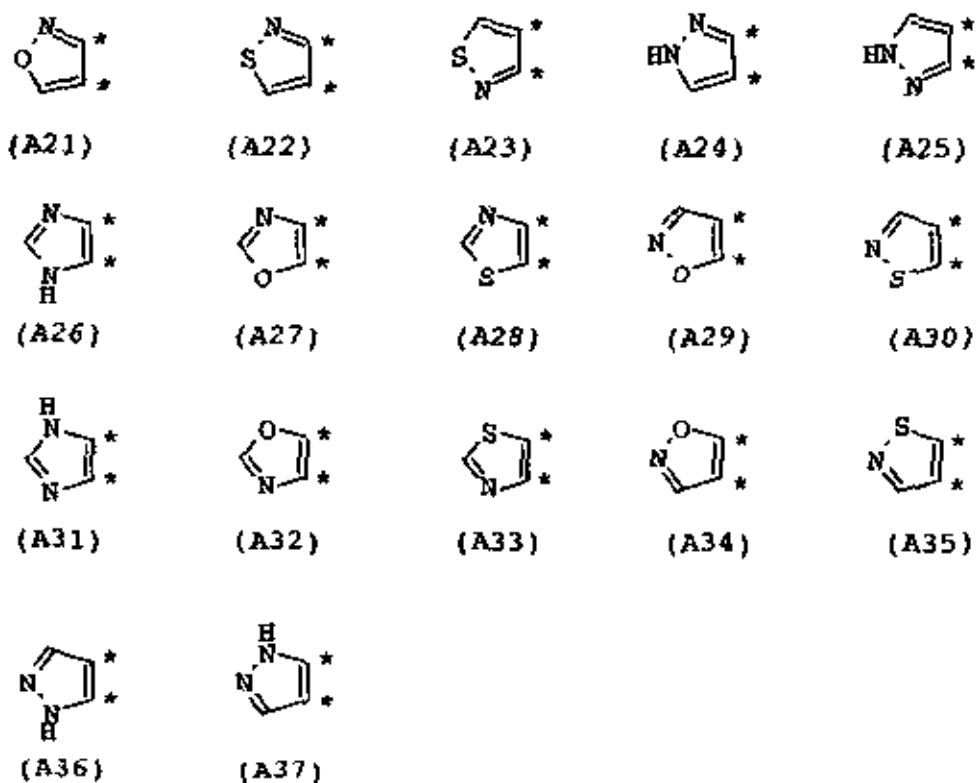


(A19)



(A20)

256



Aquí, los anillos A24 y A37, A25 y A36 y A26 y A31 son en cada caso tautómeros del uno al otro.

En los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la invención, los radicales A, por ejemplo el radical A1 a A37, pueden ser no sustituidos o, dependiendo del número de valencias libres, portar 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1 o 2, sustituyentes R^3 idénticos o diferentes. Aquí, el número de sustituyentes R_3 se indica por la variable n. En los radicales de la fórmula A12, A15, A18, A24, A25,

A26, A31, A36 y A37, el átomo de hidrógeno ubicado en el nitrógeno puede también ser reemplazado por un sustituyente R^3 , en donde R^3 en este caso es alquilo o haloalquilo.

Anillos A de 6 miembros tales como el benceno o piridina preferiblemente portan un sustituyente R^3 en la posición 6 (la posición meta a el átomo de carbono que porta el grupo C=2), a menos que exista un heteroátomo en esta posición.

Con respecto a la actividad fungicida de los compuestos I, los sustituyentes Z, R_1 , R_2 , R_3 y el índice n independientemente el uno del otro, pero preferiblemente en combinación con uno otro, tienen los siguientes significados:

Z es oxígeno;

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alquilo C_1-C_6 , el cual se

259
250

sustituye por OR^4 o cicloalquilo- C_3-C_8 -alquilo- C_1-C_4 . Aquí R^4 tiene el significado dado anteriormente y es en particular alquilo C_1-C_4 . R^1 es en particular alquilo C_3-C_6 , alquenilo C_3-C_4 , alquinilo C_3-C_4 o cicloalquilmetilo C_3-C_6 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , flúor C_1-C_3 /cloroalquilo o ciclopropilmetilo;

R^3 alquilo C_1-C_4 , en particular metilo, haloalquilo C_1-C_4 , en particular difluorometilo, trifluormetilo o 2,2,2-trifluoroetilo, haloalcoxi C_1-C_4 , en particular difluormetoxi, o, particularmente preferible, halógeno. De preferencia muy particular se da para cloro, bromo o yodo;

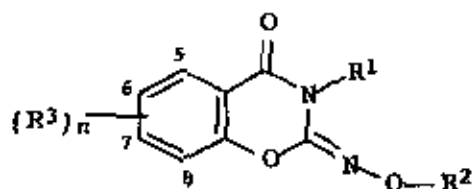
n 1, 2, 3 o 4, en particular 1 o 2.

El ciclo A fusionado se selecciona en particular del grupo que consiste de benceno, (fórmula A1), piridina (fórmula A2 a A5) y tiofeno (fórmula A13, A16, y A19).

259
260

Si R^1 denota alquilo COOR^5 -sustituido, alquenilo o alquinilo, R^5 es preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$. Si R^1 denota $\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ sustituido alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquenilo o -alquinilo, R^6 es preferiblemente hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y R^7 preferiblemente hidrógeno. Si R^1 denota NR^6R^7 -sustituido alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, -alquenilo o -alquinilo, R^6 y R^7 independientemente uno del otro son preferiblemente hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o R^6 y R^7 juntos con el átomo de nitrógeno al cual ellos están adheridos desde un anillo de morfolino, piperidino, piperazina o pirrolidina. Si R^1 denota SR^8 -sustituido alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, -alquenilo o -alquinilo, R^8 es preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Compuestos I particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula I-A1



(I-A1)

260
261

En el cual n , R^1 , R^2 y R^3 son como se define adelante:

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenoilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenoilo C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , o cicloalquilo- C_3-C_6 -alquilo- C_1-C_4 , especialmente alquilo C_3-C_6 , alquenoilo C_3-C_4 , haloalquenoilo C_3-C_4 , alcoxi-alquilo C_1-C_4 , y cicloalquilmetilo C_3-C_6 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , haloalquilo o C_1-C_3 ;

R^3 es alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , en particular difluorometilo, trifluormetilo, o 2,2,2-trifluoroetilo, haloalquilo C_1-C_4 , en particular difluorometoxi, o, particularmente preferible, halógeno. De preferencia muy particular se da para cloro, bromo o yodo;

n es 1, o 2.

261
262

Entre estos, se da particular preferencia a los compuestos I-A1 en el cual uno de los sustituyente R^3 se ubica en la posición 6.

Se da particular preferencia a los compuestos de la fórmula I-A1 en el cual R^2 es ciclopropilmetilo y R^1 , R^3 y n son como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula I-A1 son los compuestos de I-A1.1 a I-A1.128 en el cual las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la tabla 1.

Tabla 1:

	R^1	R^2	n	R^3
I-A1.1	n-propilo	metilo	1	6-flúor
I-A1.2	n-propilo	metilo	1	6-cloro
I-A1.3	n-propilo	metilo	1	6-bromo
I-A1.4	n-propilo	metilo	1	6-yodo

262
283

I-A1.5	n-propilo	etilo	1	6-flúor
I-A1.6	n-propilo	etilo	1	6-cloro
I-A1.7	n-propilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.8	n-propilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.9	n-propilo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.10	n-propilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.11	n-propilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.12	n-propilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.13	n-propilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.14	n-propilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.15	n-propilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.16	n-propilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-yodo
I-A1.17	n-butilo	metilo	1	6-flúor
I-A1.18	n-butilo	metilo	1	6-cloro
I-A1.19	n-butilo	metilo	1	6-bromo

263
264

I-A1.20	n-butilo	metilo	1	6-yodo
I-A1.21	n-butilo	etilo	1	6-fluor
I-A1.22	n-butilo	etilo	1	6-cloro
I-A1.23	n-butilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.24	n-butilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.25	n-butilo	n-propilo	1	6-fluor
I-A1.26	n-butilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.27	n-butilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.28	n-butilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.29	n-butilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-fluor
I-A1. 30	n-butilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.31	n-butilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.32	n-butilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-yodo
I-A1.33	2-butilo	metilo	1	6-fluor
I-A1.34	2-butilo	metilo	1	6-cloro

226
227

COMPUESTOS DE OXAZIN(TI)ONA

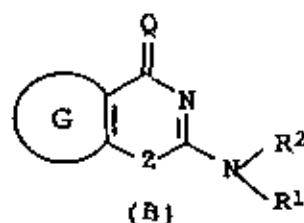
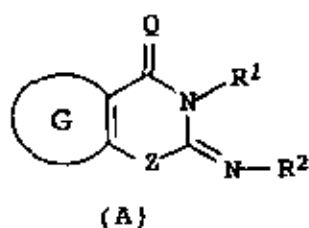
UTILIZADOS COMO FUNGICIDAS

La invención se relaciona a compuestos de oxazin(eti)ona novedosos y a su uso para controlar hongos fitopatógenicos y a composiciones para controlar hongos fitopatógenicos, que las composiciones comprenden una cantidad efectiva fungicidamente de estos compuesto de oxazin(tí)ona.

La DE-A 2218301 describe las benzo-1-oxa-3-azin-4-ona y benzo-1-tia-3-azin-4-onas activas fungicidamente las cuales tienen un grupo trifluorometilimino en la posición 2.

La WO 00/51992 describe compuestos azinona activos fungicidamente de la fórmula A y B,

~~228~~
227



En los cuales Q es oxígeno o azufre y Z es oxígeno, azufre o un grupo N-alquilimino, G es un anillo de benceno fusionado o un heterociclo aromático fusionado y R¹ y R² son inter alia, alquilo sustituido o no sustituido.

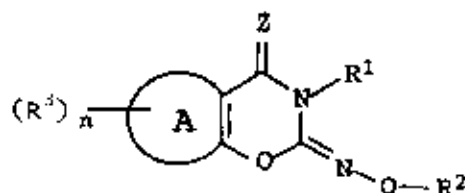
Algunos de los fungicidas basados en oxazinona de la técnica anterior son no satisfactorios con respecto a su actividad y/o selectividad para hongos fitopatógenicos.

Es un objeto de la presente invención suministrar fungicidas novedosos que permitan mejor control de hongos fitopatógenicos que los fungicidas conocidos. Ventajosamente los fungicidas novedosos deben ser altamente activos contra hongos fitopatógenicos.

Hemos encontrado que este objeto se alcanza mediante los compuestos oxazin(eti)ona de la fórmula 1 definida adelante.

229
208

De acuerdo con esto, la invención se relaciona a compuestos de oxazin (eti)ona de la formula I:



En los cuales las variables Z, R¹, R², R³ y n son como se define adelante:

Z es oxigeno o azufre,

R¹ es hidrogeno, es alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, los cuales son en cada caso sustituidos o no sustituidos mediante O-R⁴, C(O)O-R⁵, NR⁶R⁷, C(O)NR⁶R⁷, S-R⁸, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o mediante heterocicliilo saturado o no saturado con 5 o 6 miembros que tienen 1 a 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N; O y S; en donde fenilo y heterocicliilo pueden ser mono-di- o trisustituidos, haloalquilo C₁-C₆, haloalquenilo C₂-C₆ o haloalquinilo C₂-C₆;

230
229

R^2 es alquilo C_1-C_2 , haloalquilo C_1-C_3 o ciclopropilmetilo;

R^3 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6 ;

n es un número de 0 a 4;

A es un carbociclo de 5 o 6 miembros o un heterociclo de 5 o 6 miembros que tienen 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S, cada uno de tales ciclos se fusionan al anillo de oxazín(eti)ona vía dos átomos de carbono;

R^4 , R^5 independientemente el uno del otro son hidrógenos, alquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalqueno C_2-C_6 o haloalquino C_2-C_6 , hidroxil C_1-C_4 -alquilo, hidroxycarbonil C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi $-C_1-C_4$ -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi o C_1-C_4 -alcoxycarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

R^6 , R^7 independientemente el uno del otro son hidrógenos, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 ,

holoalquenilo C_2-C_6 , haloalquinilo C_2-C_6 , hidroxil C_1-C_4 -alquilo, hidroxycarbonil C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi - C_1-C_4 -alquilo o C_1-C_4 -alcoxycarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

R^6 y R^7 juntos con el átomo de nitrógeno al cual ellos están adheridos también pueden formar un N-heterociclo saturado con 5, 6 o 7 miembros los cuales pueden contener un heteroátomo adicional seleccionado del grupo que consiste de O, N y S y/o que puede ser sustituido mediante 1 a 4 grupos alquilo C_1-C_6 ;

R^8 , representa alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , holoalquenilo C_2-C_6 , haloalquinilo C_2-C_6 , hidroxil C_1-C_4 -alquilo, hidroxycarbonil C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi - C_1-C_4 -alquilo o C_1-C_4 -alcoxycarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

Y las sales útiles agrícolaemente de los compuestos I de oxazin(eti)ona.

Por otra parte la invención se relaciona a

23/1

- el uso de compuestos I y sus sales para controlar hongos fitopatogénicos,

- composiciones que comprende los compuestos I y/o sus sales en una cantidad efectiva fungicidamente, preferiblemente junto con al menos un portador;

- un método para controlar hongos fitopatogénicos, el método comprende tratar el hongo o los materiales, plantas, semillas o la tierra amenazada por el ataque del hongo con una cantidad efectiva fungicidamente de al menos un compuesto de la fórmula I como se reivindicó en la reivindicación 1 y/o una sal de I.

Con respecto al doble enlace de grupo imino, los compuestos de fórmula I pueden tener ya sea la configuración E, es decir el oxígeno del anillo oxazinona y el oxígeno en el nitrógeno imino son trans con respecto al doble enlace C=N, o una configuración Z (disposición cis del oxígeno del anillo oxazinona y el oxígeno en el nitrógeno imino). La invención suministra tanto los

isómeros E y los isómeros Z de I y mezclas de estos. Los sustituyente R^1 a R^3 pueden tener uno o más centros de quiralidad. En este caso, ellos están presentes como mezcla de enantiómeros o diastereómeros. La invención suministra ambos los diastereómeros o enantiómeros puros y mezcla de ellos.

Las porciones orgánicas mencionadas en la definición de los sustituyente R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 o como radicales en anillos cicloalquilos, fenilo o heterocíclico son - como el término halógeno - términos colectivos para enumeraciones individuales de miembros de grupos individuales. Todas las cadenas de carbono es decir todos los grupos aquilo, haloaquilo, alcoxi, haloalcoxi, alxicarbonilo, (halo) alquenilo y (halo) alquinilo, y las correspondientes porciones en grupos más grandes tales como fenilalquilo, cicloalquialquilo, alcoxialquilo, alcoxicarbonilalquilo, etc., pueden ser de cadena recta o ramificada, en donde el prefijo C_n-C_m indica en cada caso el número posible de átomos de carbono en el grupo. Sustituyentes halogenados preferiblemente llevan 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de halógenos idénticos o diferentes.

234
233

Ejemplos de significados específicos son:

- halógeno : flúor, cloro, bromo, yodo ;
- alquilo C_1-C_3 : metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo (= isopropilo);
- alquilo C_1-C_6 : alquilo C_1-C_3 como se mencionó anteriormente, y también, por ejemplo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropil o 1-etil-2-metilpropilo, preferiblemente metilo, etilo, n-

234
237

propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentil o n-hexilo;

- haloalquilo C_1-C_3 : un radical alquilo tiene 1 a 3 átomos de carbono como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido por flúor, cloro, bromo y/o yodo y preferiblemente sustituido por flúor y/o cloro (flúor-, cloro-fluorocloroalquilo) es decir, por ejemplo, CH_2F , CHF_2 , CF_3 , CH_2Cl , dicloro- metilo, triclorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-iodetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, C_2F_5 , 2-fluoropropilo, 3-fluoropropilo, 2,2-difluoropropilo, 2,3-difluoropropilo, 2-cloropropilo, 3-cloropropilo, 2,3-dicloropropilo, 2-bromopropilo, 3-bromopropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 3,3,3-tricloropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, heptafluoropropilo, 1-(fluorometil)-2-fluoroetilo, 1-(clorometil)-2-cloroetilo, o 1-(bromometil)-2-bromoetilo;

- haloalquilo C_1-C_6 : un radical alquilo tiene 1 a 6 y preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, como se mencionó anteriormente, el cual es parcial o completamente sustituido por flúor, cloro, bromo y/o yodo, es decir, por ejemplo, uno de los radicales mencionados según C_1-C_3 -haloalquilo y también 4-fluorobutilo, 4-clorobutilo, 4-bromobutilo, nonafluorobutilo, 5-flúor-1-pentilo, 5-cloro-1-pentilo, 5-bromo-1-pentilo, 5-yodo-1-pentilo, 5,5,5-tricloro-1-pentilo, undecafluoropentilo, 6-fluoro-1-hexilo, 6-cloro-1-hexilo, 6-bromo-1-hexilo, 6-yodo-1-hexilo, 6,6,6-tricloro-1-hexilo o dodecafluorohexilo. Entre estos se da particular preferencia a trifluorometilo, triclorometilo, diclorofluorometilo, difluorometilo, difluoroclorometilo y 2,2,2-trifluoroetilo;
- alcoxi C_1-C_4 : OCH_3 , OC_2H_5 , n-propoxi, $OCH(CH_3)_2$, n-butoxi, $OCH(CH_3)-C_2H_5$, $OCH_2-CH(CH_3)_2$, $OC(CH_3)_3$, preferiblemente con OCH_3 , OC_2H_5 , $OCH(CH_3)_2$;

- alcoxi C_1-C_6 : alcoxi C_1-C_4 como se definió anteriormente y también n-pentilo, 1-metilbutiloxi, 2-metilbutiloxi, 3-metilbutiloxi, 2,2-dimetilpropiloxi, 1-etilpropiloxi, n-hexiloxi, 1,1-dimetilpropiloxi, 1,2-dimetilpropiloxi, 1-metilpentiloxi, 2-metilpentiloxi, 3-metilpentiloxi, 4-metilpentiloxi, 1,1-dimetilbutiloxi, 1,2-dimetilbutiloxi, 1,3-dimetilbutiloxi, 2,2-dimetilbutiloxi, 2,3-dimetilbutiloxi, 3,3-dimetilbutiloxi, 1-etilbutiloxi, 2-etilbutiloxi, 1,1,2-trimetilpropiloxi, 1, 2,2-trimetilpropiloxi, 1-etil-1-metilpropiloxi o 1-etil-2-metilpropiloxi, preferiblemente metoxi, etoxi, n-propiloxi, 1-metiletilo, n-butoxi, 1,1-dimetiletiloxi, n-pentiloxi o n-hexiloxi;
- haloalcoxi C_1-C_4 : un radical alcoxi C_1-C_4 como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido flúor, cloro, bromo y/o yodo, preferiblemente por flúor, es decir, por ejemplo, OCH_2F , $OCHF_2$, OCF_3 , OCH_2Cl , $OCH(Cl)_2$, $OC(Cl)_3$, clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2-

237
238

bromoetoxi, 2-yodoetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2-difluoroetoxi, 2, 2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi, OC_2F_5 , 2-fluoropropoxi, 3-fluoropropoxi, 2,2-difluoropropoxi, 2,3-difluoropropoxi, 2-cloropropoxi, 3-cloropropoxi, 2,3-dicloropropoxi, 2-bromopropoxi, 3-bromopropoxi, 3,3,3-trifluoropropoxi, 3,3,3-tricloropropoxi, 2,2,3,3,3-pentafluoropropoxi ($\text{OCF}-\text{C}_2\text{F}_5$), 1-(CH_2F)-2-fluoroetoxi, 1-(CH_2Cl)-2-cloroetoxi, 1-(CH_2Br)-2-bromoetoxi, 4-fluorobutoxi, 4-clorobutoxi, 4-bromobutoxi o nonafluorobutoxi, preferiblemente con OCHE_2 , OCF_3 , diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi;

- haloalcoxi C_1-C_6 : un radical alcoxi C_1-C_6 como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido por flúor, cloro, bromo y/o yodo, preferiblemente por flúor, es decir, por ejemplo, uno de los radicales haloalcoxi C_1-C_6 mencionados anteriormente y también 5-fluoro-1-pentiloxi, 5-cloro-1-pentiloxi, 5-bromo-1-pentilo, 5-yodo-1-pentilo, 5,5,5-tricloro-1-pentiloxi,

238
239

undecafluorpentiloxi, 6-flúor-1-hexiloxi, 6-cloro-1-hexiloxi, 6-bromo-1-hexiloxi, 6-yodo-1-hexiloxi, 6,6,6-tricloro-1-hexiloxi o dodecafluorhexiloxi ;

- fenil- C_1-C_4 -alquilo: alquilo C_1-C_4 , el cual porta un anillo fenilo, por ejemplo benzilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 1-fenilprop-1-ilo, 2-fenilprop-1-ilo, 3-fenilprop-1-ilo, 1-fenilbut-1-ilo, 2-fenilbut-1-ilo, 3-fenilbut-1-ilo, 4-fenilbut-1-ilo, 1-fenilbut-2-ilo, 2-fenilbut-2-ilo, 3-fenilbut-2-ilo, 4-fenilbut-2-ilo, 1-(fenilmetil)-et-1-ilo, 1-(fenilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo o 1-(fenilmetil)-prop-1-ilo, preferiblemente benzilo o 2-feniletilo;

- alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 : alquilo C_1-C_4 que se sustituye por alcoxi C_1-C_4 como se mencionó anteriormente, es decir, por ejemplo, CH_2-OCH_3 , $CH_2-OC_2H_5$, n-propoximetilo, $CH_2-OCH(CH_3)_2$, n-butoximetilo, (1-metilpropoxi) metilo, (2-metilpropoxi) metilo, $CH_2-OC(CH_3)_3$, 2-(metoxi) etilo, 2-(etoxi) etilo, 2-(n-propoxi) etilo, 2-(1-metiletoxi) etilo, 2-(n-butoxi) etilo, 2-(1-metilpropoxi) etilo, 2-(2-

24
25

metilpropoxi) etilo, 2- (1,1-dimetiletoxi) etilo, 2-
 (metoxi) propilo, 2- (etoxi) propilo, 2- (n-propoxi)
 propilo, 2- (1-metiletoxi) propilo, 2- (n-butoxi)
 propilo, 2-(1-metilpropoxi)propilo, 2-(2-
 metilpropoxi) propilo, 2- (1,1-dimetiletoxi)
 propilo, 3- (metoxi) propilo, 3- (etoxi) propilo, 3-
 (n-propoxi) propilo, 3- (1-metiletoxi) propilo, 3-
 (n-butoxi) propilo, 3-(1-metilpropoxi)propilo, 3-(2-
 metilpropoxi) propilo, 3- (1,1-dimetiletoxi)
 propilo, 2- (metoxi) butilo, 2- (etoxi) butilo, 2-
 (n-propoxi) butilo, 2- (1-metiletoxi) butilo, 2-(n-
 butoxi) butilo, 2-(1-metilpropoxi) butilo, 2- (2-
 metilpropoxi) butilo, 2-(1,1-dimetiletoxi) butilo,
 3- (metoxi) butilo, 3- (etoxi) butilo, 3- (n-
 propoxi) butilo, 3-(1-metiletoxi) butilo, 3- (n-
 butoxi) butilo, 3- (1-metilpropoxi) butilo, 3- (2-
 metilpropoxi) butilo, 3- (1,1-dimetiletoxi) butilo,
 4-(metoxi) butilo, 4-(etoxi) butilo, 4-(n-propoxi)
 butilo, 4-(1-metiletoxi) butilo, 4-(n-butoxi)
 butilo, 4-(1-metilpropoxi) butilo, 4-(2-
 metilpropoxi) butil o 4-(1,1-dimetiletoxi) butilo,
 preferibilmente con $\text{CH}_2\text{-OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$, 2-metoxietilo
 o 2-etoxietilo;

241.
240

- hidrox-C₁-C₄-alquilo: alquilo C₁-C₄, preferiblemente alquilo C₂-C₄, el cual porta un grupo OH, por ejemplo hidroximetilo, 2-hidroxi-et-1-ilo, 2-hidroxi-prop-1-ilo, 3-hidroxi-prop-1-ilo, 1-hidroxi-prop-2-ilo, 2-hidroxi-but-1-ilo, 3-hidroxi-but-1-ilo, 4-hidroxi-but-1-ilo, 1-hidroxi-but-2-ilo, 1-hidroxi-but-3-ilo, 2-hidroxi-but-3-ilo, 1-hidroxi-2-metil-prop-3-ilo, 2-hidroxi-2-metil-prop-3-il o 2-hidroximetil-prop-2-ilo, particularmente con 2-hidroxietilo;
- hidroxicarbonil-C₁-C₄-alquilo: alquilo C₁-C₄, preferiblemente alquilo C₂-C₄, el cual porta un grupo OH, por ejemplo hidroxicarbonilmetilo, 2-hidroxicarbonilet-1-ilo, 2-hidroxicarbonil-prop-1-ilo, 3-hidroxicarbonilprop-1-ilo, 1-hidroxicarbonil-prop-2-ilo, 2-hidroxicarbonilbut-1-ilo, 3-hidroxicarbonil-but-1-ilo, 4-hidroxicarbonilbut-1-ilo, 1-hidroxicarbonil-but-2-ilo, 1-hidroxicarbonilbut-3-ilo, 2-hidroxicarbonil-but-3-ilo, 1-hidroxicarbonil-2-metil-prop-3-ilo, 2-hidroxicarbonil-2-metil-prop-3-il o 2-

242
241

hidroxicarbonil-1-metil-prop-2-ilo, particularmente con 2-hidroxicarboniletilo;

- carbonil- C_1-C_4 -alquilo (C_1-C_4 -alcoxi); alquilo C_1-C_4 el cual se sustituye mediante carbonilo (C_1-C_4 -alcoxi) tal como $CO-OCH_3$, $CO-OC_2H_5$, $CO-OCH_2-C_2H_5$, $CO-OCH(CH_3)_2$, n-butoxicarbonilo, $CO-OCH(CH_3)-C_2H_5$, $CO-OCH_2-CH(CH_3)_2$ o $CO-OC(CH_3)_3$, preferiblemente $CO-OCH_3$ o $CO-OC_2H_5$ es decir, por ejemplo, $CH_2-CO-OCH_3$, $CH_2-CO-OC_2H_5$, $CH_2-CO-OCH_2-C_2H_5$, $CH_2-CO-OCH(CH_3)_2$, n-butoxicarbonilmetilo, $CH_2-CO-OCH(CH_3)-C_2H_5$, $CH_2-CO-OCH_2-CH(CH_3)_2$, $CH_2-CO-OC(CH_3)_3$, 1-($CO-OCH_3$) etilo, 1-($CO-OC_2H_5$) etilo, 1-($CO-OCH_2-C_2H_5$)etilo, 1-[$CH(CH_3)_2$]etilo, 1-(n-butoxicarbonil)etilo, 1-[1-metilpropoxycarbonil]etilo, 1-[2-metilpropoxycarbonil]etilo, 2-($CO-OCH_3$)etilo, 2-($CO-OC_2H_5$)etilo, 2-($CO-OCH_2-C_2H_5$)etilo, 2-[$CO-OCH(CH_3)_2$]etilo, 2-(n-butoxicarbonil)etilo, 2-[1-metilpropoxycarbonil]etilo, 2-[2-metilpropoxycarbonil]etilo, 2-[$CO-OC(CH_3)_3$]etilo, 2-($CO-OCH_3$)propilo, 2-($CO-OC_2H_5$)propilo, 2-($CO-OCH_2-C_2H_5$)propilo, 2-[$CO-OCH(CH_3)_2$]propilo, 2-(n-butoxicarbonil)propilo, 2-[1-