



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD DE

**PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL**

10-25576

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: NUEVOS FUNGICIDAS

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C07D 215/20, A01N 43/42

71. SOLICITANTE: SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

DOMICILIO: Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basilea -
SUZA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C.,

04 MAR. 2010

99/
Titulo Com
ra 65-04-2010



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-025576- -00000-0000

Fecha: 2010-03-04 14:12:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I



Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

Dirección: Schwarzwaldallee 215,
CH-4058 Basilea - SUIZA

Nacionalidad o Domicilio: Basilea - SUIZA

Lugar de Constitución: SUIZA

Teléfono: Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 756 0770 Fax: 755 0158

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

VER ANEXO # 1

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/007196

Fecha 03/09/2008

Publicación Internacional No. WO 2009/049716 A2

Fecha 23/04/2009

⑥

Título(s) (54)

NUEVOS FUNGICIDAS

(24) (12) (12)

⑦

Clasificación Internacional (51) C07D 215/20, A01N 43/42

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐

GB

05/09/2007

0717260,4

⑨

Comprobante de pago No. 10-16,660 y 10-16,664

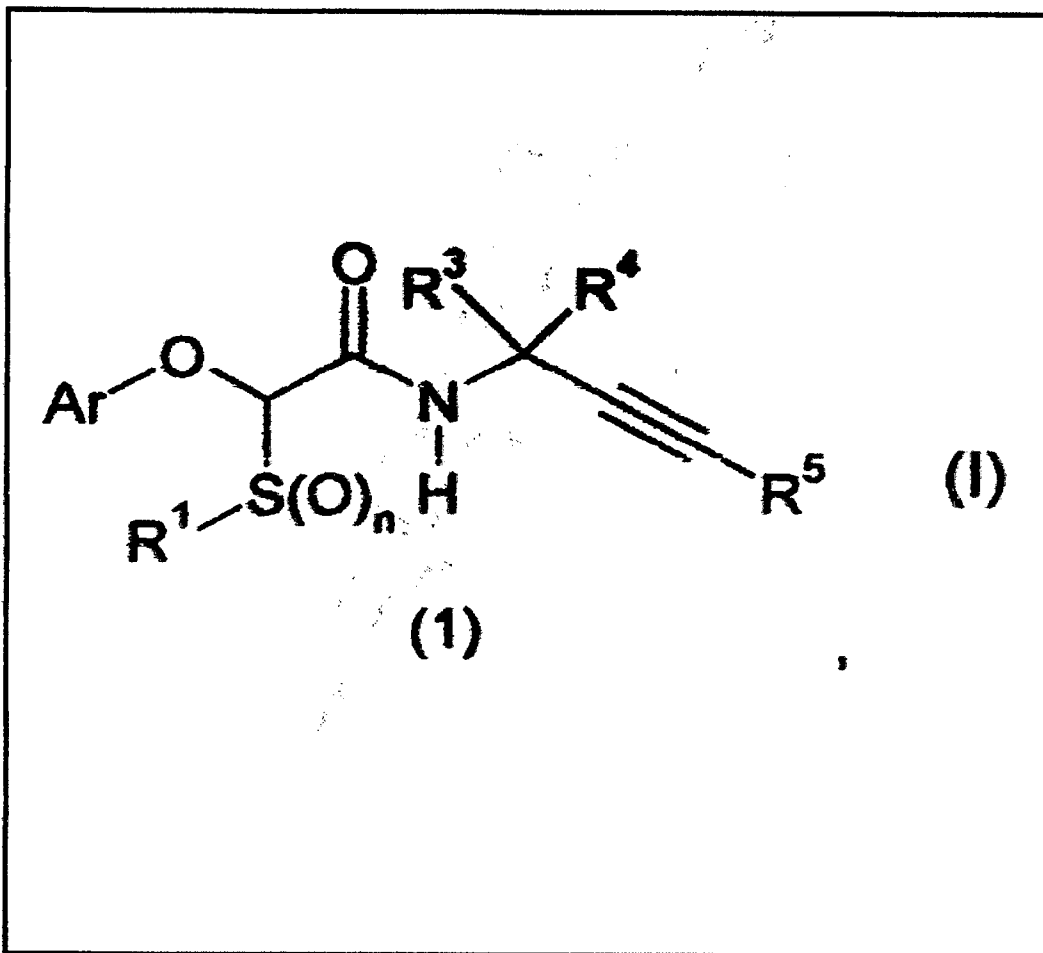
Fecha Marzo 3 de 2010

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10 Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: **Tarjeta Propietario y Extracto para la publicación**

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

07. MAR 2010

CASTELLANOS & CO LTDA

A B O G A D O S
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

ANEXO # 1
INVENTORES

1. **LAURA QUARANTA**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
SUIZA
2. **HANS-GEORG BRUNNER**
Wannenstrasse 14
4415 LAUSEN
SUIZA
3. **RENAUD BEAUDEGNIES**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
SUIZA
4. **FREDRIK CEDERBAUM**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
SUIZA
5. **FIONA MURPHY KESSABI**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
SUIZA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176099-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 16,660
FECHA : MARZO 3 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-025576- -00000-0000

Fecha: 2010-03-04 14:12:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175518254	03/03/2010	5,963,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 16,664
FECHA : MARZO 3 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-025576- -00000-0000

Fecha: 2010-03-04 14:12:38

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 115

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175516254	03/03/2010	5,963,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
15 50005-01-01 SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	390,000.00
	TOTAL :	\$ 390,000.00

SON: TRESCIENTOS NOVENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
23 April 2009 (23.04.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/049716 A2

(51) International Patent Classification:
C07D 215/20 (2006.01) A01N 43/42 (2006.01)

Wannenstrasse 14, CH-4415 Lausen (CH). CEDER-
BAUM, Fredrik [SE/CH]; Syngenta Crop Protection
Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein
(CH).

(21) International Application Number:
PCT/EP2008/007196

(22) International Filing Date:
3 September 2008 (03.09.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0717260.4 5 September 2007 (05.09.2007) GB

(71) Applicant (for all designated States except US):
SYGENTA PARTICIPATIONS AG [CH/CH];
Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

(72) Inventors; and

(73) Inventors/Applicants (for US only): QUARANTA,
Laura [IT/CH]; Syngenta Corp Protection Münchwilen
AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). MUR-
PHY, Kessabi, Fiona [IE/CH]; Syngenta Crop Protection
Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein
(CH). BEAUDEGNIES, Renaud [BE/CH]; Syngenta
Corp Protection Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse,
CH-4332 Stein (CH). BRUNNER, Hans-Georg [CH/CH];

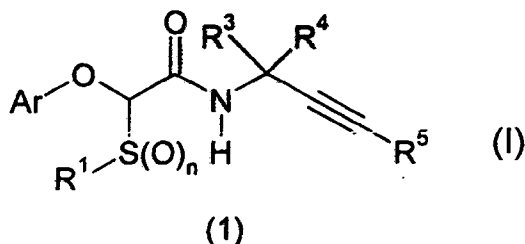
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

(54) Title: NOVEL FUNGICIDES



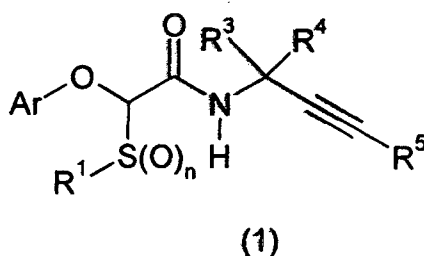
(57) Abstract: Fungicidal compounds of the general formula (I),
wherein the substituents are as defined in claim 1.

Novel Fungicides

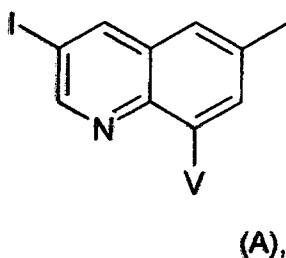
- 5 This invention relates to novel *N*-alkynyl-2-alkylthio-2-(substituted heteroaryloxy)-alkylamides and to their sulphinyl and sulphonyl derivatives. It also relates to processes for preparing them, to compositions containing them and to methods of using them to combat fungi, especially fungal infections of plants.
- 10 Certain *N*-alkynyl-2-alkylthio-2-(substituted heteroaryloxy)alkylamides and their sulphinyl and sulphonyl derivatives are described, for example, in WO 04/108663 as being useful as fungicides.

The present invention is concerned with the provision of new *N*-alkynyl-2-alkylthio-2-(iodo-substituted heteroaryloxy)alkylamides and their sulphinyl and sulphonyl derivatives with improved properties as plant fungicides.

Thus, according to the present invention there is provided a compound of the general formula (1):



wherein Ar is a group of the formula (A):



wherein

V is H, halogen or methyl,

R¹ is methyl or ethyl,

- R^3 and R^4 are independently H, C_{1-3} alkyl, C_{2-3} alkenyl or C_{2-3} alkynyl, or
 R^3 and R^4 join with the carbon atom to which they are attached to form a 4 or 5-
membered carbocyclic ring optionally containing one O, S or N atom and optionally
5 substituted with halogen or C_{1-4} alkyl,
 R^5 is H, C_{1-4} alkyl or C_{3-6} cycloalkyl or C_{3-6} cycloalkoxy or C_{2-4} alkenyl, in which the alkyl
or cycloalkyl or cycloalkoxy or alkenyl group is optionally substituted with halogen,
hydroxy, C_{1-6} alkoxy, C_{1-4} alkoxy- C_{1-4} alkoxy, cyano, C_{3-5} alkenyloxy or C_{3-5} alkynyloxy,
and
10 n is 0, 1 or 2.

For the avoidance of doubt, the unattached single bond shown in the group of formula
(A) indicates the point of attachment of the Ar group in the compound of formula (1) to
the rest of the molecule.

- 15 The compounds of the invention contain at least one asymmetric carbon atom (and at
least two when R^3 and R^4 are different) and may exist as enantiomers (or as pairs of
diastereoisomers) or as mixtures of such. Further, when n is 1, the compounds of the
invention are sulphoxides, which can exist in two enantiomeric forms, and the adjacent
20 carbon can also exist in two enantiomeric forms. Compounds of general formula (1)
can therefore exist as racemates, diastereoisomers, or single enantiomers, and the
invention includes all possible isomers or isomer mixtures in all proportions. It is to be
expected that for any given compound, one isomer may be more fungicidally active than
another.

- 25 In a preferred group of the formula (1), R^3 and R^4 are independently H, C_{1-3} alkyl, C_{2-3}
alkenyl or C_{2-3} alkynyl provided that when both are other than H their combined total of
carbon atoms does not exceed 4.

- 30 Preferably, in the compounds of formula (1), V is H, chloro, bromo or methyl.

In a preferred group of compounds of the formula (1) V is H.

In another preferred group of compounds of the formula (1) V is chloro.

- 35 In another preferred group of compounds of the formula (1) V is bromo.

In another preferred group of compounds of the formula (1) V is methyl.

Preferably, R³ and R⁴ are independently H or C₁₋₃ alkyl or R³ and R⁴ join with the carbon atom to which they are attached to form a 4 or 5-membered carbocyclic ring.

5

More preferably, R³ and R⁴ are independently H or C₁₋₃ alkyl.

It is particularly preferred, when R³ and R⁴ are both methyl.

10 More preferably, R³ and R⁴ join with the carbon atom to which they are attached to form a 4 or 5-membered carbocyclic ring.

Preferably, R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl, C₃₋₆ cycloalkyl, C₁₋₆ alkoxy-C₁₋₄ alkyl, C₃₋₆ alkenyloxy-C₁₋₄ alkyl, C₃₋₆ alkynyloxy-C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ hydroxyalkyl, or C₁₋₄ haloalkyl.

15

In a preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is H.

In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is C₁₋₄ alkyl.

20 In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is methyl.

In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is ethyl.

In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is C₁₋₃ alkoxy-C₁₋₃ alkyl.

25

In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is C₃₋₄ alkenyloxy-C₁₋₃ alkyl.

In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is C₃₋₄ alkynyloxy-C₁₋₃

30

alkyl.

In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is C₁₋₃ hydroxyalkyl.

In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is C₁₋₃ haloalkyl.

35

In another preferred group of compounds of the formula (1) R⁵ is CH₂OH, CH₂OMe, CH₂OEt, CH₂OCH₂CHCH₂, CH₂OCH₂CCH, (CH₂)₂OMe.

In a preferred group of compounds of the formula (1) V is H, chloro, bromo or methyl, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are independently C₁₋₃ alkyl and R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl or C₁₋₄ alkyl substituted with hydroxy, C₁₋₆ alkoxy, C₃₋₄ alkenyloxy or C₃₋₄ alkynyloxy.

- 5 Preferably, V is H, chloro, bromo or methyl, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl optionally substituted with hydroxy, C₁₋₄ alkoxy, C₃₋₄ alkenyloxy or C₃₋₄ alkynyloxy.

- 10 Preferably, V is H, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl optionally substituted with hydroxy, C₁₋₄ alkoxy, C₃₋₄ alkenyloxy or C₃₋₄ alkynyloxy.

Preferably, V is chloro, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl optionally substituted with hydroxy, C₁₋₄ alkoxy, C₃₋₄ alkenyloxy or C₃₋₄ alkynyloxy.

- 15 Preferably, V is bromo, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl optionally substituted with hydroxy, C₁₋₄ alkoxy, C₃₋₄ alkenyloxy or C₃₋₄ alkynyloxy.

- 20 Preferably, V is methyl, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl optionally substituted with hydroxy, C₁₋₄ alkoxy, C₃₋₄ alkenyloxy or C₃₋₄ alkynyloxy.

Preferably, V is H, chloro, bromo or methyl, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ is CH₂OH, CH₂OMe, CH₂OEt, CH₂OCH₂CHCH₂, CH₂OCH₂CCH, (CH₂)₂OMe.

Compounds that form part of the invention are illustrated in Tables 1 to 6 below.

- 25 Characterising data is given in Table 7 after the Examples.

Table 1

- 30 The compounds in Table 1 are of the general formula (1) where Ar is a group of the formula (A), V is H, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ has the values given in the table.

Compound No	R ₅
1	H
2	CH ₃
3	C ₂ H ₅
4	<i>n</i> -C ₃ H ₇

5	<i>i</i> -C ₃ H ₇
6	<i>n</i> -C ₄ H ₉
7	<i>sec</i> -C ₄ H ₉
8	<i>iso</i> -C ₄ H ₉
9	<i>tert</i> -C ₄ H ₉
10	cyclopropyl
11	cyclobutyl
12	cyclopentyl
13	FCH ₂
14	F ₂ CH
15	FCH ₂ CH ₂
16	F ₂ CHCH ₂
17	F- <i>n</i> -C ₃ H ₆
18	HOCH ₂
19	HOCH ₂ CH ₂
20	CH ₃ OCH ₂
21	CH ₃ OCH ₂ CH ₂
22	C ₂ H ₅ OCH ₂
23	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂
24	CH ₃ (CH ₃ O)CH
25	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OCH ₂
26	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂
27	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OCH ₂
28	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂
29	NC-C ₂ H ₄
30	NC- <i>n</i> -C ₃ H ₆
31	NC- <i>n</i> -C ₄ H ₈
32	(CH ₃) ₂ C(CN)CH ₂
33	Cl ₂ CHCH ₂
34	Cl ₂ CH
35	allylOCH ₂
36	allylOCH ₂ CH ₂
37	allylOCH ₂ CH ₂ CH ₂
38	propargylOCH ₂
39	propargylOCH ₂ CH ₂
40	propargylOCH ₂ CH ₂ CH ₂

41	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂
42	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂
43	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂
44	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂
45	CH ₃ OCH ₂ OCH ₂
46	C ₂ H ₅ OCH ₂ OCH ₂
47	<i>tert</i> -C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ SiOCH ₂
48	<i>tert</i> -C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ SiOC ₂ H ₄
49	ClCH ₂
50	ClCH ₂ CH ₂
51	Cl- <i>n</i> -C ₃ H ₆
52	BrCH ₂
53	BrCH ₂ CH ₂
54	Br- <i>n</i> -C ₃ H ₆
55	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCH ₂
56	tetrahydropyran-2-ylOCH ₂
57	tetrahydrofuran-2-ylOCH ₂
58	Tetrahydrofuran-2-ylCH ₂
59	Oxiran-2-yl
60	Oxetan-2-yl

Table 2 consists of compounds of the general formula (1) where Ar is a group of the formula (A), V is methyl, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ has the values given in the table 1.

5 Table 3 consists of compounds of the general formula (1) where Ar is a group of the formula (A), V is fluoro, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ has the values given in the table 1.

Table 4 consists of compounds of the general formula (1) where Ar is a group of the formula (A), V is chloro, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ has the values given in the table 1.

10 Table 5 consists of compounds of the general formula (1) where Ar is a group of the formula (A), V is bromo, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ has the values given in the table 1.

Table 6 consists of compounds of the general formula (1) where Ar is a group of the formula (A), V is iodo, R¹ is methyl, n is 0, R³ and R⁴ are methyl and R⁵ has the values given in the table 1.

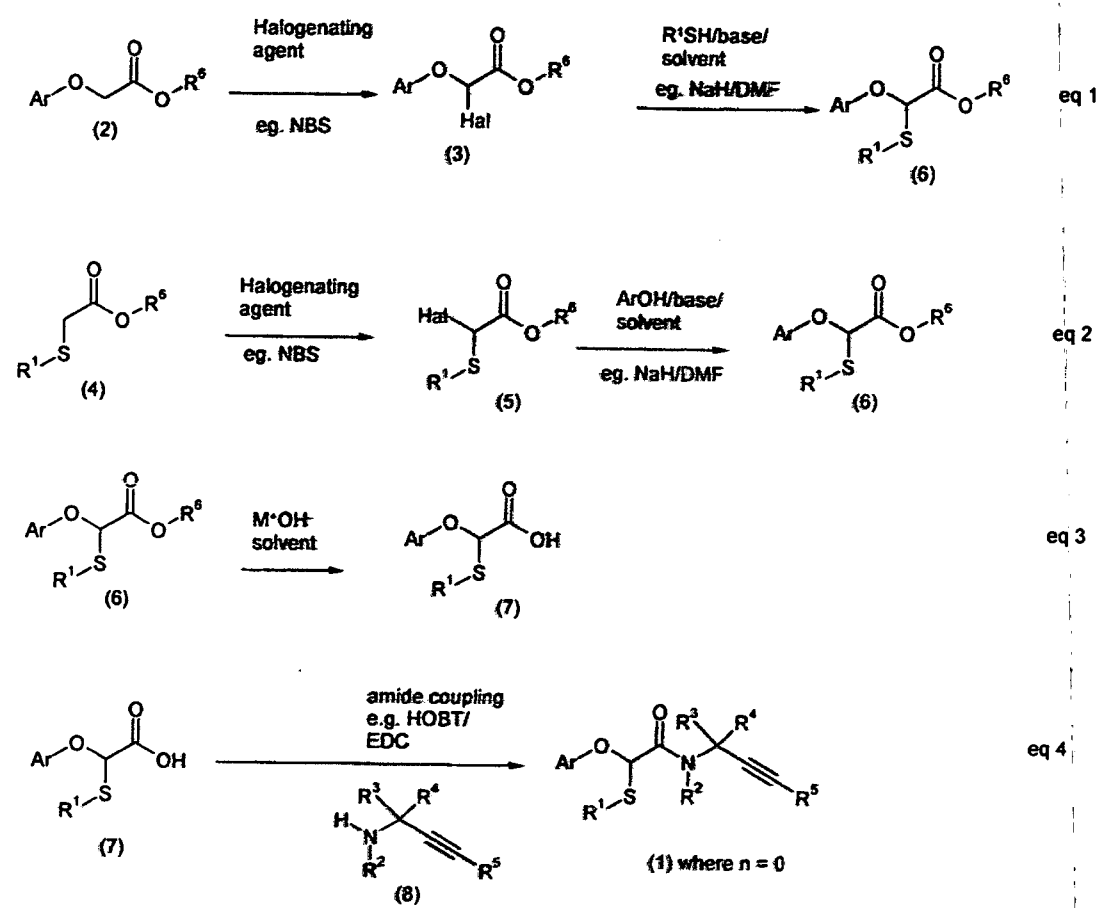
15

- 7 -

The compounds of general formula (1) may be prepared as outlined in Schemes 1 to 4 below, in which Ar, R¹, R³, R⁴ and R⁵ have the meanings given above, and R⁶, see Scheme 1 below, is H or C₁₋₄ alkyl, as indicated; DMF is *N,N*-dimethylformamide, NBS is *N*-bromosuccinimide, NCS is *N*-chlorosuccinimide and MCPBA is *m*-chloroperbenzoic acid. Other abbreviations are defined in the text.

Compounds of formula (1), where n is 0, may be prepared as shown in Scheme 1. Esters of formula (2), where R⁶ is C₁₋₄ alkyl, may be halogenated to give halogenesters of formula (3), where Hal is a halogen atom such as bromine, chlorine or iodine, by reaction with a halogenerating agent such as *N*-bromosuccinimide, in a suitable solvent such as carbon tetrachloride or acetonitrile, in the presence of a radical initiator such as AIBN (azo-*isobutyronitrile*), and a light source, at between ambient temperature and the reflux temperature of the solvent. Compounds of general formula (3) are then reacted with alkanethiols of general formula R¹SH, in the presence of a base such as sodium hydride, in a suitable solvent such as DMF, to give compounds of general formula (6), or are reacted with alkanethiol salts R¹S⁻M⁺, where M is a metal such as sodium or lithium, in a suitable solvent such as DMF, to give compounds of general formula (6).

Scheme 1



Alternatively esters of general formula (4) are halogenated to give halogenesters of formula (5), where Hal is a halogen atom such as bromine, chlorine or iodine, by reaction with a halogenating agent such as *N*-chlorosuccinimide or *N*-bromosuccinimide, in a suitable solvent such as carbon tetrachloride or acetonitrile, at between 0°C and the reflux temperature of the solvent. Halogenesters of formula (5) are reacted with hydroxy(hetero)-aryls ArOH, where Ar is as defined above, in the presence of a base such as potassium *t*-butoxide, potassium carbonate, or sodium hydride in a suitable solvent such as *t*-butanol, 1,4-dioxane or DMF, at between ambient temperature and the reflux temperature of the solvent, to give compounds of formula (6). Compounds of formula (6) are hydrolysed to acids of formula (7) by reaction with an alkali metal hydroxide M⁺OH⁻, in a suitable solvent such as aqueous methanol, ethanol, or THF (tetrahydrofuran) at between ambient temperature and the reflux temperature of the solvent. Acids of formula (7) can be condensed with amines of formula (8), wherein R² is hydrogen, using suitable activating agents such as HOBt (1-hydroxybenzotriazole) and EDC (1-ethyl-3-*N,N*-dimethylaminopropylcarbodiimide hydrochloride), at between 0°C and ambient temperature, to give compounds of general formula (1) where n is 0.

- 9 -

Compounds of general formula (1), where n is 1 or 2, are prepared by oxidation to the sulfoxide (n is 1) or sulphone (n is 2) oxidation state, as shown in Scheme 2. For example, esters of the general formula (6) can be oxidised to sulfoxides of formula (9) with an oxidising agent such as sodium periodate in a suitable solvent such ethanol, between 0°C and ambient temperature. Sulphones of formula (10) can be made either directly from compounds of formula (6) with two or more equivalents of an oxidising agent such as *m*-chloroperbenzoic acid (MCPBA), in a suitable solvent such as dichloromethane between 0°C and the reflux temperature of the solvent, or from sulfoxides of formula (9) with one or more equivalents of *m*-chloroperbenzoic acid. Sulphides of formula (6), sulfoxides of formula (9) or sulphones of formula (10) can be hydrolysed to the corresponding acids (7), (11) or (12) by reaction with an alkali metal hydroxide in a suitable solvent such as ethanol at between 0°C and the reflux temperature of the solvent followed by acidification. The acids of formula (7), (11) or (12) can be condensed with amines of formula (8), wherein R^2 is hydrogen, using suitable activating agents such as HOBt and EDC, at between 0°C and ambient temperature, to give compounds of general formula (1) where n is 0, 1 or 2.

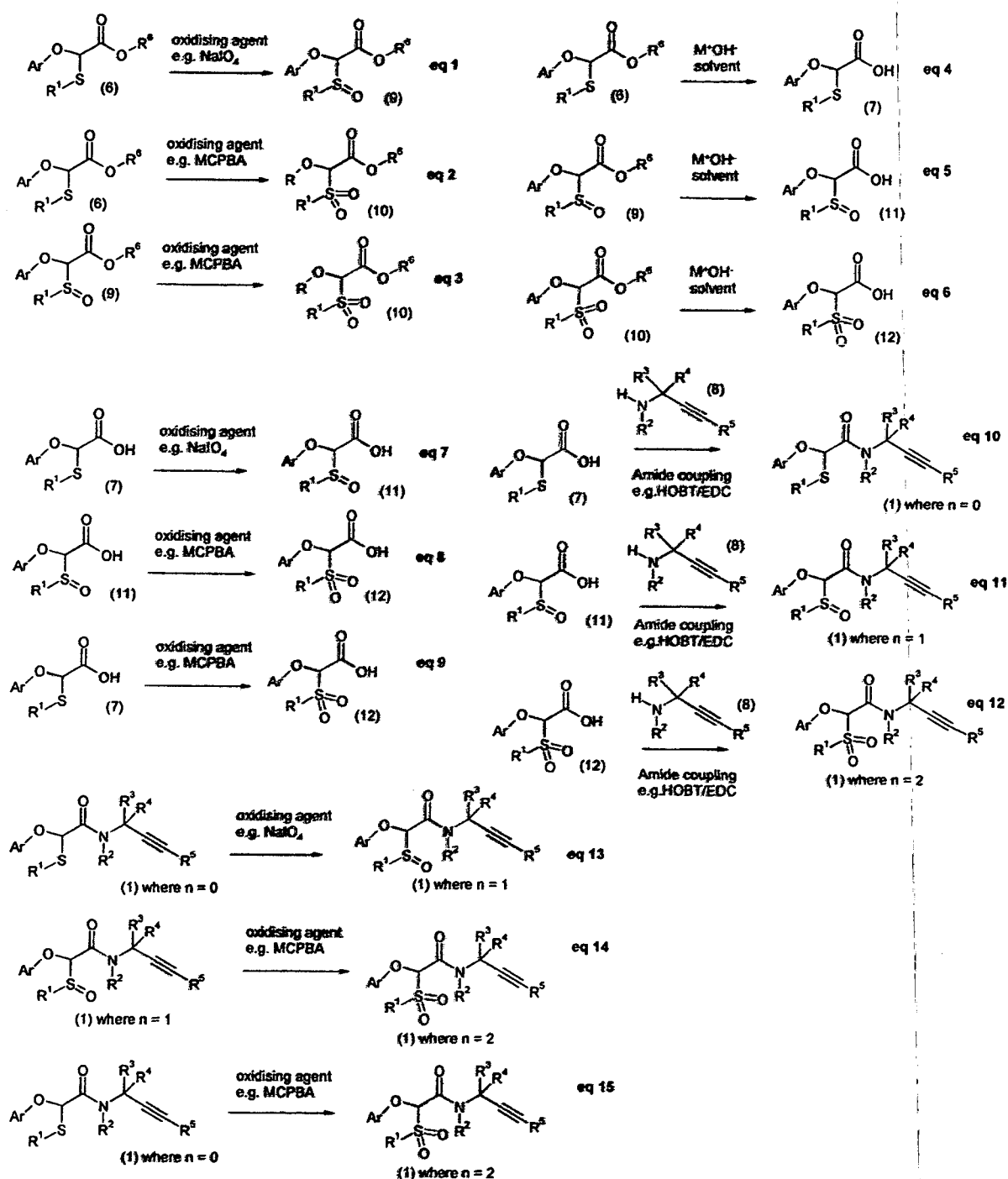
20

25

30

35

Scheme 2



5

Similarly, sulfoxides of formula (11) and of formula (1) where n is 1 can be prepared from sulphides of formula (7) and of formula (1) where n is 0 respectively, using oxidising agents such as sodium metaperiodate or *m*-chloroperbenzoic acid as described above. Sulphones of formula (12) and of formula (1) where n is 2, can be prepared either from sulphides of formula (7) and of formula (1) where n is 0, by using

10

- 11 -

at least two equivalents of oxidising agents such as *m*-chloroperbenzoic acid, or from sulfoxides of formula (11) and of formula (1) where *n* is 1, using one or more equivalents of oxidising agents such as *m*-chloroperbenzoic acid, as described above.

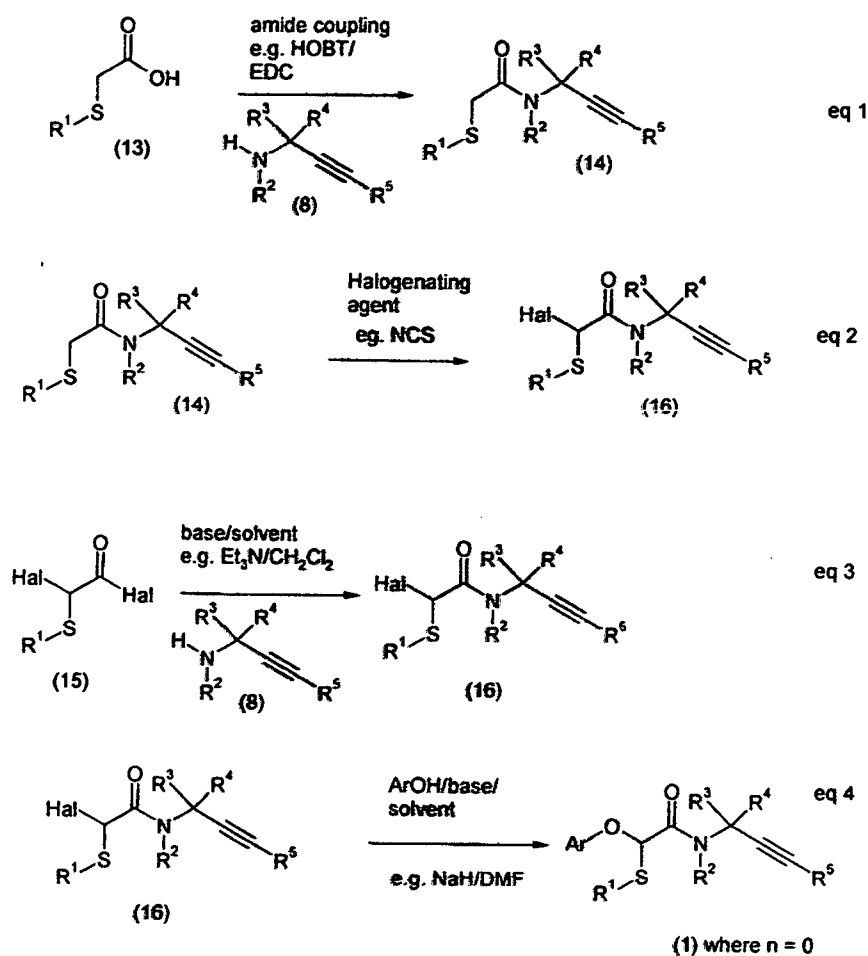
- 5 Compounds of formula (1) can also be prepared as shown in Scheme 3. Acids of formula (13) can be condensed with amines of formula (8), wherein R^2 is hydrogen, using suitable activating agents such as HOBT and EDC, at between 0°C and ambient temperature, to give compounds of formula (14). Compounds of formula (14) can be halogenated to compounds of formula (16) using a halogenating agent such as
- 10 *N*-chlorosuccinimide, in a suitable solvent such as carbon tetrachloride or acetonitrile, at between 0°C and ambient temperature. Amides of formula (16) can also be prepared from acid halides of formula (15) by reaction with amines of formula (8), wherein R^2 is hydrogen, in the presence of a base such as triethylamine in a suitable solvent such as dichloromethane, at between 0°C and ambient temperature.

15

20

25

30



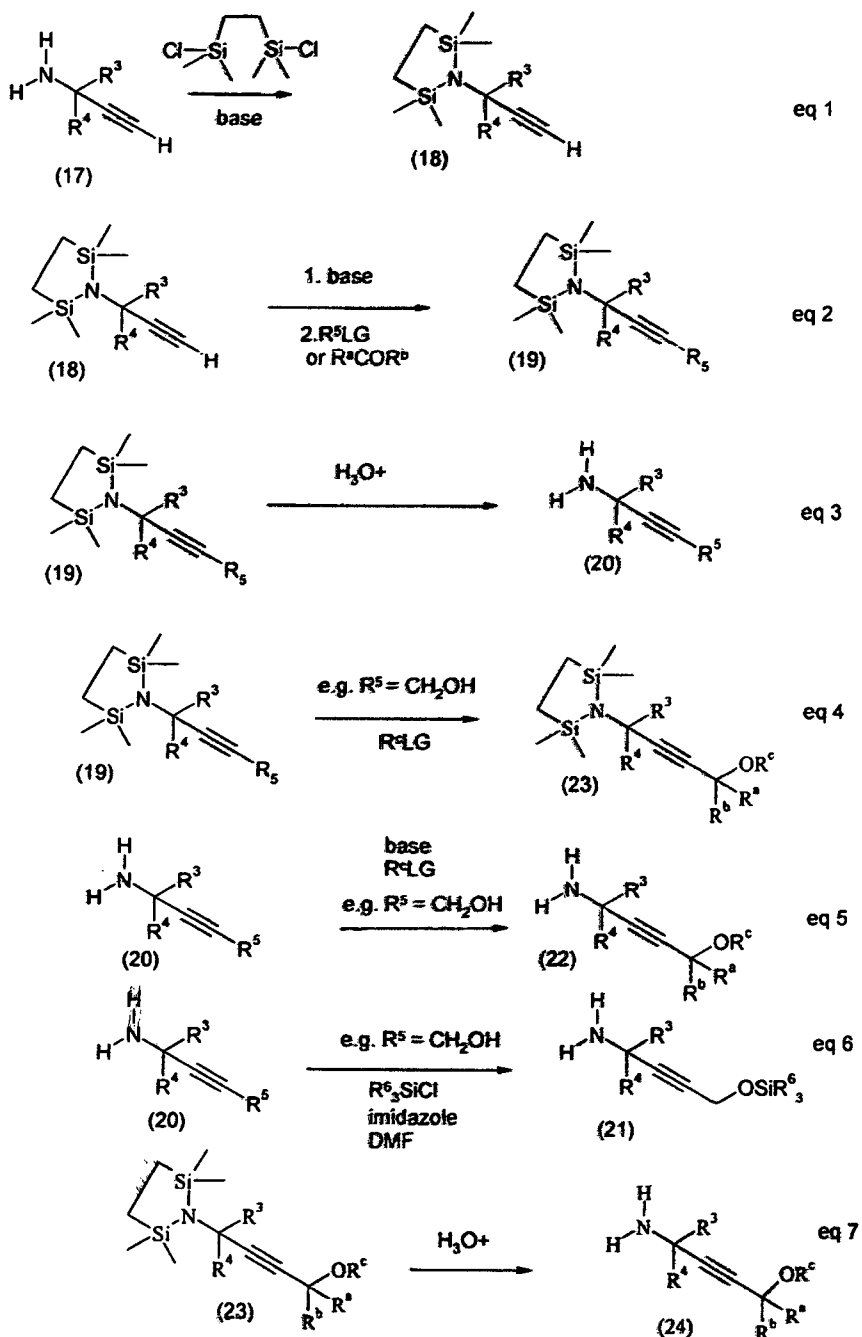
Halogensulphides of formula (16) can be reacted with hydroxy (hetero)aryls ArOH, in the presence of a base such as potassium carbonate or sodium hydride, in a suitable solvent such as DMF, at between 0°C and 80°C , to give compounds of formula (1) where n is 0.

As shown in Scheme 4, amines of the general formula (20), which are examples of amines of the general formula (8) wherein R^2 is H, may be prepared by alkylation of a silyl-protected aminoalkyne of the general formula (18) using a suitable base, such as *n*-butyl lithium, followed by reaction with a suitable alkylating reagent R^5LG , such as an alkyl iodide, for example, methyl iodide, to form an alkylated compound of the general formula (19). In a similar procedure, a silyl-protected aminoalkyne of the general formula (18) may be reacted with a carbonyl derivative R^aCOR^b , for example formaldehyde, using a suitable base, such as *n*-butyl lithium, to provide an aminoalkyne (19) containing a hydroxyalkyl moiety. The silyl protecting group may then be removed

- 13 -

from a compound of the general formula (19) with, for example, an aqueous acid to form an aminoalkyne of the general formula (20). Aminoalkynes of the general formula (20) may be further derivatised, for instance when R^5 is a hydroxyalkyl group, for example, by reacting a compound of the general formula (20) with a silylating agent, for example *t*-butyldimethylsilyl chloride, to give a derivative silylated on oxygen of the general formula (21). In addition, a compound of the general formula (20) may be treated with a base, such as sodium hydride or potassium *bis*(trimethylsilyl)amide followed by a compound R^cLG , to give a compound of the general formula (22). In an alternative sequence, a compound of general formula (19) may be treated with a base, such as sodium or potassium *bis*(trimethylsilyl)amide, followed by a compound R^cLG , where LG represents a leaving group such as a halogen, or sulphonate ester such as OSO_2Me , or $OSO_2-4-tolyl$, for example ethyl iodide, to give, after removal of the silyl protecting group, compounds of general formula (22).

Scheme 4



5

Silyl-protected aminoalkynes of the general formula (18) may be obtained by reacting amines of general formula (17) with 1,2-bis-(chlorodimethylsilyl)ethane in the presence of a suitable base, such as a tertiary organic amine base, for example, triethylamine.

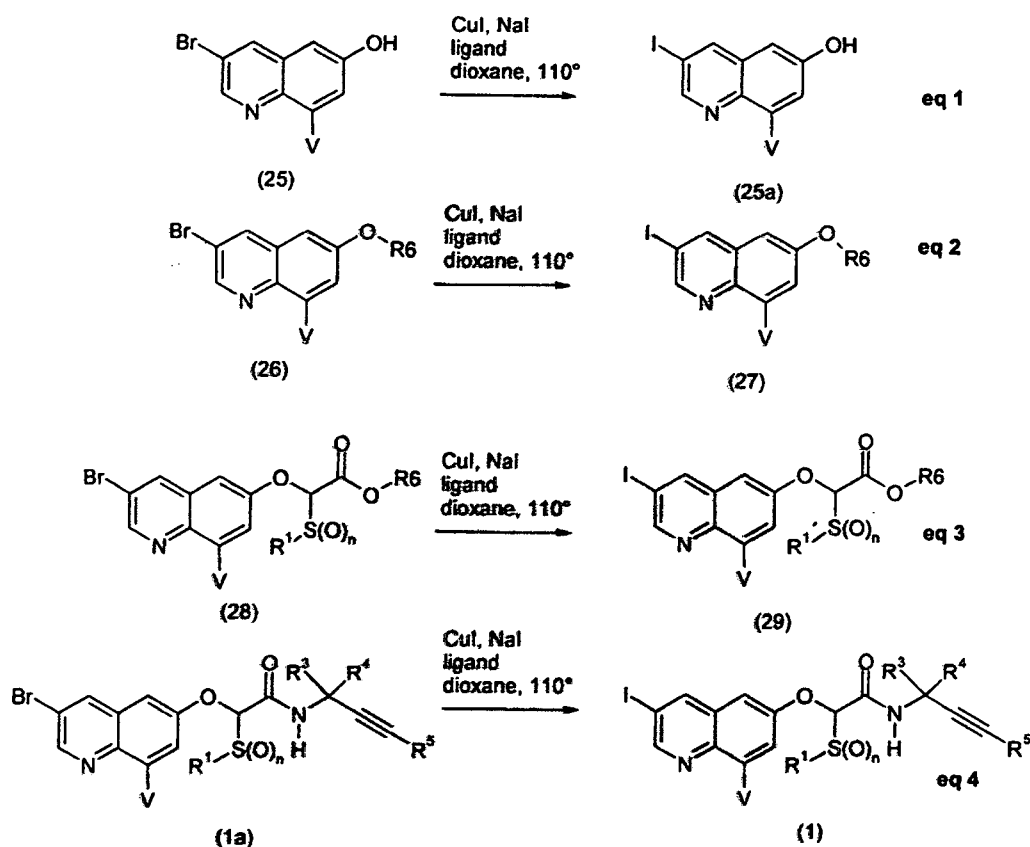
- 10 Amines of the general formula (17) are either commercially available or may be prepared by standard literature methods (see, for example, EP-A-0834498).

- 15 -

Derivatives containing the 3-iodo quinoline unit (A) can be prepared according to procedures which are known to those skilled in the art. As an example compounds of formula (1) where Ar is a group of formula (A) can be prepared starting from the corresponding 3-bromo quinoliny derivative using metallating reagents such as an organolithium (eg $n\text{BuLi}$) or an organomagnesium reagent (eg LiMgBu_3) followed by treatment with an iodine source such as I_2 or NIS.

Alternatively they can be prepared starting from the corresponding 3-amino quinoliny derivatives via formation of the corresponding intermediate diazo compounds in the presence of a source of iodine, such as KI , NaI or CuI . According to an alternative approach, shown in Scheme 5, eq. 2 and 3, compounds of formula (1) where Ar is a group of formula (A) can be prepared starting from the corresponding 3-bromo quinoliny derivative, wherein R^6 is H or C_{1-4} alkyl or $\text{tri}(\text{C}_{1-4})$ alkylsilyl, using a catalytic copper salt, such as CuI , a suitable ligand, such as $\text{N,N'$ -dimethyl- or N,N' -tetramethylethylenediamine, a iodide salt, such as NaI , in a suitable solvent at between ambient temperature to 120°C (by analogy to A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14844-14845).

Scheme 5



The compounds of the formulae (25a) and (27) are novel and have been specifically designed as intermediates for the synthesis of the compounds of the formula (1).

The compounds of formula (1) are active fungicides and may be used to control one or more of the following pathogens: *Pyricularia oryzae* (*Magnaporthe grisea*) on rice and wheat and other *Pyricularia* spp. on other hosts; *Puccinia triticina* (or *recondita*), *Puccinia striiformis* and other rusts on wheat, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* and other rusts on barley, and rusts on other hosts (for example turf, rye, coffee, pears, apples, peanuts, sugar beet, vegetables and ornamental plants); *Erysiphe cichoracearum* on cucurbits (for example melon); *Blumeria* (or *Erysiphe*) *graminis* (powdery mildew) on barley, wheat, rye and turf and other powdery mildews on various hosts, such as *Sphaerotheca macularis* on hops, *Sphaerotheca fusca* (*Sphaerotheca fuliginea*) on cucurbits (for example cucumber), *Leveillula taurica* on tomatoes, aubergine and green pepper, *Podosphaera leucotricha* on apples and *Uncinula necator* on vines; *Cochliobolus* spp., *Helminthosporium* spp., *Drechslera* spp. (*Pyrenophora* spp.), *Rhynchosporium* spp., *Mycosphaerella graminicola* (*Septoria tritici*) and *Phaeosphaeria nodorum* (*Stagonospora nodorum* or *Septoria nodorum*), *Pseudocercospora herpotrichoides* and *Gaeumannomyces graminis* on cereals (for example wheat, barley, rye), turf and other hosts; *Cercospora arachidicola* and *Cercosporidium personatum* on peanuts and other *Cercospora* spp. on other hosts, for example sugar beet, bananas, soya beans and rice; *Botrytis cinerea* (grey mould) on tomatoes, strawberries, vegetables, vines and other hosts and other *Botrytis* spp. on other hosts; *Alternaria* spp. on vegetables (for example carrots), oil-seed rape, apples, tomatoes, potatoes, cereals (for example wheat) and other hosts; *Venturia* spp. (including *Venturia inaequalis* (scab)) on apples, pears, stone fruit, tree nuts and other hosts; *Cladosporium* spp. on a range of hosts including cereals (for example wheat) and tomatoes; *Monilinia* spp. on stone fruit, tree nuts and other hosts; *Didymella* spp. on tomatoes, turf, wheat, cucurbits and other hosts; *Phoma* spp. on oil-seed rape, turf, rice, potatoes, wheat and other hosts; *Aspergillus* spp. and *Aureobasidium* spp. on wheat, lumber and other hosts; *Ascochyta* spp. on peas, wheat, barley and other hosts; *Stemphylium* spp. (*Pleospora* spp.) on apples, pears, onions and other hosts; summer diseases (for example bitter rot (*Glomerella cingulata*), black rot or frog-eye leaf spot (*Botryosphaeria obtusa*), Brooks fruit spot (*Mycosphaerella pomi*), Cedar apple rust (*Gymnosporangium juniperi-virginianae*), sooty blotch (*Gloeodes pomigena*), flyspeck (*Schizothyrium pomi*) and white rot (*Botryosphaeria dothidea*)) on apples and pears;

- Plasmopara viticola* on vines; other downy mildews, such as *Bremia lactucae* on lettuce, *Peronospora* spp. on soybeans, tobacco, onions and other hosts, *Pseudoperonospora humuli* on hops and *Pseudoperonospora cubensis* on cucurbits; *Pythium* spp. (including *Pythium ultimum*) on turf and other hosts; *Phytophthora infestans* on potatoes and
- 5 tomatoes and other *Phytophthora* spp. on vegetables, strawberries, avocado, pepper, ornamentals, tobacco, cocoa and other hosts; *Thanatephorus cucumeris* on rice and turf and other *Rhizoctonia* spp. on various hosts such as wheat and barley, peanuts, vegetables, cotton and turf; *Sclerotinia* spp. on turf, peanuts, potatoes, oil-seed rape and other hosts; *Sclerotium* spp. on turf, peanuts and other hosts; *Gibberella fujikuroi* on
- 10 rice; *Colletotrichum* spp. on a range of hosts including turf, coffee and vegetables; *Laetisaria fuciformis* on turf; *Mycosphaerella* spp. on bananas, peanuts, citrus, pecans, papaya and other hosts; *Diaporthe* spp. on citrus, soybean, melon, pears, lupin and other hosts; *Elsinoe* spp. on citrus, vines, olives, pecans, roses and other hosts; *Verticillium* spp. on a range of hosts including hops, potatoes and tomatoes;
- 15 *Pyrenopeziza* spp. on oil-seed rape and other hosts; *Oncobasidium theobromae* on cocoa causing vascular streak dieback; *Fusarium* spp., *Typhula* spp., *Microdochium nivale*, *Ustilago* spp., *Urocystis* spp., *Tilletia* spp. and *Claviceps purpurea* on a variety of hosts but particularly wheat, barley, turf and maize; *Ramularia* spp. on sugar beet, barley and other hosts; post-harvest diseases particularly of fruit (for example
- 20 *Penicillium digitatum*, *Penicillium italicum* and *Trichoderma viride* on oranges, *Colletotrichum musae* and *Gloeosporium musarum* on bananas and *Botrytis cinerea* on grapes); other pathogens on vines, notably *Eutypa lata*, *Guignardia bidwellii*, *Phellinus igniarius*, *Phomopsis viticola*, *Pseudopeziza tracheiphila* and *Stereum hirsutum*; other pathogens on trees (for example *Lophodermium seeditiosum*) or lumber, notably
- 25 *Cephalogenascus fragrans*, *Ceratocystis* spp., *Ophiostoma piceae*, *Penicillium* spp., *Trichoderma pseudokoningii*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma harzianum*, *Aspergillus niger*, *Leptographium lindbergi* and *Aureobasidium pullulans*; and fungal vectors of viral diseases (for example *Polymyxa graminis* on cereals as the vector of barley yellow mosaic virus (BYMV) and *Polymyxa betae* on sugar beet as the vector of rhizomania).
- 30
- The compounds of formula (1) show particularly good activity against the Oomycete class of pathogens such as *Phytophthora infestans*, *Plasmopara* species, e.g. *Plasmopara viticola* and *Pythium* species e.g. *Pythium ultimum*.

- 18 -

A compound of formula (1) may move acropetally, basipetally or locally in plant tissue to be active against one or more fungi. Moreover, a compound of formula (1) may be volatile enough to be active in the vapour phase against one or more fungi on the plant.

- 5 The invention therefore provides a method of combating or controlling phytopathogenic fungi which comprises applying a fungicidally effective amount of a compound of formula (1), or a composition containing a compound of formula (1), to a plant, to a seed of a plant, to the locus of the plant or seed or to soil or any other plant growth medium, e.g. nutrient solution.

10

The term "plant" as used herein includes seedlings, bushes and trees. Furthermore, the fungicidal method of the invention includes protectant, curative, systemic, eradicator and antispore treatment.

- 15 The compounds of formula (1) are preferably used for agricultural, horticultural and turfgrass purposes in the form of a composition.

In order to apply a compound of formula (1) to a plant, to a seed of a plant, to the locus of the plant or seed or to soil or any other growth medium, a compound of formula (1) is usually formulated into a composition which includes, in addition to the compound of formula (1), a suitable inert diluent or carrier and, optionally, a surface active agent (SFA). SFAs are chemicals that are able to modify the properties of an interface (for example, liquid/solid, liquid/air or liquid/liquid interfaces) by lowering the interfacial tension and thereby leading to changes in other properties (for example dispersion, emulsification and wetting). It is preferred that all compositions (both solid and liquid formulations) comprise, by weight, 0.0001 to 95%, more preferably 1 to 85%, for example 5 to 60%, of a compound of formula (1). The composition is generally used for the control of fungi such that a compound of formula (1) is applied at a rate of from 0.1g to 10kg per hectare, preferably from 1g to 6kg per hectare, more preferably from 1g to 1kg per hectare.

30

When used in a seed dressing, a compound of formula (1) is used at a rate of 0.0001g to 10g (for example 0.001g or 0.05g), preferably 0.005g to 10g, more preferably 0.005g to 4g, per kilogram of seed.

35

- 19 -

In another aspect the present invention provides a fungicidal composition comprising a fungicidally effective amount of a compound of formula (1) and a suitable carrier or diluent therefor.

- 5 In a still further aspect the invention provides a method of combating and controlling fungi at a locus, which comprises treating the fungi, or the locus of the fungi with a fungicidally effective amount of a composition comprising a compound of formula (1).

The compositions can be chosen from a number of formulation types, including dustable
10 powders (DP), soluble powders (SP), water soluble granules (SG), water dispersible granules (WG), wettable powders (WP), granules (GR) (slow or fast release), soluble concentrates (SL), oil miscible liquids (OL), ultra low volume liquids (UL), emulsifiable concentrates (EC), dispersible concentrates (DC), emulsions (both oil in water (EW) and water in oil (EO)), micro-emulsions (ME), suspension concentrates (SC), aerosols,
15 fogging/smoke formulations, capsule suspensions (CS) and seed treatment formulations. The formulation type chosen in any instance will depend upon the particular purpose envisaged and the physical, chemical and biological properties of the compound of formula (1).

20 Dustable powders (DP) may be prepared by mixing a compound of formula (1) with one or more solid diluents (for example natural clays, kaolin, pyrophyllite, bentonite, alumina, montmorillonite, kieselguhr, chalk, diatomaceous earths, calcium phosphates, calcium and magnesium carbonates, sulphur, lime, flours, talc and other organic and inorganic solid carriers) and mechanically grinding the mixture to a fine powder.

25 Soluble powders (SP) may be prepared by mixing a compound of formula (1) with one or more water-soluble inorganic salts (such as sodium bicarbonate, sodium carbonate or magnesium sulphate) or one or more water-soluble organic solids (such as a polysaccharide) and, optionally, one or more wetting agents, one or more dispersing
30 agents or a mixture of said agents to improve water dispersibility/solubility. The mixture is then ground to a fine powder. Similar compositions may also be granulated to form water soluble granules (SG).

Wettable powders (WP) may be prepared by mixing a compound of formula (1) with one
35 or more solid diluents or carriers, one or more wetting agents and, preferably, one or more dispersing agents and, optionally, one or more suspending agents to facilitate the

- 20 -

dispersion in liquids. The mixture is then ground to a fine powder. Similar compositions may also be granulated to form water dispersible granules (WG).

Granules (GR) may be formed either by granulating a mixture of a compound of formula (1) and one or more powdered solid diluents or carriers, or from pre-formed blank granules by absorbing a compound of formula (1) (or a solution thereof, in a suitable agent) in a porous granular material (such as pumice, attapulgite clays, fuller's earth, kieselguhr, diatomaceous earths or ground corn cobs) or by adsorbing a compound of formula (1) (or a solution thereof, in a suitable agent) on to a hard core material (such as sands, silicates, mineral carbonates, sulphates or phosphates) and drying if necessary. Agents which are commonly used to aid absorption or adsorption include solvents (such as aliphatic and aromatic petroleum solvents, alcohols, ethers, ketones and esters) and sticking agents (such as polyvinyl acetates, polyvinyl alcohols, dextrans, sugars and vegetable oils). One or more other additives may also be included in granules (for example an emulsifying agent, wetting agent or dispersing agent).

Dispersible Concentrates (DC) may be prepared by dissolving a compound of formula (1) in water or an organic solvent, such as a ketone, alcohol or glycol ether. These solutions may contain a surface active agent (for example to improve water dilution or prevent crystallisation in a spray tank).

Emulsifiable concentrates (EC) or oil-in-water emulsions (EW) may be prepared by dissolving a compound of formula (1) in an organic solvent (optionally containing one or more wetting agents, one or more emulsifying agents or a mixture of said agents). Suitable organic solvents for use in ECs include aromatic hydrocarbons (such as alkylbenzenes or alkylnaphthalenes, exemplified by SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 and SOLVESSO 200; SOLVESSO is a Registered Trade Mark), ketones (such as cyclohexanone or methylcyclohexanone), alcohols (such as benzyl alcohol, furfuryl alcohol or butanol), *N*-alkylpyrrolidones (such as *N*-methylpyrrolidone or *N*-octylpyrrolidone), dimethyl amides of fatty acids (such as C₈-C₁₀ fatty acid dimethylamide) and chlorinated hydrocarbons. An EC product may spontaneously emulsify on addition to water, to produce an emulsion with sufficient stability to allow spray application through appropriate equipment.

Preparation of an EW involves obtaining a compound of formula (1) either as a liquid (if it is not a liquid at ambient temperature, it may be melted at a reasonable temperature,

- 21 -

typically below 70°C) or in solution (by dissolving it in an appropriate solvent) and then emulsifying the resultant liquid or solution into water containing one or more SFAs, under high shear, to produce an emulsion. Suitable solvents for use in EWs include vegetable oils, chlorinated hydrocarbons (such as chlorobenzenes), aromatic solvents (such as alkylbenzenes or alkylnaphthalenes) and other appropriate organic solvents that have a low solubility in water.

Microemulsions (ME) may be prepared by mixing water with a blend of one or more solvents with one or more SFAs, to produce spontaneously a thermodynamically stable isotropic liquid formulation. A compound of formula (1) is present initially in either the water or the solvent/SFA blend. Suitable solvents for use in MEs include those hereinbefore described for use in ECs or in EWs. An ME may be either an oil-in-water or a water-in-oil system (which system is present may be determined by conductivity measurements) and may be suitable for mixing water-soluble and oil-soluble pesticides in the same formulation. An ME is suitable for dilution into water, either remaining as a microemulsion or forming a conventional oil-in-water emulsion.

Suspension concentrates (SC) may comprise aqueous or non-aqueous suspensions of finely divided insoluble solid particles of a compound of formula (1). SCs may be prepared by ball or bead milling the solid compound of formula (1) in a suitable medium, optionally with one or more dispersing agents, to produce a fine particle suspension of the compound. One or more wetting agents may be included in the composition and a suspending agent may be included to reduce the rate at which the particles settle. Alternatively, a compound of formula (1) may be dry milled and added to water, containing agents hereinbefore described, to produce the desired end product.

Aerosol formulations comprise a compound of formula (1) and a suitable propellant (for example *n*-butane). A compound of formula (1) may also be dissolved or dispersed in a suitable medium (for example water or a water miscible liquid, such as *n*-propanol) to provide compositions for use in non-pressurised, hand-actuated spray pumps.

A compound of formula (1) may be mixed in the dry state with a pyrotechnic mixture to form a composition suitable for generating, in an enclosed space, a smoke containing the compound.

35

Capsule suspensions (CS) may be prepared in a manner similar to the preparation of EW formulations but with an additional polymerisation stage such that an aqueous dispersion of oil droplets is obtained, in which each oil droplet is encapsulated by a

- 5 polymeric shell and contains a compound of formula (1) and, optionally, a carrier or diluent therefor. The polymeric shell may be produced by either an interfacial polycondensation reaction or by a coacervation procedure. The compositions may provide for controlled release of the compound of formula (1) and they may be used for seed treatment. A compound of formula (1) may also be formulated in a biodegradable
10 polymeric matrix to provide a slow, controlled release of the compound.

- A composition may include one or more additives to improve the biological performance of the composition (for example by improving wetting, retention or distribution on surfaces; resistance to rain on treated surfaces; or uptake or mobility of a compound of
15 formula (1)). Such additives include surface active agents, spray additives based on oils, for example certain mineral oils or natural plant oils (such as soy bean and rape seed oil), and blends of these with other bio-enhancing adjuvants (ingredients which may aid or modify the action of a compound of formula (1)).

- 20 A compound of formula (1) may also be formulated for use as a seed treatment, for example as a powder composition, including a powder for dry seed treatment (DS), a water soluble powder (SS) or a water dispersible powder for slurry treatment (WS), or as a liquid composition, including a flowable concentrate (FS), a solution (LS) or a capsule suspension (CS). The preparations of DS, SS, WS, FS and LS compositions
25 are very similar to those of, respectively, DP, SP, WP, SC and DC compositions described above. Compositions for treating seed may include an agent for assisting the adhesion of the composition to the seed (for example a mineral oil or a film-forming barrier).

- 30 Wetting agents, dispersing agents and emulsifying agents may be SFAs of the cationic, anionic, amphoteric or non-ionic type.

Suitable SFAs of the cationic type include quaternary ammonium compounds (for example cetyltrimethyl ammonium bromide), imidazolines and amine salts.

Suitable anionic SFAs include alkali metals salts of fatty acids, salts of aliphatic monoesters of sulphuric acid (for example sodium lauryl sulphate), salts of sulphonated aromatic compounds (for example sodium dodecylbenzenesulphonate, calcium dodecylbenzenesulphonate, butylnaphthalene sulphonate and mixtures of sodium di-isopropyl- and tri-isopropyl-naphthalene sulphonates), ether sulphates, alcohol ether sulphates (for example sodium laureth-3-sulphate), ether carboxylates (for example sodium laureth-3-carboxylate), phosphate esters (products from the reaction between one or more fatty alcohols and phosphoric acid (predominately mono-esters) or phosphorus pentoxide (predominately di-esters), for example the reaction between lauryl alcohol and tetraphosphoric acid; additionally these products may be ethoxylated), sulposuccinamates, paraffin or olefine sulphonates, taurates and lignosulphonates.

Suitable SFAs of the amphoteric type include betaines, propionates and glycines.

Suitable SFAs of the non-ionic type include condensation products of alkylene oxides, such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof, with fatty alcohols (such as oleyl alcohol or cetyl alcohol) or with alkylphenols (such as octylphenol, nonylphenol or octylcresol); partial esters derived from long chain fatty acids or hexitol anhydrides; condensation products of said partial esters with ethylene oxide; block polymers (comprising ethylene oxide and propylene oxide); alkanolamides; simple esters (for example fatty acid polyethylene glycol esters); amine oxides (for example lauryl dimethyl amine oxide); and lecithins.

Suitable suspending agents include hydrophilic colloids (such as polysaccharides, polyvinylpyrrolidone or sodium carboxymethylcellulose) and swelling clays (such as bentonite or attapulgite).

A compound of formula (1) may be applied by any of the known means of applying fungicidal compounds. For example, it may be applied, formulated or unformulated, to any part of the plant, including the foliage, stems, branches or roots, to the seed before it is planted or to other media in which plants are growing or are to be planted (such as soil surrounding the roots, the soil generally, paddy water or hydroponic culture systems), directly or it may be sprayed on, dusted on, applied by dipping, applied as a cream or paste formulation, applied as a vapour or applied through distribution or

- 24 -

incorporation of a composition (such as a granular composition or a composition packed in a water-soluble bag) in soil or an aqueous environment.

A compound of formula (1) may also be injected into plants or sprayed onto vegetation using electrodynamic spraying techniques or other low volume methods, or applied by land or aerial irrigation systems.

Compositions for use as aqueous preparations (aqueous solutions or dispersions) are generally supplied in the form of a concentrate containing a high proportion of the active ingredient, the concentrate being added to water before use. These concentrates, which may include DCs, SCs, ECs, EWs, MEs SGs, SPs, WPs, WGs and CSs, are often required to withstand storage for prolonged periods and, after such storage, to be capable of addition to water to form aqueous preparations which remain homogeneous for a sufficient time to enable them to be applied by conventional spray equipment. Such aqueous preparations may contain varying amounts of a compound of formula (1) (for example 0.0001 to 10%, by weight) depending upon the purpose for which they are to be used.

A compound of formula (1) may be used in mixtures with fertilisers (for example nitrogen-, potassium- or phosphorus-containing fertilisers). Suitable formulation types include granules of fertiliser. The mixtures suitably contain up to 25% by weight of the compound of formula (1).

The invention therefore also provides a fertiliser composition comprising a fertiliser and a compound of formula (1).

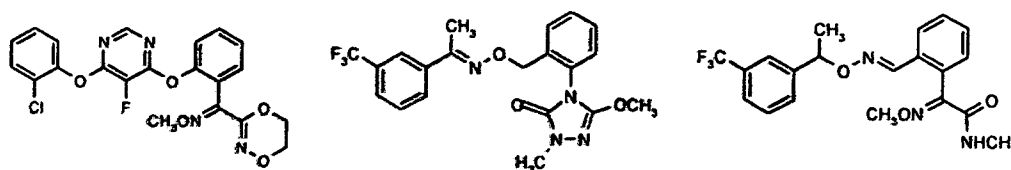
The compositions of this invention may contain other compounds having biological activity, for example micronutrients or compounds having similar or complementary fungicidal activity or which possess plant growth regulating, herbicidal, insecticidal, nematocidal or acaricidal activity.

By including another fungicide, the resulting composition may have a broader spectrum of activity or a greater level of intrinsic activity than the compound of formula (1) alone. Further the other fungicide may have a synergistic effect on the fungicidal activity of the compound of formula (1).

The compound of formula (1) may be the sole active ingredient of the composition or it may be admixed with one or more additional active ingredients such as a pesticide, fungicide, synergist, herbicide or plant growth regulator where appropriate. An additional active ingredient may: provide a composition having a broader spectrum of activity or increased persistence at a locus; synergise the activity or complement the activity (for example by increasing the speed of effect or overcoming repellency) of the compound of formula (1); or help to overcome or prevent the development of resistance to individual components. The particular additional active ingredient will depend upon the intended utility of the composition.

Examples of fungicidal compounds which may be included in the composition of the invention are AC 382042 (*N*-(1-cyano-1,2-dimethylpropyl)-2-(2,4-dichlorophenoxy) propionamide), acibenzolar-*S*-methyl, alanycarb, aldimorph, anilazine, azaconazole, azafenidin, azoxystrobin, benalaxyl, benomyl, benthiavalicarb, biloxazol, bitertanol, blasticidin S, boscalid (new name for nicobifen), bromuconazole, bupirimate, captafol, captan, carbendazim, carbendazim chlorhydrate, carboxin, carpropamid, carvone, CGA 41396, CGA 41397, chinomethionate, chlorbenzthiazole, chlorothalogenil, chlorozolate, clozylacon, copper containing compounds such as copper oxychloride, copper oxyquinolate, copper sulphate, copper tallate, and Bordeaux mixture, cyamidazosulfamid, cyazofamid (IKF-916), cyflufenamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, debacarb, di-2-pyridyl disulphide 1,1'-dioxide, dichlofluanid, diclocymet, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, difenzoquat, diflumetorim, O,O-di-*iso*-propyl-*S*-benzyl thiophosphate, dimefluazole, dimetconazole, dimethirimol, dimethomorph, dimoxystrobin, diniconazole, dinocap, dithianon, dodecyl dimethyl ammonium chloride, dodemorph, dodine, doguadine, edifenphos, epoxiconazole, ethaboxam, ethirimol, ethyl (*Z*)-*N*-benzyl-*N*[(methyl(methyl-thioethylideneaminooxy-carbonyl)amino]thio)- β -alaninate, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil (AC 382042), fencpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorph, fluoroimide, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole, flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetyl-aluminium, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, guazatine, hexaconazole, hydroxyisoxazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, iminoctadine triacetate, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb, isopropanyl butyl carbamate, isoprothiolane, kasugamycin, kresoxim-methyl, LY186054, LY211795, LY 248908, mancozeb, maneb, mefenoxam,

- mepanipyrim, mepronil, metalaxyl, metalaxyl M, metconazole, metiram, metiram-zinc, metominostrobin, metrafenone, MON65500 (*N*-allyl-4,5-dimethyl-2-trimethylsilylthiophene-3-carboxamide), myclobutanil, NTN0301, neoasozin, nickel dimethyldithiocarbamate, nitrothale-isopropyl, nuarimol, ofurace, organomercury compounds, orysastrobin, oxadixyl, oxasulfuron, oxolinic acid, oxpoconazole, oxycarboxin, pefurazoate, penconazole, pencycuron, phenazin oxide, phosphorus acids, phthalide, picoxystrobin, polyoxin D, polyram, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propamocarb hydrochloride, propiconazole, propineb, propionic acid, proquinazid, prothioconazole, pyraclostrobin, pyrazophos, pyrifenoxy, pyrimethanil, pyroquilon, pyroxyfur, pyrrolnitrin, quaternary ammonium compounds, quinomethionate, quinoxifen, quintozone, silthiofam (MON 65500), S-imazalil, simeconazole, sipconazole, sodium pentachlorophenate, spiroxamine, streptomycin, sulphur, tebuconazole, tecloftalam, tecnazene, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamide, 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, timibenconazole, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, tricyclazole, tridemorph, trifloxystrobin, triflumizole, triforine, triticonazole, validamycin A, vapam, vinclozolin, XRD-563, zineb, ziram, zoxamide and compounds of the formulae:



20

The compounds of formula (1) may be mixed with soil, peat or other rooting media for the protection of plants against seed-borne, soil-borne or foliar fungal diseases.

- Some mixtures may comprise active ingredients, which have significantly different physical, chemical or biological properties such that they do not easily lend themselves to the same conventional formulation type. In these circumstances other formulation types may be prepared. For example, where one active ingredient is a water insoluble solid and the other a water insoluble liquid, it may nevertheless be possible to disperse each active ingredient in the same continuous aqueous phase by dispersing the solid active ingredient as a suspension (using a preparation analogous to that of an SC) but dispersing the liquid active ingredient as an emulsion (using a preparation analogous to that of an EW). The resultant composition is a suspoemulsion (SE) formulation.

The invention is illustrated by the following Examples.

EXAMPLE 1

This Example illustrates the preparation of 2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No1 of Table 1, No1 of Table 7) as shown in Scheme 1.

- 5 Step 1: To a stirred solution of ethyl (methylthio)acetate (10.8 ml) in dichloromethane (300ml) cooled to -15°C is added dropwise sulphuryl chloride (8.1ml). The mixture is allowed to warm to room temperature over two hours and then concentrated under reduced pressure to give crude chloro-methylsulfanyl-acetic acid ethyl ester as a colourless liquid. The product is used in the next step without further purification. ¹H
- 10 NMR (CDCl₃) δ ppm: 5.35 (1H,s); 4.25 (2H,m); 2.30 (3H,s); 1.30 (3H,t).

Step 2: Preparation of 3-iodo-6-hydroxyquinoline

- To a stirred mixture of 3-bromo-6-hydroxyquinoline (preparation described in Liebigs Ann Chem 1966, 98-106), (3.0g), sodium iodide (4.0g) and copper iodide (0.25g) in dioxane (19.5ml) is added N,N'-tetramethyl-ethane-1,2-diamine (0.24g) in a sealed tube
- 15 under argon. The mixture is stirred at 120°C for 14h and upon cooling is treated with aqueous ammonia followed by aqueous hydrochloric acid to reach pH 5. Extraction with ethyl acetate, drying of the organic phase over magnesium sulphate, filtration and evaporation under reduced pressure gives the required product ((M+1)⁺ 272) as a light brown coloured powder that is used as such in the next step.

- 20 Step 3: Preparation of ethyl 2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio acetate

- 3-Iodo-quinolin-6-ol (1.0 g) from Step2 is dissolved in dry DMF (10 ml). 2-chloro-2-methylsulfanyl-acetic acid ethyl ester (740 mg) and dry potassium carbonate (1.4 g) are added to the mixture at R.T. The resulting suspension is stirred at 50°C for 3 hour. The reaction mixture is poured into brine and extracted 3 times with ethyl acetate. The
- 25 organic layers are combined, washed with brine, dried over sodium sulphate, filtered and evaporated. After flash chromatography (cyclohexane: ethyl acetate, 2 :1) 1.05 g of ethyl 2-(3-iodo-quinolin-6-yloxy)-2-methylthio acetate are obtained as a pale yellow solid. ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.90 (1H,d); 8.45 (1H,d); 8.00 (1H,d); 7.50 (1H,dd); 7.10 (1H,d); 5.70 (1H,s); 4.35 (2H,m); 2.22 (3H,s); 1.35 (3H,t).

- 30 Step 4: Preparation of 2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio acetic acid

To a solution of ethyl 2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio acetate (1.05 g) in tetrahydrofuran (20 ml) at 0°C is added a 0.5M aqueous solution of NaOH (6.8 ml). The reaction mixture is stirred 4 h at room temperature. Ethyl acetate is added and the

- 28 -

two phases are separated. The aqueous phase is acidified with 1M HCl (until pH 2-3) then extracted twice with ethyl acetate. The organic phases are combined, washed with brine, dried over sodium sulphate, filtered and evaporated to give 0.90 g of crude 2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio acetic acid which is used in the next step without further purification. ¹H NMR (DMSO-d₆) δ ppm: 13.5 (1H, br s); 8.90 (1H, d); 8.70 (1H, d); 7.95 (1H, d); 7.55 (1H, dd); 7.40 (1H, d); 6.05 (1H, s); 2.15 (3H, s).

Step 5: 2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide 2-(3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio acetic acid (250 mg), N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) amine (67 mg), 1-hydroxy-7-azabenzotriazole (HOAT) (109 mg), O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborate (TBTU) (257 mg) and triethylamine (0.3 ml) in dry CH₃CN (8 ml) are stirred at ambient temperature overnight. The reaction mixture is quenched with a saturated solution of NaHCO₃ and extracted with ethyl acetate. The organic phase is washed with brine and dried over sodium sulphate, filtered and evaporated. The crude product is purified by flash chromatography (cyclohexane: ethyl acetate, 3 :1) to give 233 mg of 2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide as a white solid.

Compound 1 of Table 1: ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.95 (1H, d); 8.45 (1H, d); 8.05 (1H, d); 7.45 (1H, dd); 7.15 (1H, d); 6.70 (1H, br s); 5.62 (1H, s); 2.40 (1H, s); 2.20 (3H, s); 1.72 (6H, s).

The following amides are prepared using a similar procedure.

2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide_ (Compound No2 of Table 1 and No2 of Table 7),

2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylhex-3-yn-2-yl) acetamide_ (Compound No3 of Table 1 and No5 of Table 7),

2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(5-methoxy-2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No20 of Table 1 and No3 of Table 7),

2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(6-methoxy-2-methylhex-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No21 of Table 1 and No4 of Table 7),

2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-ethylbut-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No6 of Table 7),

2-(3-iodoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-ethylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No7 of Table 7).

EXAMPLE 2

This Example illustrates the preparation of 2-(3-iodo-8-methyl-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No2 of Table 2 and No9 of Table7).

5 **Step 1: Preparation of 3-bromo-8-methyl-6-hydroxyquinoline**

6-Amino-3-bromo-8-methylquinoline (12g) (preparation described in Journal of the American Chemical Society (1955), pages 4175-4176) is suspended in a mixture of water (5ml) and phosphoric acid (60ml) and heated in a sealed glass tube to 180°C for 3 days. The mixture is cooled to ambient temperature, diluted with water then taken to pH 3-4 with aqueous (2M)

10 sodium hydroxide. The precipitate formed is filtered from solution, washed with cold water and sucked to dryness to give 3-bromo-6-hydroxy-8-methylquinoline as a grey solid.

¹H NMR (d6-DMSO) δ ppm: 8.61(1H,d); 8.38(1H,d); 7.15(1H,d); 6.91(1H,d); 2.56(3H,s).

15

The procedures of Example 1, steps 2-5 are repeated using 3-bromo-8-methyl-6-hydroxy-quinoline from step 1 of Example 2 above as a starting material to provide 2-(3-iodo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide as a pale yellow solid Compound 2 of Table 2: ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.93 (1H,d); 8.41 (1H,d); 7.30 (1H,d); 6.97 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 2.75 (3H,s); 2.20 (3H,s); 1.82 (3H,s); 1.70 (3H,s); 1.68 (3H,s).

20

The following amides are prepared using a similar procedure.

25 2-(3-iodo-8-methyl-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No1 of Table 2 and No8 of Table 7),

2-(3-iodo-8-methyl-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylhex-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No3 of Table 2 and No12 of Table 7),

2-(3-iodo-8-methyl-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(5-methoxy-2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No20 of Table 2 and No10 of Table 7),

30 2-(3-iodo-8-methyl-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(6-methoxy-2-methylhex-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No21 of Table 2 and No11 of Table 7),

2-(3-iodo-8-methyl-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-ethylbut-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No13 of Table 7),

35 2-(3-iodo-8-methyl-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-ethylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No14 of Table 7).

EXAMPLE 3

This Example illustrates the preparation of 2-(8-chloro-3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No1 of Table 4 and No15 of Table7).

Step 1: Preparation of 8-chloro-3-iodo-6-hydroxyquinoline

To a stirred mixture of 3-bromo-8-chloro-6-hydroxyquinoline (5.0 g) (preparation described in WO 2004/108663), sodium iodide (5.8 g) and copper iodide (0.37 g) in dioxane (65 ml) is added N,N'-dimethyl-ethane-1,2-diamine (0.34g) in a sealed tube under argon. The mixture is stirred at 120°C for 14h and upon cooling is treated with aqueous ammonia followed by aqueous hydrochloric (to pH 5). Extraction with ethyl acetate, drying of the organic phase over magnesium sulphate, filtration and evaporation under reduced pressure gives the required product ((M+1)⁺ 306) that is used as such in the next step.

The procedures of example 1, steps 3 to 5 are repeated using 8-chloro-3-iodo-6-hydroxyquinoline from Step 1 above as a starting material to provide 2-(8-chloro-3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide as a white solid (Compound No1 of Table 4) ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 9.05 (1H,d); 8.50 (1H,d); 7.61 (1H,d); 7.10 (1H,d); 6.68(1H,br s); 5.60 (1H,s); 2.40 (1H,s); 2.20 (3H,s); 1.72 (6H,s). (M+1)⁺: 475.

The following amides are prepared using a similar procedure.

2-(8-chloro-3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No2 of Table 4 and No16 of Table 7),

2-(8-chloro-3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(5-methoxy-2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No20 of Table 2 and No17 of Table 7).

EXAMPLE 4

This Example illustrates the preparation of 2-(8-bromo-3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No1 of Table 5 and No18 of Table7).

Step 1: Preparation of 8-bromo-3-iodo-6-hydroxyquinoline

Stage 1: In a similar procedure to Step 2 of Example 1 8-amino-3-bromo-6-methoxyquinoline (preparation described in *Journal of Pharmaceutical Sciences* (1984), 73(12), 1854-6) (6.0 g) is treated with sodium iodide, copper iodide and N,N'-dimethyl-ethane-1,2-diamine in dioxane in a sealed tube under argon, at 120°C for 14h. After

work-up the crude is purified by flash chromatography (ethyl acetate:cyclohexane, 1:4) to provide 8-amino-3-iodo-6-methoxyquinoline (4.6 g) as a pure product. ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.70 (1H,d); 8.30 (1H,d); 6.55 (1H,d); 6.35 (1H,d); 5.00 (2H,br s); 3.85 (3H,s). (M+1)⁺: 301

- 5 Stage 2: A suspension of 8-amino-3-iodo-6-methoxyquinoline (2.0 g) in HBr (20 ml) cooled to 0°C is treated with a solution of sodium nitrite (0.48 g) in water (4 ml). The thick cold suspension is then added portionwise to a purple solution of CuBr₂ (1.64 g) in 10 ml of conc. HBr preheated at 60°C. After 3 h an aqueous solution of NH₄OH is added to the mixture to reach pH 14. After filtration of the mixture the filtrate is purified by flash
10 chromatography (CH₂Cl₂) providing 8-bromo-3-iodo-6-methoxyquinoline (2.2 g) as a pale yellow solid. ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.92 (1H,d); 8.32 (1H,d); 7.65 (1H,d); 6.82 (1H,d); 3.87 (3H,s).

- Stage 3: A mixture of 8-bromo-3-iodo-6-methoxyquinoline (0.92 g) and conc HBr (11 ml) is heated at reflux during 3 days until no starting material can be detected. After addition
15 of 2 M aq NaOH to reach pH 5 the mixture is extracted with ethyl acetate, the organic phase washed with brine and dried over anhydrous Na₂SO₄. Evaporation of the organic phase gives 8-bromo-3-iodo-6-hydroxyquinoline as a crude product which is used as such in the next step. ¹H NMR (DMSO-d₆) δ ppm: 10.50 (1H, br s); 8.9 (1H,d); 8.73 (1H,d); 7.70 (1H,d); 7.15 (1H,d). (M+1)⁺: 350/352.

20

- The procedures of example 1, steps 3 to 5 are repeated using 8-bromo-3-iodo-6-hydroxyquinoline from Step 1, Stage 3 above as a starting material to provide 2-(8-bromo-3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No2 of Table 5 and No19 of Table7). ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 9.02 (1H,d);
25 8.48 (1H,d); 7.82 (1H,d); 7.12 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 2.20 (3H,s); 1.80 (3H,s); 1.70 (3H,s); 1.69 (3H,s). Mp: 161-162°C; (M+1)⁺: 533-535.

The following amides are prepared using a similar procedure.

- 2-(8-bromo-3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No1 of Table 5 and No18 of Table 7),
30 2-(8-bromo 3-iodo-quinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(5-methoxy-2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No20 of Table 5 and No20 of Table 7).

35

EXAMPLE 5

This Example illustrates the preparation of 2-(3,8-diiodo-quinoliny-6-oxy)-2-methylthio-N-(5-methoxy-2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No20 of Table 5 and No23 of Table 7).

5 Step 1: Preparation of 3,8-diiodo-6-hydroxyquinoline

In a similar procedure to Step 2 of Example 1 3,8-dibromo-6-hydroxyquinoline (preparation described in WO 2004/108663) (6.0 g) is treated with sodium iodide, copper iodide and N,N'-dimethyl-ethane-1,2-diamine in dioxane in a sealed tube under argon, at 120°C for 2 days. Upon cooling the mixture is treated with aqueous ammonia followed by aqueous hydrochloric (to pH 5). Extraction with ethyl acetate, drying of the organic phase over magnesium sulphate, filtration and evaporation under reduced pressure gives 3,8-diiodo-6-hydroxyquinoline which is used as such in the next step. ¹H NMR (DMSO-d₆) δ ppm: 10.40 (1H, br s); 8.80 (1H,d); 8.60 (1H,d); 7.90 (1H,d); 7.10 (1H,d). (M+1)⁺: 398.

15 The procedures of example 1, steps 3 to 5 is repeated using 3,8-diiodo-6-hydroxyquinoline from Step 1 above as a starting material to provide 2-(3,8-diiodo-quinoliny-6-oxy)-2-methylthio-N-(5-methoxy-2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No20 of Table 5 and No23 of Table 7). ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 9.00 (1H,d); 8.40 (1H,d); 8.10 (1H,d); 7.15 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 4.10 (2H,s); 3.39 (3H,s); 2.20 (3H,s); 1.72 (6H,s). (M+1)⁺: 611.

The following amides are prepared using a similar procedure.

2-(3,8-diiodo-quinoliny-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylbut-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No1 of Table 6 and No21 of Table7),

25 2-(3,8-diiodo-quinoliny-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No2 of Table 5 and No22 of Table 7).

Table 7

30 This table gives characterising data (NMR, melting point or refractive index data) for compounds that have been prepared and are in part listed in Tables 1-6.

Cp d.N o.	V	R1	R3	R4	R5	Data
1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.95 (1H,d); 8.45 (1H,d); 8.05 (1H,d); 7.45 (1H,dd);

						7.15 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.62 (1H,s); 2.40 (1H,s); 2.20 (3H,s); 1.72 (6H,s). (M+1) ⁺ : 441
2	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.95 (1H,d); 8.45 (1H,d); 8.03 (1H,d); 7.47 (1H,dd); 7.13 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 2.20 (3H,s); 1.81 (3H,s); 1.70 (3H,s); 1.69 (3H,s). (M+1) ⁺ : 455
3	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.95 (1H,d); 8.47 (1H,d); 8.02 (1H,d); 7.48 (1H,dd); 7.14 (1H,d); 6.72 (1H,br s); 5.61 (1H,s); 4.11 (2H,s); 3.38 (3H,s); 2.20 (3H,s); 1.72 (6H,s). (M+1) ⁺ : 485
4	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.93 (1H,d); 8.48 (1H,d); 8.01 (1H,d); 7.47 (1H,dd); 7.15 (1H,d); 6.72 (1H,br s); 5.61 (1H,s); 3.50 (2H,t); 3.35 (3H,s); 2.49 (2H,t); 2.20 (3H,s); 1.70 (3H,s); 1.69 (3H,s). (M+1) ⁺ : 499
5	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Mp: 140-142°C; (M+1) ⁺ : 469
6	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	Mp: 154-155°C; (M+1) ⁺ : 455
7	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.95 (1H,d); 8.48 (1H,d); 8.04 (1H,d); 7.48 (1H,dd); 7.12 (1H,d); 6.60 (1H,br

- 34 -

						s); 5.60 (1H,s, isomer A); 5.58 (1H,s, isomer B); 2.10 (3H,s); 2.2-2.1 (2H,m); 1.88-1.78 (2H,m); 1.74 (3H,s, isomer A); 1.73 (3H,s,isomerB); 1.56 (3H,s,isomer A); 1.53 (3H,s,isomer B); 1.1 (3H,t, isomer B); 0.97 (3H,t,isomer A). (M+1) ⁺ : 469
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.95 (1H,d); 8.40 (1H,d); 7.30 (1H,d); 6.98 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 2.75 (3H,s); 2.40 (1H,s); 2.20 (3H,s); 1.71 (6H,s). (M+1) ⁺ : 455. Mp: 160-162°C;
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.93 (1H,d); 8.41 (1H,d); 7.30 (1H,d); 6.97 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 2.75 (3H,s); 2.20 (3H,s); 1.82 (3H,s); 1.70 (3H,s); 1.68 (3H,s). (M+1) ⁺ : 469
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.95 (1H,d); 8.40 (1H,d); 7.30 (1H,d); 6.98 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 4.11 (2H,s); 3.38 (3H,s); 2.75 (3H,s); 2.20 (3H,s); 1.72 (6H,s). (M+1) ⁺ : 499. Mp: 160-162°C;
11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm:

- 35 -

						8.92 (1H,d); 8.40 (1H,d); 7.30 (1H,d); 6.97 (1H,d); 6.72 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 3.48 (2H,t); 3.35 (3H,s); 2.48 (2H,t); 2.20 (3H,s); 1.70 (3H,s); 1.69 (3H,s). (M+1) ⁺ : 513
12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.92 (1H,d); 8.40 (1H,d); 7.30 (1H,d); 6.98 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 2.75 (3H,s); 2.20 (3H,s); 2.18 (2H,q); 1.70 (3H,s); 1.69 (3H,s); 1.12 (3H, t). (M+1) ⁺ : 483 513
13	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	Mp: 127-128°C; (M+1) ⁺ : 469
14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Mp: 96-97°C; (M+1) ⁺ : 483
15	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Mp: 167-169°C; (M+1) ⁺ : 475
16	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Mp: 150-151°C; (M+1) ⁺ : 489
17	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.04 (1H,d); 8.50 (1H,d); 7.62 (1H,d); 7.10 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 4.12 (2H,s); 3.38 (3H,s); 2.20 (3H,s); 1.73 (6H,s). (M+1) ⁺ : 519
18	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Mp: 112-114°C
19	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.02 (1H,d); 8.48 (1H,d); 7.82 (1H,d); 7.12 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 2.20 (3H,s); 1.80 (3H,s); 1.70 (3H,s); 1.69

						(3H,s). Mp: 161-162°C; (M+1) ⁺ : 533-535
20	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	Mp: 161-162°C; (M+1) ⁺ : 563-565
21	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Mp: 144-145.5°C; (M+1) ⁺ : 567
22	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Mp: 68-70°C; (M+1) ⁺ : 581
23	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.00 (1H,d); 8.40 (1H,d); 8.10 (1H,d); 7.15 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 4.10 (2H,s); 3.39 (3H,s); 2.20 (3H,s); 1.72 (6H,s). (M+1) ⁺ : 611
24	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.98 (1H,d); 8.40 (1H,d); 8.10 (1H,d); 7.16 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 3.49 (2H,t); 3.36 (3H,s); 2.48 (2H,t); 2.20 (3H,s); 1.70 (3H,s); 1.69 (3H,s). (M+1) ⁺ : 625
25	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.00 (1H,d); 8.40 (1H,d); 8.10 (1H,d); 7.15 (1H,d); 6.72 (1H,br s); 5.62 (1H,s); 2.20 (3H,s); 2.18 (2H,q); 1.70 (3H,s); 1.68 (3H,s); 1.11 (3H, t). (M+1) ⁺ : 595
26	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	Mp: 138-139°C; (M+1) ⁺ : 625
27	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CHCH ₂	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.00 (1H,d); 8.40 (1H,d); 8.10 (1H,d); 7.18 (1H,d); 6.70 (1H,br s); 5.98-5.88

- 37 -

						(1H,m); 5.60 (1H,s); 5.32 (1H,dd); 5.22 (1H,dd); 4.20 (2H,s); 4.05 (2H,dt); 2.20 (3H,s); 1.73 (6H,s). (M+1) ⁺ : 637
28	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.03 (1H,d); 8.47 (1H,d); 7.61 (1H,d); 7.08 (1H,d); 6.62 (1H,br s); 5.57 (1H,s); 2.19 (3H,s); 2.24-2.11 (2H, m); 1.69 (3H,s); 1.68 (3H, s); 1.11 (3H,t). (M+1) ⁺ : 503
29	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.02 (1H,d); 8.47 (1H,d); 7.60 (1H,d); 7.07 (1H,d); 6.65 (1H,br s); 5.58 (1H,s); 4.14 (2H,s); 3.60-3.48 (2H,m); 2.18 (3H,s); 1.71 (6H,s); 1.21 (3H, t). (M+1) ⁺ : 533
30	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CCH	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.03 (1H,d); 8.49 (1H,d); 7.61 (1H,d); 7.07 (1H,d); 6.63 (1H,br s); 5.59 (1H,s); 4.29-4.19 (4H,m); 2.43 (1H,t); 2.19 (3H,s); 1.71 (6H,s). (M+1) ⁺ : 543
31	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CHCH ₂	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 9.03 (1H,d); 8.47 (1H,d); 7.61 (1H,d); 7.08 (1H,d); 6.65 (1H,br s); 5.94-5.84 (1H,m); 5.58 (1H,s); 5.30 (1H,m); 5.21 (1H,m); 4.16 (2H,s); 4.05-4.04 (2H,m); 2.18 (3H,s); 1.71 (6H,s). (M+1) ⁺ : 545

32	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CCH	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.91 (1H,d); 8.44 (1H,d); 8.00 (1H,dd); 7.43 (1H,dd); 7.13 (1H,d); 6.71 (1H,br s); 5.61 (1H,s); 4.26 (2H,s); 4.23 (2H,d); 2.43 (1H,t); 2.18 (3H,s); 1.70 (6H,s). (M+1) ⁺ : 509
33	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CHCH ₂	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.91 (1H,d); 8.43 (1H,d); 7.99 (1H,dd); 7.42 (1H,dd); 7.13 (1H,d); 6.72 (1H,br s); 5.92-5.82 (1H,m); 5.60 (1H,s); 5.28 (1H,m); 5.18 (1H,m); 4.14 (2H,s), 4.03-4.02 (2H,m); 2.17 (3H,s); 1.70 (6H,s). (M+1) ⁺ : 511
34	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CH ₃	¹ H NMR (CDCl ₃) δ ppm: 8.92 (1H,d); 8.45 (1H,d); 8.01 (1H,dd); 7.44 (1H,dd); 7.13 (1H,d); 6.72 (1H,br s); 5.60 (1H,s); 4.14 (2H,s); 3.60-3.50 (2H,m); 2.18 (3H,s); 1.71 (6H,s); 1.20 (3H, t). (M+1) ⁺ : 499

EXAMPLE 6

This Example illustrates the fungicidal properties of compounds of formula (1).

The compounds are tested in a leaf disk assay, with methods described below. The test compounds are dissolved in DMSO and diluted into water to 200 ppm. In the case of the

test on *Pythium ultimum*, they are dissolved in DMSO and diluted into water to 20 ppm. *Erysiphe graminis f.sp. tritici* (wheat powdery mildew): Wheat leaf segments are placed on agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After allowing to dry completely, for between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated

- 39 -

with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Puccinia recondita f.sp. tritici (wheat brown rust): Wheat leaf segments are placed on agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After allowing
5 to dry completely, for between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed nine days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Septoria nodorum (wheat glume blotch): Wheat leaf segments are placed on agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After allowing to dry
10 completely, for between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Pyrenophora teres (barley net blotch): Barley leaf segments are placed on agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After allowing to dry
15 completely, for between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Pyricularia oryzae (rice blast): Rice leaf segments are placed on agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After allowing to dry completely, for
20 between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Botrytis cinerea (grey mould): Bean leaf disks are placed on agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After allowing to dry completely, for
25 between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Phytophthora infestans (late blight of potato on tomato): Tomato leaf disks are placed on water agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After
30 allowing to dry completely, for between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Plasmopara viticola (downy mildew of grapevine): Grapevine leaf disks are placed on agar in a 24-well plate and sprayed a solution of the test compound. After allowing to dry
35 completely, for between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed seven days after inoculation as preventive fungicidal activity.

- 40 -

Pythium ultimum (Damping off): Mycelial fragments of the fungus, prepared from a fresh liquid culture, are mixed into potato dextrose broth. A solution of the test compound in dimethyl sulphoxide is diluted with water to 20ppm then placed into a 96-well microtiter plate and the nutrient broth containing the fungal spores is added. The test plate is
 5 incubated at 24°C and the inhibition of growth is determined photometrically after 48 hours.

The following compounds (number of compound first, followed by table number in brackets) gives at least 60% control of the following fungal infection at 200ppm:

10 *Plasmopara viticola*, compounds 1(4), 2(4), 20(4), 1(6), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 1(2), 2(2), 3(2), 21(2), 20(2), 6(7), 7(7), 13(7), 14(7), 28(7), 29(7), 30(7), 31(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Phytophthora infestans, compounds 1(5), 2(5), 20(5), 1(4), 2(4), 20(4), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 1(2), 2(2), 3(2), 21(2), 20(2), 6(7), 7(7), 13(7), 14(7), 28(7), 29(7),
 15 30(7), 31(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Erysiphe graminis f.sp. tritici, compounds 1(5), 2(5), 20(5), 1(4), 1(6), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 6(7), 7(7), 13(7), 1(2), 2(2), 20(2), 28(7), 29(7), 30(7), 31(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Pyricularia oryzae, compounds 1(5), 1(4), 1(2), 21(2), 13(7), 6(7), 1(1), 2(1), 20(1).

20 *Botrytis cinerea*, compounds 20(5), 3(2), 2(1), 7(7).

Pyrenophora teres, compounds 1(5), 1(2).

Puccinia recondita f.sp. tritici, compounds 1(5), 1(4), 20(4), 1(6), 2(6), 1(2), 2(2), 3(2), 1(1), 3(1), 13(7), 6(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Septoria nodorum, compound 1(5), 2(5), 20(5), 1(4), 2(4), 20(4), 1(6), 2(6), 20(6), 1(1),
 25 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 1(2), 2(2), 3(2), 21(2), 20(2), 6(7), 7(7), 13(7), 14(7), 28(7), 29(7), 30(7), 31(7), 32(7), 33(7), 34(7).

The following compounds (number of compound first, followed by table number in brackets) give at least 60% control of the following fungal infection at 20ppm:

30 *Pythium ultimum*, compounds 1(5), 2(5), 20(5), 1(4), 1(6), 2(6), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 1(2), 3(2), 21(2), 6(7), 7(7), 13(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Comparison of the fungicidal activity of compound No. 19 of Table 7 according to the invention with the structurally most closely related compound from the state of the art (compound No. 2 of Table 25 described in Table 142 on page 108 of WO 2004/108663

35 A1.

Compound No. 19 (Table 7) according to the invention	Compound 2 (Table 23) according to WO 2004/108663 A1

Table 8: Activity against *Septoria nodorum*

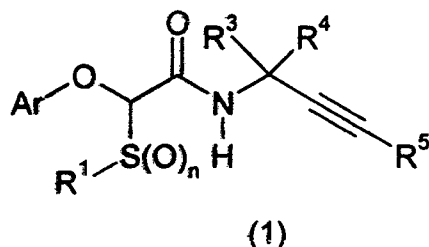
Description of test: Wheat leaf segments are placed on agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After allowing to dry completely, for between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound is assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Concentration (ppm)	Efficacy (%) of Compound No. 19 (Table 7) according to invention	Efficacy (%) of Compound No. 2 (Table 23) according to WO 2004/108663
200	100	0
60	80	0

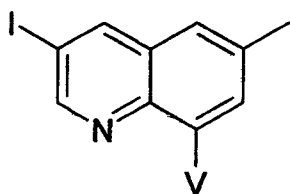
Table 8 shows that compound Compound No. 19 of Table 7 according to the invention exerts a substantially better fungicidal activity against *Septoria nodorum* than the compound from the state of the art (Compound No. 2 of the Table 23 described on page 108 of WO 2004/108663 A1). At both application rates, the compound according to the invention is far superior to the compound of the state of the art. This enhanced effect was surprising in view of the structural similarity of these compounds.

CLAIMS

1. A compound of the general formula (1):



wherein Ar is a group of the formula (A):



(A),

wherein

V is H, halogen or methyl,

R¹ is methyl or ethyl,

R³ and R⁴ are independently H, C₁₋₃ alkyl, C₂₋₃ alkenyl or C₂₋₃ alkynyl, or

R³ and R⁴ join with the carbon atom to which they are attached to form a 4 or 5-

membered carbocyclic ring optionally containing one O, S or N atom and optionally substituted with halogen or C₁₋₄ alkyl,

R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl or C₃₋₆ cycloalkyl or C₃₋₆ cycloalkoxy or C₂₋₄ alkenyl, in which the alkyl or cycloalkyl or cycloalkoxy or alkenyl group is optionally substituted with halogen, hydroxy, C₁₋₆ alkoxy, C₁₋₄ alkoxy-C₁₋₄ alkoxy, cyano, C₃₋₅ alkenyloxy or C₃₋₅ alkynyloxy,

and

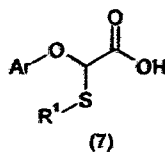
n is 0, 1 or 2.

2. A compound according to claim 1, wherein V is H, chloro, bromo or methyl.

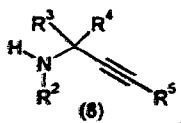
3. A compound according to claim 2, wherein V is H.

- 43 -

4. A compound according to claim 1, wherein R^3 and R^4 are independently H or C_{1-3} alkyl or R^3 and R^4 join with the carbon atom to which they are attached to form a 4 or 5-membered carbocyclic ring.
5. A compound according to claim 1, wherein R^5 is H, C_{1-4} alkyl, C_{3-6} cycloalkyl, C_{1-6} alkoxy- C_{1-4} alkyl, C_{3-6} alkenyloxy- C_{1-4} alkyl, C_{3-6} alkynyloxy- C_{1-4} alkyl, C_{1-4} hydroxyalkyl, or C_{1-4} haloalkyl.
6. A compound according to claim 1, wherein V is H, chloro, bromo or methyl, R^1 is methyl, n is 0, R^3 and R^4 are independently C_{1-3} alkyl and R^5 is H, C_{1-4} alkyl or C_{1-4} alkyl substituted with hydroxy, C_{1-6} alkoxy, C_{3-4} alkenyloxy or C_{3-4} alkynyloxy.
7. A compound according to claim 6, wherein V is H, chloro, bromo or methyl, R^1 is methyl, n is 0, R^3 and R^4 are methyl and R^5 is CH_2OH , CH_2OMe , CH_2OEt , $CH_2OCH_2CHCH_2$, CH_2OCH_2CCH , $(CH_2)_2OMe$.
8. A process for preparing a compound of the formula (1) according to claim 1, wherein n is 0, which comprises reacting a compound of the formula

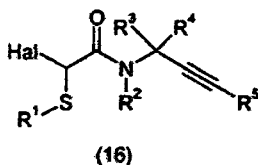


- wherein Ar and R^1 are as defined in claim 1, with a compound of the formula



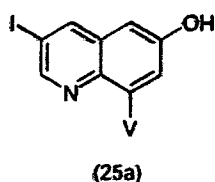
wherein R^2 is hydrogen and R^3 , R^4 and R^5 are as defined in claim 1.

9. A process for preparing a compound of the formula (1) according to claim 1, wherein n is 0, which comprises reacting a compound of the formula (16)



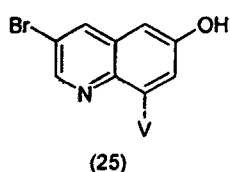
wherein R^1 , R^3 to R^5 are as defined in claim 1, R^2 is hydrogen and Hal is halogen, with a compound $ArOH$, wherein Ar is as defined in claim 1.

10. A process for preparing a compound of the formula (25a)



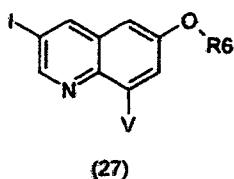
wherein V is as defined in claim 1, which comprises reacting a compound of the formula

5 (25)

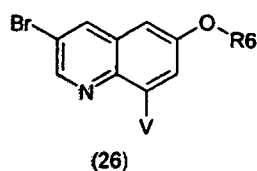


with a catalytic amount of a copper salt in the presence of a metal iodide and a N,N-dialkylethylenediamine ligand.

10 11. A process for preparing a compound of the formula (27)



wherein V is as defined in claim 1 and R⁶ is an alkyl group, which comprises reacting a compound of the formula (26)

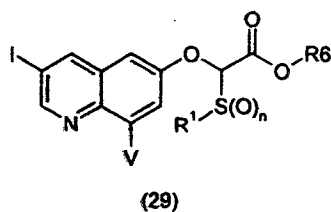


15

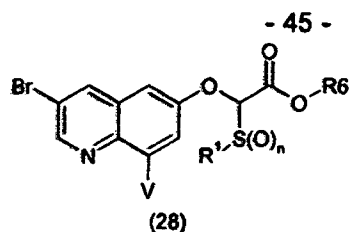
with a catalytic amount of a copper salt in the presence of a metal iodide and a N,N-dialkylethylenediamine ligand.

12. A process for preparing a compound of the formula (29)

20

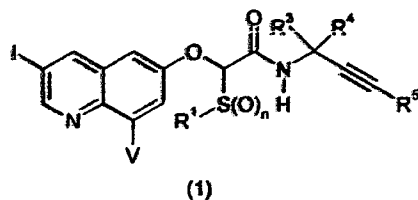


wherein V, n and R¹ are as defined in claim 1 and R⁶ is an alkyl group, which comprises reacting a compound of the formula (28)



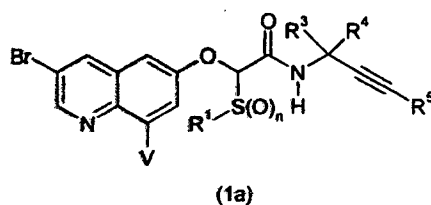
with a catalytic amount of a copper salt in the presence of a metal iodide and a N,N-dialkylethylenediamine ligand.

- 5 13. A process for preparing a compound of the formula (1) according to claim 1



wherein V, n, R¹ and R³ to R⁵ are as defined in claim 1, which comprises reacting a compound of the formula (1a)

10



with a catalytic amount of a copper salt in the presence of a metal iodide and a N,N-dialkylethylenediamine ligand.

- 15 14. A fungicidal composition comprising a fungicidally effective amount of a compound of formula (1) according to claim 1 and a suitable carrier or diluent.

15. A method of combating or controlling phytopathogenic fungi which comprises applying a fungicidally effective amount of a compound of formula (1) according to claim 1 or a composition according to claim 14 to a plant, to a seed of a plant, to the locus of the plant or seed or to soil or any other plant growth medium.
- 20

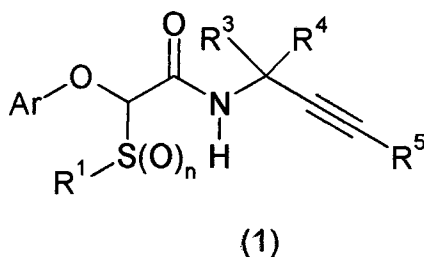
NUEVOS FUNGICIDAS

Esta invención se refiere a nuevas N-alquinil-2-alquiltio-2-(heteroariloxi sustituido)-alquilamidas y a sus derivados de sulfinilo y sulfonilo. También se refiere a procesos para prepararlos, a composiciones que los contienen y a métodos para usarlos en el combate de hongos, especialmente infecciones fúngicas de plantas.

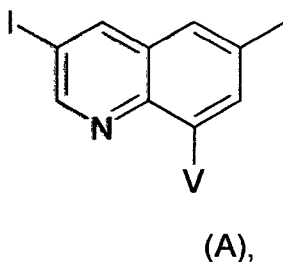
Algunas N-alquinil-2-alquiltio-2-(heteroariloxi sustituido)-alquilamidas y sus derivados de sulfinilo y sulfonilo aparecen revelados, por ejemplo, en el documento WO 04/108663, como útiles como fungicidas.

La presente invención está relacionada con la provisión de nuevas N-alquinil-2-alquiltio-2-(heteroariloxi sustituido con yodo)-alquilamidas y sus derivados de sulfinilo y sulfonilo, que cuentan con propiedades superiores como fungicidas vegetales.

En consecuencia, de acuerdo con la presente invención se provee un compuesto de la fórmula general (1):



donde Ar es un grupo de la fórmula (A):



donde

V es H, halógeno o metilo,

R¹ es metilo o etilo,

R³ y R⁴ son, de manera independiente, H, alquiloC₁₋₃, alqueniloC₂₋₃ o alquiniloC₂₋₃, o

5 R³ y R⁴ se unen al átomo de carbono al cual están ligados para formar un anillo carbocíclico de 4 o 5 miembros que contiene en forma opcional un átomo de O, S o N y sustituido en forma opcional con halógeno o alquiloC₁₋₄,

R⁵ es H, alquiloC₁₋₄ o cicloalquiloC₃₋₆ o cicloalcoxiC₃₋₆ o alqueniloC₂₋₄, en el que el grupo alquilo o cicloalquilo o cicloalcoxi o alquenilo está sustituido en forma
10 opcional con halógeno, hidroxilo, alcoxiC₁₋₆, alcoxiC₁₋₄-alcoxiC₁₋₄, ciano, alqueniloxiC₃₋₅ o alquiniloxiC₃₋₅, y

n es 0, 1 o 2.

Para evitar dudas, el único enlace no ligado que se ilustra en el grupo de fórmula (A) indica el punto de unión del grupo Ar en el compuesto de fórmula (1)
15 con el resto de la molécula.

Los compuestos de la invención tienen por lo menos un átomo de carbono asimétrico (y por lo menos dos cuando R³ y R⁴ son diferentes) y pueden existir como enantiómeros (o como pares de diastereoisómeros) o como mezclas de estos. Además, cuando n es 1, los compuestos de la invención son sulfóxidos,
20 que pueden existir en dos formas enantioméricas, y el carbono adyacente también puede existir en dos formas enantioméricas. Los compuestos de la fórmula general (1) pueden existir entonces como racematos, diastereoisómeros, o enantiómeros individuales, y la invención incluye a todos los isómeros o mezclas de isómeros posibles en todas las proporciones. Se puede decir que para
25 cualquier compuesto en particular, un isómero puede ser más activo como fungicida que otro.

En un grupo preferido de la fórmula (1), R^3 y R^4 son, de manera independiente, H, alquilo C_{1-3} , alqueno C_{2-3} o alquino C_{2-3} con la condición de que cuando los dos son distintos de H, su total combinado de átomos de carbono no excede 4.

- 5 De preferencia, en los compuestos de fórmula (1), V es H, cloro, bromo o metilo.

En un grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), V es H.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), V es cloro.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), V es bromo.

- 10 En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), V es metilo.

De preferencia, R^3 y R^4 son, de manera independiente, H o alquilo C_{1-3} o R^3 y R^4 se unen al átomo de carbono al cual están ligados para formar un anillo carbocíclico de 4 o 5 miembros.

- 15 Con mayor preferencia, R^3 y R^4 son, de manera independiente, H o alquilo C_{1-3} .

En especial se prefiere cuando R^3 y R^4 son ambos metilo.

Con mayor preferencia, R^3 y R^4 se unen al átomo de carbono al cual están ligados para formar un anillo carbocíclico de 4 o 5 miembros.

- 20 De preferencia, R^5 es H, alquilo C_{1-4} , cicloalquilo C_{3-6} , alcoxi C_{1-6} -alquilo C_{1-4} , alqueno C_{3-6} -alquilo C_{1-4} , alquino C_{3-6} -alquilo C_{1-4} , hidroxialquilo C_{1-4} , o haloalquilo C_{1-4} .

En un grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es H.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es alquilo C_{1-4} .

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es metilo.

- 25 En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es etilo.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es alcoxi C_{1-3} -alquilo C_{1-3} .

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es alqueniloxiC₃₋₄-alquiloC₁₋₃.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es alquiniloxiC₃₋₄-alquiloC₁₋₃.

5 En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es hidroxialquiloC₁₋₃.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es haloalquiloC₁₋₃.

10 En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (1), R^5 es CH₂OH, CH₂OMe, CH₂OEt, CH₂OCH₂CHCH₂, CH₂OCH₂CCH, (CH₂)₂OMe.

En un grupo preferido de compuestos de la fórmula (1) V es H, cloro, bromo o metilo, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son, de manera independiente, alquiloC₁₋₃ y R^5 es H, alquiloC₁₋₄ o alquiloC₁₋₄ sustituido con hidroxilo, alcoxiC₁₋₆, alqueniloxiC₃₋₄ o alquiniloxiC₃₋₄.

15 De preferencia, V es H, cloro, bromo o metilo, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 es H, alquiloC₁₋₄ sustituido en forma opcional con hidroxilo, alcoxiC₁₋₄, alqueniloxiC₃₋₄ o alquiniloxiC₃₋₄.

20 De preferencia, V es H, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 es H, alquiloC₁₋₄ sustituido en forma opcional con hidroxilo, alcoxiC₁₋₄, alqueniloxiC₃₋₄ o alquiniloxiC₃₋₄.

De preferencia, V es cloro, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 es H, alquiloC₁₋₄ sustituido en forma opcional con hidroxilo, alcoxiC₁₋₄, alqueniloxiC₃₋₄ o alquiniloxiC₃₋₄.

25 De preferencia, V es bromo, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 es H, alquiloC₁₋₄ sustituido en forma opcional con hidroxilo, alcoxiC₁₋₄, alqueniloxiC₃₋₄ o alquiniloxiC₃₋₄.

De preferencia, V es metilo, R¹ es metilo, n es 0, R³ y R⁴ son metilo y R⁵ es H, alquiloC₁₋₄ sustituido en forma opcional con hidroxí, alcoxiC₁₋₄, alqueniloC₃₋₄ o alquiniloC₃₋₄.

De preferencia, V es H, cloro, bromo o metilo, R¹ es metilo, n es 0, R³ y R⁴ son metilo y R⁵ es CH₂OH, CH₂OMe, CH₂OEt, CH₂OCH₂CHCH₂, CH₂OCH₂CCH, (CH₂)₂OMe.

Los compuestos que forman parte de la invención están ilustrados en las siguientes Tablas 1 a 6. Los datos característicos se presentan en la Tabla 7 después de los Ejemplos.

10 Tabla 1

Los compuestos de la Tabla 1 son de la fórmula general (1), donde Ar es un grupo de la fórmula (A), V es H, R¹ es metilo, n es 0, R³ y R⁴ son metilo y R⁵ tiene los valores que aparecen en la tabla.

Compuesto No.	R ₅
1	H
2	CH ₃
3	C ₂ H ₅
4	n-C ₃ H ₇
5	i-C ₃ H ₇
6	n-C ₄ H ₉
7	sec-C ₄ H ₉
8	iso-C ₄ H ₉
9	terc-C ₄ H ₉
10	ciclopropilo
11	ciclobutilo
12	ciclopentilo

13	FCH_2
14	F_2CH
15	FCH_2CH_2
16	F_2CHCH_2
17	$\text{F-N-C}_3\text{H}_6$
18	HOCH_2
19	HOCH_2CH_2
20	CH_3OCH_2
21	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$
22	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$
24	$\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}$
25	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$
26	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2$
27	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$
28	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2$
29	$\text{NC-C}_2\text{H}_4$
30	$\text{NC-N-C}_3\text{H}_6$
31	$\text{NC-N-C}_4\text{H}_8$
32	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2$
33	Cl_2CHCH_2
34	Cl_2CH
35	aliloOCH_2
36	$\text{aliloOCH}_2\text{CH}_2$
37	$\text{aliloOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
38	propargiloOCH_2
39	$\text{propargiloOCH}_2\text{CH}_2$

40	propargiloOCH ₂ CH ₂ CH ₂
41	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂
42	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂
43	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂
44	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂
45	CH ₃ OCH ₂ OCH ₂
46	C ₂ H ₅ OCH ₂ OCH ₂
47	terc-C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ SiOCH ₂
48	terc-C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ SiOC ₂ H ₄
49	ClCH ₂
50	ClCH ₂ CH ₂
51	Cl-N-C ₃ H ₆
52	BrCH ₂
53	BrCH ₂ CH ₂
54	Br-N-C ₃ H ₆
55	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCH ₂
56	tetrahidropiran-2-iloOCH ₂
57	tetrahidrofuran-2-iloOCH ₂
58	tetrahidrofuran-2-iloCH ₂
59	oxiran-2-ilo
60	oxetan-2-ilo

La Tabla 2 contiene los compuestos de la fórmula general (1) donde Ar es un grupo de la fórmula (A), V es metilo, R¹ es metilo, n es 0, R³ y R⁴ son metilo y R⁵ tiene los valores que aparecen en la Tabla 1.

La Tabla 3 contiene los compuestos de la fórmula general (1) donde Ar es un grupo de la fórmula (A), V es flúor, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 tiene los valores que aparecen en la Tabla 1.

La Tabla 4 contiene los compuestos de la fórmula general (1) donde Ar es un grupo de la fórmula (A), V es cloro, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 tiene los valores que aparecen en la Tabla 1.

La Tabla 5 contiene los compuestos de la fórmula general (1) donde Ar es un grupo de la fórmula (A), V es bromo, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 tiene los valores que aparecen en la Tabla 1.

La Tabla 6 contiene los compuestos de la fórmula general (1) donde Ar es un grupo de la fórmula (A), V es yodo, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 tiene los valores que aparecen en la Tabla 1.

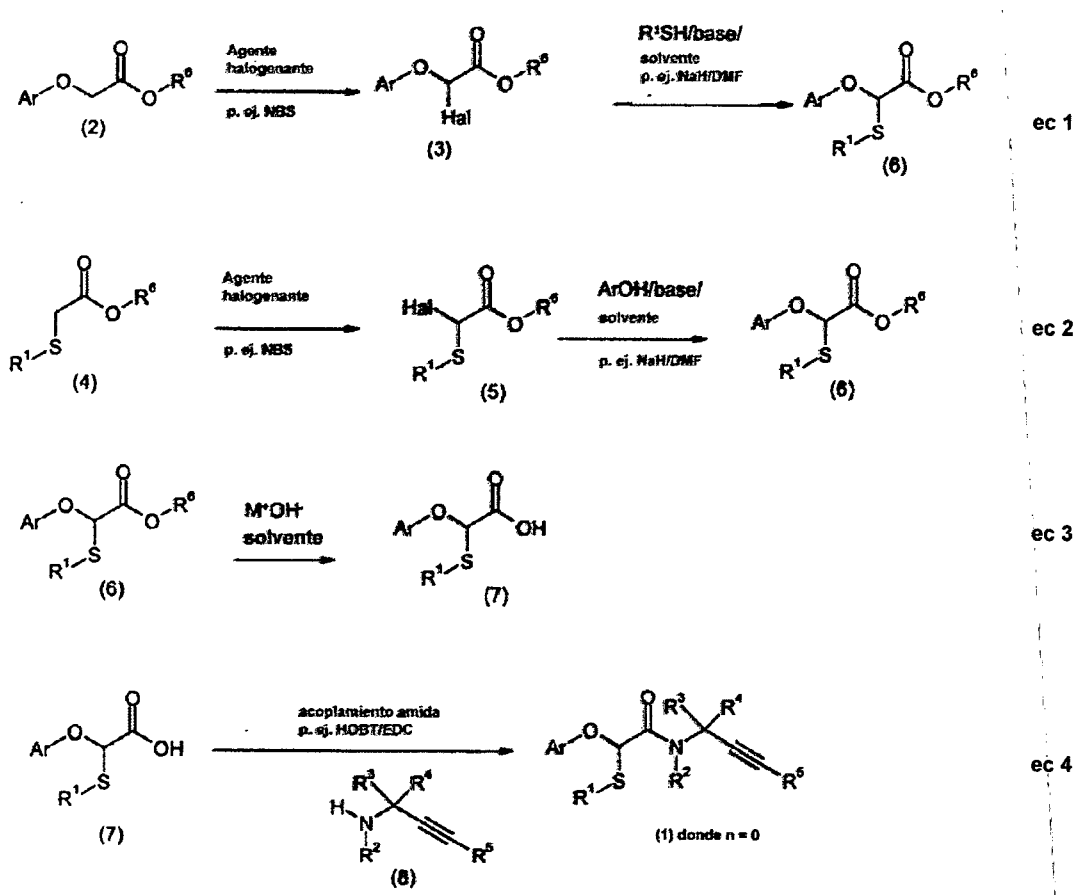
Los compuestos de la fórmula general (1) pueden prepararse como se indica en los Esquemas 1 a 4 más adelante, en los que Ar, R^1 , R^3 , R^4 y R^5 tienen los significados que se indican más arriba, y R^6 , véase el siguiente Esquema 1, es H o alquilo C_{1-4} , como se indica; DMF es N,N-dimetilformamida, NBS es N-bromosuccinimida, NCS es N-clorosuccinimida y MCPBA es ácido m-cloroperbenzoico. Otras abreviaturas aparecen definidas en el texto.

Los compuestos de fórmula (1), donde n es 0, pueden prepararse como se indica en el Esquema 1. Los ésteres de fórmula (2), donde R^6 es alquilo C_{1-4} , pueden halogenarse para obtener ésteres de halógeno de fórmula (3), donde Hal es un átomo de halógeno tal como bromo, cloro o yodo, haciéndolos reaccionar con un agente halogenante tal como N-bromosuccinimida, en un solvente adecuado tal como tetracloruro de carbono o acetonitrilo, en presencia de un iniciador radical tal como AIBN (azo-isobutironitrilo), y una fuente de luz, a temperatura entre ambiente y la temperatura de reflujo del solvente. Los compuestos de la fórmula general (3) reaccionan entonces con alcanotioles de la

fórmula general R^1SH , en presencia de una base tal como hidruro de sodio, en un solvente adecuado tal como DMF, para obtener los compuestos de la fórmula general (6), o reaccionan con sales de alcanotiol $R^1S^+M^-$, donde M es un metal tal como sodio o litio, en un solvente adecuado tal como DMF, para obtener los

5 compuestos de la fórmula general (6).

Esquema 1



En otro caso, se halogenan ésteres de la fórmula general (4) para obtener ésteres de halógeno de fórmula (5), donde Hal es un átomo de halógeno tal como bromo, cloro o yodo, haciéndolos reaccionar con un agente halogenante tal como N-clorosuccinimida o N-bromosuccinimida, en un solvente adecuado tal como tetracloruro de carbono o acetonitrilo, a una temperatura entre 0°C y la temperatura de reflujo del solvente. Los ésteres de halógeno de fórmula (5) reaccionan con hidroxi(hetero)-arilos $ArOH$, donde Ar es como se definió más

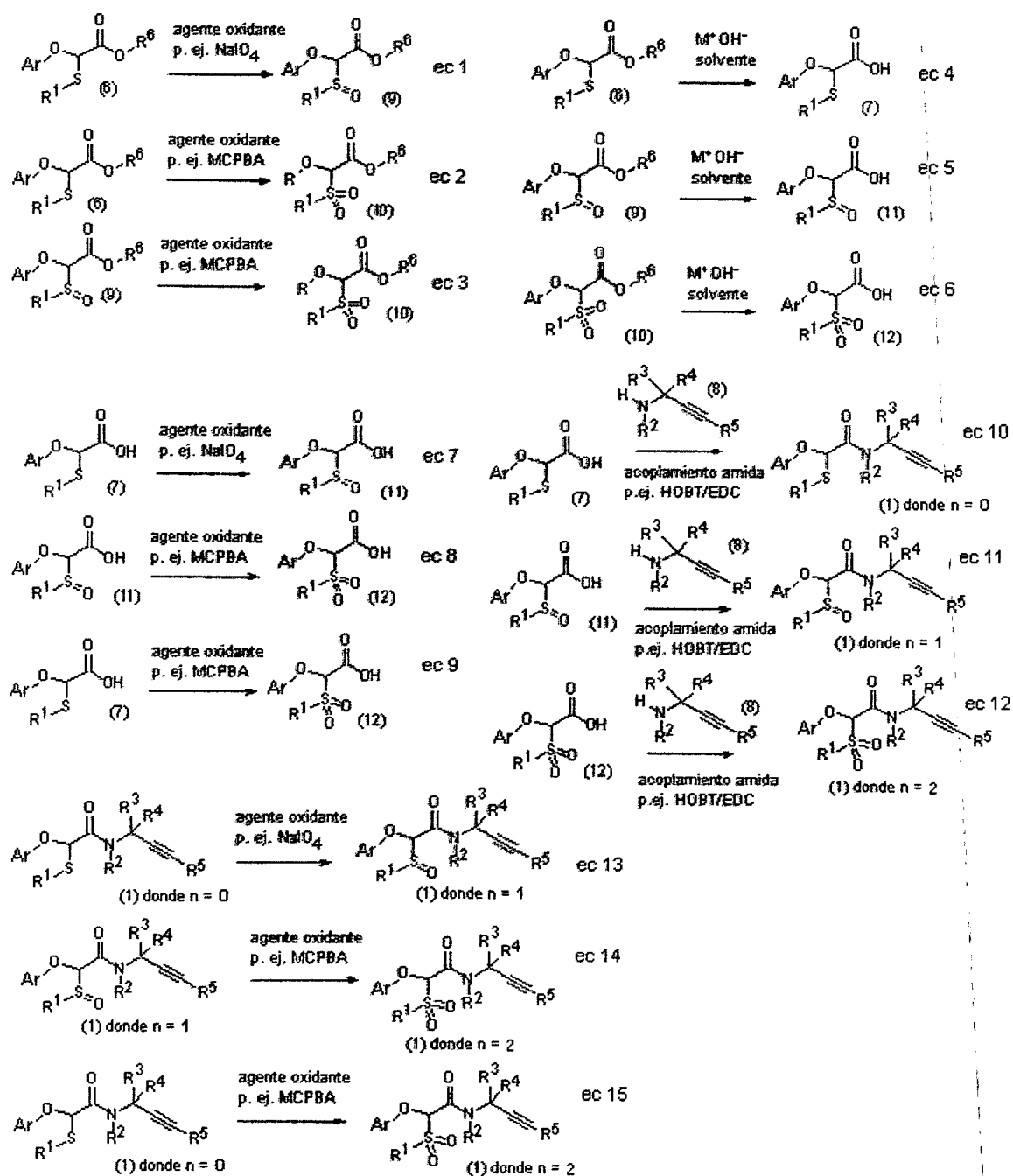
10

arriba, en presencia de una base tal como t-butoxido de potasio, carbonato de potasio, o hidruro de sodio en un solvente adecuado tal como t-butanol, 1,4-dioxano o DMF, a temperatura entre ambiente y la temperatura de reflujo del solvente, para obtener los compuestos de fórmula (6). Los compuestos de fórmula (6) se hidrolizan para formar ácidos de fórmula (7) haciéndolos reaccionar con un hidróxido de metal alcalino M^+OH^- , en un solvente adecuado tal como metanol, etanol, o THF (tetrahidrofurano) acuoso a temperatura entre ambiente y la temperatura de reflujo del solvente. Los ácidos de fórmula (7) pueden condensarse con aminas de fórmula (8), donde R^2 es hidrógeno, por medio de agentes de activación adecuados tales como HOBt (1-hidroxibenzotriazol) y EDC (clorhidrato de 1-etil-3-N,N-dimetilaminopropilcarbodiimida), a una temperatura entre 0°C y la temperatura ambiente, para obtener los compuestos de la fórmula general (1) donde n es 0.

Los compuestos de la fórmula general (1), donde n es 1 o 2, se preparan por oxidación hacia el estado de oxidación de sulfóxido (n es 1) o sulfona (n es 2), como se indica en el Esquema 2. Por ejemplo, los ésteres de la fórmula general (6) pueden oxidarse hacia sulfóxidos de fórmula (9) con un agente oxidante tal como periodato de sodio en un solvente adecuado tal como etanol, entre 0°C y temperatura ambiente. Las sulfonas de fórmula (10) pueden obtenerse directamente a partir de los compuestos de fórmula (6) con dos equivalentes, o más, de un agente oxidante tal como ácido m-cloroperbenzoico (MCPBA), en un solvente adecuado tal como diclorometano entre 0°C y la temperatura de reflujo del solvente, o bien a partir de sulfóxidos de fórmula (9) con un equivalente, o más, de ácido m-cloroperbenzoico. Los sulfuros de fórmula (6), los sulfóxidos de fórmula (9) o las sulfonas de fórmula (10) pueden hidrolizarse para formar los ácidos correspondientes (7), (11) o (12) haciéndolos reaccionar con un hidróxido de metal alcalino en un solvente adecuado tal como etanol a una temperatura

- entre 0°C y la temperatura de reflujo del solvente seguido de acidificación. Los ácidos de fórmula (7), (11) o (12) pueden condensarse con aminas de fórmula (8), donde R² es hidrógeno, por medio de agentes de activación adecuados tales como HOBt y EDC, a una temperatura entre 0°C y la temperatura ambiente, para obtener los compuestos de la fórmula general (1) donde n es 0, 1 o 2.

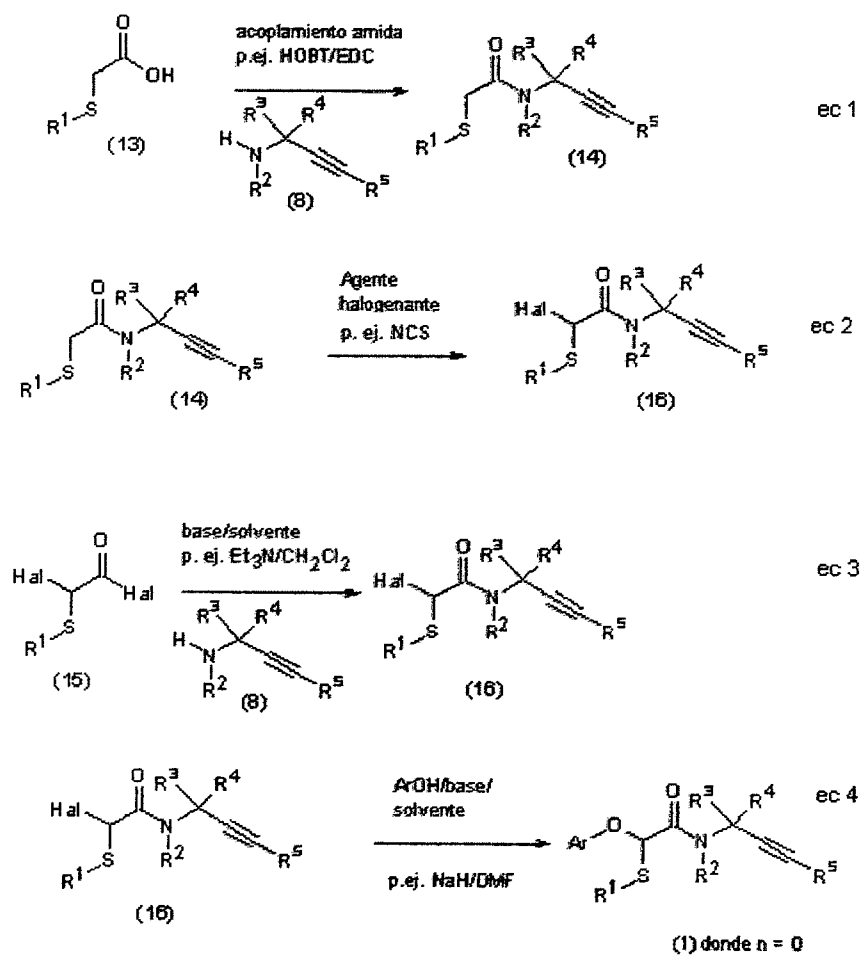
Esquema 2



De manera similar, los sulfóxidos de fórmula (11) y de fórmula (1) donde n es 1 pueden prepararse a partir de sulfuros de fórmula (7) y de fórmula (1) donde n es 0 respectivamente, usando agentes oxidantes tales como metaperiodato de sodio o ácido *m*-cloroperbenzoico como se describió más arriba. Las sulfonas de fórmula (12) y de fórmula (1) donde n es 2, pueden prepararse a partir de los sulfuros de fórmula (7) y de fórmula (1) donde n es 0, usando por lo menos dos equivalentes de agentes oxidantes tales como ácido *m*-cloroperbenzoico, o bien a partir de los sulfóxidos de fórmula (11) y de fórmula (1) donde n es 1, usando un equivalente, o más, de agentes oxidantes tales como ácido *m*-cloroperbenzoico, como se describió más arriba.

Los compuestos de fórmula (1) también pueden prepararse como se indica en el Esquema 3. Los ácidos de fórmula (13) pueden condensarse con aminas de fórmula (8), donde R^2 es hidrógeno, por medio de agentes de activación adecuados tales como HOBt y EDC, a una temperatura entre 0°C y la temperatura ambiente, para obtener los compuestos de fórmula (14). Los compuestos de fórmula (14) pueden halogenarse para formar los compuestos de fórmula (16) por medio de un agente halogenante tal como N-clorosuccinimida, en un solvente adecuado tal como tetracloruro de carbono o acetonitrilo, a una temperatura entre 0°C y la temperatura ambiente. Las amidas de fórmula (16) también pueden prepararse a partir de haluros de ácido de fórmula (15) haciéndolos reaccionar con aminas de fórmula (8), donde R^2 es hidrógeno, en presencia de una base tal como trietilamina en un solvente adecuado tal como diclorometano, a una temperatura entre 0°C y la temperatura ambiente.

Esquema 3



- 5 Se puede hacer reaccionar a los sulfuros de halógeno de fórmula (16) con hidroxí (hetero)arilos ArOH, en presencia de una base tal como carbonato de potasio o hidruro de sodio, en un solvente adecuado tal como DMF, a una temperatura entre 0°C y 80°C, para obtener los compuestos de fórmula (1) donde n es 0.
- 10 Como se indica en el Esquema 4, las aminas de la fórmula general (20), que son ejemplos de aminas de la fórmula general (8) donde R² es H, pueden prepararse por alquilación de un aminoalquino protegido con sililo de la fórmula general (18) empleando una base adecuada, tal como n-butil litio, y a continuación

producir una reacción con un reactivo de alquilación adecuado R^5LG , tal como un yoduro de alquilo, por ejemplo, yoduro de metilo, para formar un compuesto alquilado de la fórmula general (19). Con un procedimiento similar, se puede hacer reaccionar un aminoalquino protegido con sililo de la fórmula general (18)

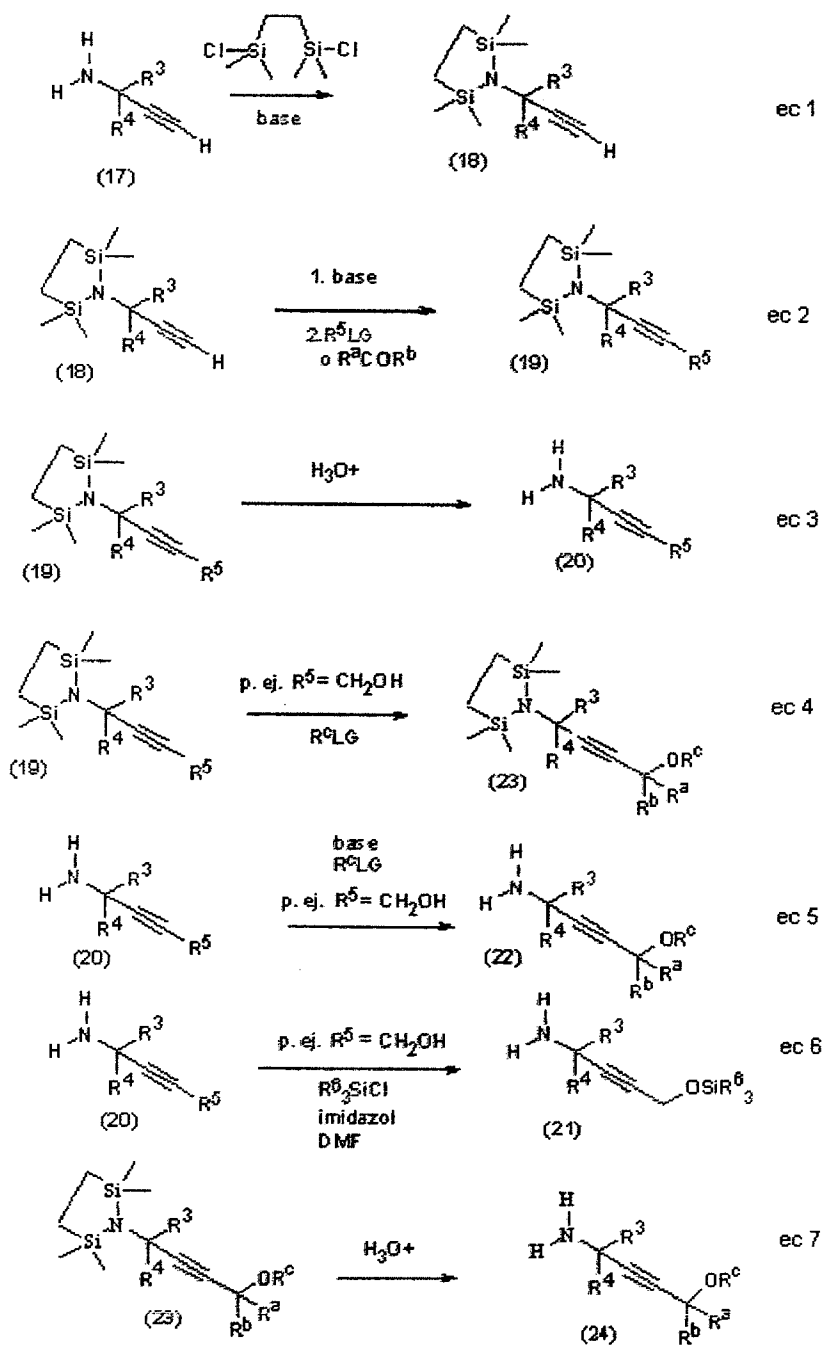
5 con un derivado de carbonilo R^aCOR^b , por ejemplo formaldehído, empleando una base adecuada, tal como n-butil litio, para obtener un aminoalquino (19) que contiene una porción hidroxialquilo. El grupo protector sililo se puede remover entonces de un compuesto de la fórmula general (19) con, por ejemplo, un ácido acuoso para formar un aminoalquino de la fórmula general (20). Los

10 aminoalquinos de la fórmula general (20) pueden además derivarse, por ejemplo cuando R^5 es un grupo hidroxialquilo, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general (20) con un agente de sililación, por ejemplo cloruro de t-butildimetilsililo, para obtener un derivado sililado sobre oxígeno de la fórmula general (21). Por otra parte, un compuesto de la fórmula general (20)

15 puede tratarse con una base, tal como hidruro de sodio o bis(trimetilsilil)amida de potasio y a continuación un compuesto R^cLG , para conseguir un compuesto de la fórmula general (22). En una secuencia alternativa, se puede tratar un compuesto de la fórmula general (19) con una base, tal como bis(trimetilsilil)amida de potasio o de sodio, y a continuación un compuesto R^cLG , donde LG representa un grupo

20 saliente tal como un halógeno, o éster de sulfonato tal como OSO_2Me , u OSO_2-4 -tolilo, por ejemplo yoduro de etilo, para obtener, después de eliminar el grupo protector sililo, los compuestos de la fórmula general (22).

Esquema 4



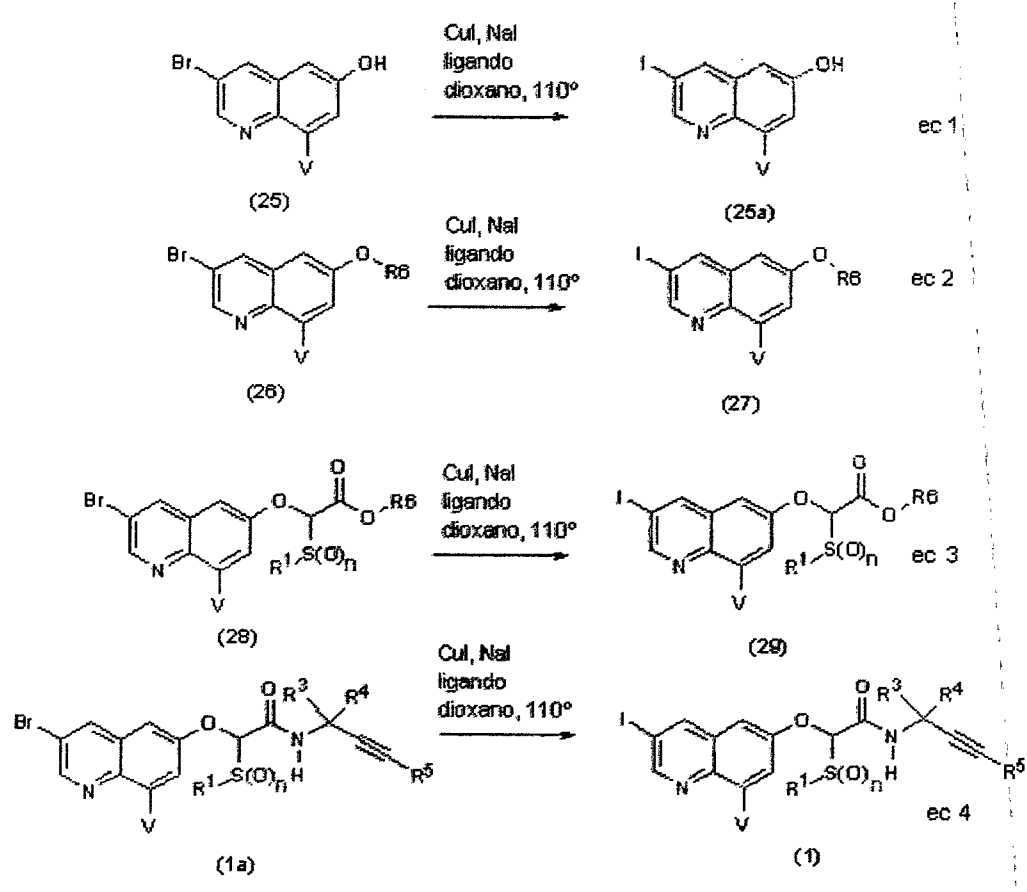
Los aminoalquinos protegidos con sililo de la fórmula general (18) pueden
5 conseguirse haciendo reaccionar aminas de la fórmula general (17) con 1,2-bis-
(clorodimetilsilil)etano en presencia de una base adecuada, tal como una base de
amina orgánica terciaria, por ejemplo, trietilamina.

Las aminas de la fórmula general (17) están disponibles en el mercado o pueden prepararse por métodos convencionales conocidos en la bibliografía (véase, por ejemplo, EP-A-0834498).

Los derivados que contienen la unidad 3-yodo quinolina (A) pueden prepararse de acuerdo con procedimientos que son conocidos por los expertos en la materia. Como ejemplo, los compuestos de fórmula (1) donde Ar es un grupo de fórmula (A) pueden prepararse comenzando con el derivado de 3-bromo quinolinilo correspondiente mediante reactivos de metalación tales como un reactivo de organolitio (p. ej. $n\text{BuLi}$) o de organomagnesio (p. ej. LiMgBu_3) seguido de tratamiento con una fuente de yodo tal como I_2 o NIS.

Alternativamente pueden prepararse comenzando con los derivados de 3-bromo quinolinilo correspondientes mediante la formación de compuestos diazo intermediarios correspondientes en presencia de una fuente de yodo, tal como KI, NaI o CuI. De acuerdo con un enfoque alternativo, ilustrado en el Esquema 5, eq. 2 y 3, los compuestos de fórmula (1) donde Ar es un grupo de fórmula (A) pueden prepararse comenzando con el derivado de 3-bromo quinolinilo correspondiente, donde R^6 es H o alquilo C_{1-4} o trialkilsililo($\text{C}_1\text{-C}_4$), por medio de una sal de cobre catalítica, tal como CuI, un ligando adecuado, tal como N,N'-dimetil- o N,N'-tetrametiletilendiamina, una sal de yoduro, tal como NaI, en un solvente adecuado a temperatura entre ambiente y 120°C (por analogía con A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14844-14845).

Esquema 5



5 Los compuestos de las fórmulas (25a) y (27) son novedosos y han sido diseñados específicamente como intermediarios para la síntesis de los compuestos de la fórmula (1).

Los compuestos de fórmula (1) son fungicidas activos y pueden utilizarse para controlar uno o más de los siguientes patógenos: *Pyricularia oryzae* (10 *Magnaporthe grisea*) del arroz y trigo y otras *Pyricularia spp.* de otros huéspedes; *Puccinia triticina* (o *recondita*), *Puccinia striiformis* y otras royas del trigo, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* y otras royas de la cebada, y royas de otros huéspedes (por ejemplo céspedes, centeno, café, peras, manzanas, maníes, remolacha azucarera, verduras y plantas ornamentales); *Erysiphe cichoracearum* de las

cucurbitáceas (por ejemplo melón); *Blumeria* (o *Erysiphe*) *graminis* (mildíu polvoriento) de la cebada, trigo, centeno y céspedes y otros mildíus polvorientos de diversos huéspedes, tales como *Sphaerotheca macularis* de los lúpulos, *Sphaerotheca fusca* (*Sphaerotheca fuliginea*) de las cucurbitáceas (por ejemplo pepino), *Leveillula taurica* de los tomates, berenjenas y pimientos verdes, *Podosphaera leucotricha* de las manzanas y *Uncinula necator* de la vid; *Cochliobolus* spp., *Helminthosporium* spp., *Drechslera* spp. (*Pyrenophora* spp.), *Rhynchosporium* spp., *Mycosphaerella graminicola* (*Septoria tritici*) y *Phaeosphaeria nodorum* (*Stagonospora nodorum* o *Septoria nodorum*), *Pseudocercospora herpotrichoides* y *Gaeumannomyces graminis* de los cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno), céspedes y otros huéspedes; *Cercospora arachidicola* y *Cercosporidium personatum* del maní y otras *Cercospora* spp. de otros huéspedes, por ejemplo remolacha azucarera, bananas, porotos de soja y arroz; *Botrytis cinerea* (moho gris) de los tomates, frutillas, verduras, vides y otros huéspedes y otras *Botrytis* spp. de otros huéspedes; *Alternaria* spp. de las verduras (por ejemplo zanahorias), colza oleaginosa, manzanas, tomates, papas, cereales (por ejemplo trigo) y otros huéspedes; *Venturia* spp. (incluso *Venturia inaequalis* (sarna)) de las manzanas, peras, frutas de carozo, nueces y otros huéspedes; *Cladosporium* spp. de una variedad de huéspedes incluyendo cereales (por ejemplo trigo) y tomates; *Monilinia* spp. de las frutas de carozo, nueces y otros huéspedes; *Didymella* spp. de los tomates, céspedes, trigo, cucurbitáceas y otros huéspedes; *Phoma* spp. de la colza oleaginosa, céspedes, arroz, papas, trigo y otros huéspedes; *Aspergillus* spp. y *Aureobasidium* spp. del trigo, de la madera y otros huéspedes; *Ascochyta* spp. de las arvejas, trigo, cebada y otros huéspedes; *Stemphylium* spp. (*Pleospora* spp.) de las manzanas, peras, cebollas y otros huéspedes; enfermedades estivales (por ejemplo pudrición amarga (*Glomerella cingulata*), podredumbre negra o mancha

foliar ojo de rana (*Botryosphaeria obtusa*), mancha de Brooks de la fruta (*Mycosphaerella pomi*), roya del cedro-manzana (*Gymnosporangium juniperi-virginianae*), mancha hollín (*Gloeodes pomigena*), mancha de la mosca (*Schizothyrium pomi*) y podredumbre blanca (*Botryosphaeria dothidea*) de las
 5 manzanas y peras; *Plasmopara viticola* de la vid; otros mildiús vellosos, tales como *Bremia lactucae* de la lechuga, *Peronospora* spp. de los porotos de soja, tabaco, cebollas y otros huéspedes, *Pseudoperonospora humuli* de los lúpulos y *Pseudoperonospora cubensis* de las cucurbitáceas; *Pythium* spp. (incluso *Pythium ultimum*) de los céspedes y otros huéspedes; *Phytophthora infestans* de las papas
 10 y tomates y otras *Phytophthora* spp. de las verduras, frutillas, paltas, pimientos, ornamentales, tabaco, cacao y otros huéspedes; *Thanatephorus cucumeris* del arroz y céspedes y otras *Rhizoctonia* spp. de diversos huéspedes tales como trigo y cebada, maníes, verduras, algodón y céspedes; *Sclerotinia* spp. de los céspedes, maníes, papas, colza oleaginosa y otros huéspedes; *Sclerotium* spp. de
 15 los céspedes, maníes y otros huéspedes; *Gibberella fujikuroi* del arroz; *Colletotrichum* spp. de una variedad de huéspedes incluyendo céspedes, café y verduras; *Laetisaria fuciformis* de los céspedes; *Mycosphaerella* spp. de las bananas, maníes, cítricos, pecanas, papayas y otros huéspedes; *Diaporthe* spp. de los cítricos, porotos de soja, melones, peras, lupinos y otros huéspedes;
 20 *Elsinoe* spp. de los cítricos, vides, olivos, pecanas, rosas y otros huéspedes; *Verticillium* spp. de una variedad de huéspedes incluyendo lúpulos, papas y tomates; *Pyrenopeziza* spp. de la colza oleaginosa y otros huéspedes; *Oncobasidium theobromae* del cacao que produce muerte regresiva por raya vascular; *Fusarium* spp., *Typhula* spp., *Microdochium nivale*, *Ustilago* spp.,
 25 *Urocystis* spp., *Tilletia* spp. y *Claviceps purpurea* de una variedad de huéspedes pero especialmente del trigo, cebada, céspedes y maíz; *Ramularia* spp. de la remolacha azucarera, cebada y otros huéspedes; enfermedades posteriores a la

cosecha, especialmente de la fruta (por ejemplo *Penicillium digitatum*, *Penicillium italicum* y *Trichoderma viride* de las naranjas, *Colletotrichum musae* y *Gloeosporium musarum* de las bananas y *Botrytis cinerea* de las uvas); otros patógenos de la vid, sobre todo *Eutypa lata*, *Guignardia bidwellii*, *Phellinus igniarius*, *Phomopsis viticola*, *Pseudopeziza tracheiphila* y *Stereum hirsutum*; otros patógenos de los árboles (por ejemplo *Lophodermium seditiosum*) o de la madera, sobre todo *Cephalogenascus fragrans*, *Ceratocystis* spp., *Ophiostoma piceae*, *Penicillium* spp., *Trichoderma pseudokoningii*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma harzianum*, *Aspergillus niger*, *Leptographium lindbergii* y *Aureobasidium pullulans*; y vectores fúngicos de enfermedades virales (por ejemplo *Polymyxa graminis* de los cereales como vector del virus mosaico amarillo de la cebada (BYMV) y *Polymyxa betae* de la remolacha azucarera como vector de la rizomania).

Los compuestos de fórmula (1) exhiben buena actividad especialmente contra patógenos de la clase de los Oomicetos tales como *Phytophthora infestans*, especies de *Plasmopara*, p. ej. *Plasmopara viticola*; y especies de *Pythium*, p. ej. *Pythium ultimum*.

Un compuesto de fórmula (1) puede moverse de manera acropétala, basipétala o local, en el tejido vegetal, para resultar activo contra uno o más hongos. Además, un compuesto de fórmula (1) puede ser lo suficientemente volátil como para resultar activo en fase vapor contra uno o más hongos de la planta.

La invención proporciona, por lo tanto, un método para combatir o controlar hongos fitopatogénicos que consiste en aplicar una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de fórmula (1), o una composición que contiene un compuesto de fórmula (1), a una planta, a la semilla de una planta, al locus de la planta o de la semilla o al suelo o cualquier otro medio de crecimiento vegetal, p. ej. solución nutriente.

El término "planta" en este contexto incluye plantines, arbustos y árboles. Por otra parte, el método fungicida de la invención incluye tratamientos con fines protectores, curativos, sistémicos, erradicantes y antiesporulantes.

Los compuestos de fórmula (1) se usan preferentemente con fines agrícolas, hortícolas y para céspedes en forma de una composición.

Para aplicar un compuesto de fórmula (1) a una planta, a la semilla de una planta, al locus de la planta o de la semilla o al suelo o cualquier otro medio de crecimiento, normalmente se formula un compuesto de fórmula (1) en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula (1), un diluyente o portador inerte adecuado y, de manera opcional, un agente tensioactivo (SFA por sus siglas en inglés). Los SFA son productos químicos que pueden modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfases líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) al disminuir la tensión interfases y produciendo, así, cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto las formulaciones sólidas como líquidas) comprendan 0,0001 a 95%, con mayor preferencia 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, en peso, de un compuesto de fórmula (1). La composición se usa en general para el control de hongos de modo tal que un compuesto de fórmula (1) se aplica a una tasa que va de 0,1 g a 10 kg por hectárea, de preferencia de 1 g a 6 kg por hectárea, con mayor preferencia de 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se aplica como protector de semillas, los compuestos de fórmula (1) se usan a una tasa de 0,0001 g a 10 g (por ejemplo 0,001 g o 0,05 g), de preferencia 0,005 g a 10 g, con mayor preferencia 0,005 g a 4 g, por kilogramo de semillas.

En otro aspecto, la presente invención provee una composición fungicida que contiene una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de fórmula (1) y un diluyente o portador adecuado para éste.

En otro aspecto adicional, la invención provee un método para combatir y controlar hongos en un locus, que consiste en tratar los hongos, o el locus de los hongos con una cantidad eficaz como fungicida de una composición que contiene un compuesto de fórmula (1).

5 Las composiciones pueden presentarse como varios tipos de formulación diferentes, incluyendo polvos para esparcir (DP por "dustable powders"), polvos solubles (SP por "soluble powders"), gránulos solubles en agua (SG por "water soluble granules"), gránulos dispersibles en agua (WG por "water dispersible granules"), polvos humectables (WP por "wetable powders"), gránulos (GR) (de
10 liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL por "soluble concentrates"), líquidos miscibles en aceite (OL por "oil miscible liquids"), líquidos de volumen ultra bajo (UL por "ultra low volume liquids"), concentrados emulsionables (EC por "emulsifiable concentrates"), concentrados dispersibles (DC por "dispersible concentrates"), emulsiones (tanto aceite en agua (EW) como agua en aceite
15 (EO)), microemulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC por "suspension concentrates"), aerosoles, formulaciones para nebulizar/fumigar, suspensiones en cápsulas (CS por "capsule suspensions") y formulaciones para tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido dependerá, en cada caso, del propósito particular que se tenga y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del
20 compuesto de fórmula (1).

Los polvos para esparcir (DP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kieselguhr, tiza, tierras de diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre,
25 cal, harinas, talco y otros portadores sólidos orgánicos e inorgánicos) y moliendo por medios mecánicos la mezcla hasta lograr un polvo fino.

Los polvos solubles (SP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, en forma
5 opcional, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de tales agentes para mejorar la dispersibilidad/solubilidad en agua. La mezcla entonces se muele hasta lograr un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

Los polvos humectables (WP) pueden prepararse mezclando un
10 compuesto de fórmula (1) con uno o más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, de preferencia, uno o más agentes dispersantes y, en forma opcional, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla entonces se muele hasta lograr un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersibles en
15 agua (WG).

Los gránulos (GR) pueden formarse granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (1) y uno o más diluyentes o portadores sólidos en polvo, o bien a partir de gránulos inertes preformados absorbiendo un compuesto de fórmula (1) (o una solución de estos, en un agente adecuado) en un material
20 granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de fuller, kieselguhr, tierras de diatomeas o choclos triturados) o adsorbiendo un compuesto de fórmula (1) (o una solución de éste, en un agente adecuado) en un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos, sulfatos o fosfatos minerales) y deshidratando si es necesario. Los agentes que se usan
25 habitualmente para facilitar la absorción o adsorción comprenden solventes (tales como solventes, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres de petróleo alifáticos y aromáticos) y agentes aglutinantes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes

de polivinilo, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o más de otros aditivos en gránulos (por ejemplo un agente emulsionante, un agente humectante o un agente dispersante).

Los concentrados dispersibles (DC) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula (1) en agua o un solvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o glicol éter. Estas soluciones pueden tener un agente tensioactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o impedir la cristalización en un tanque pulverizador).

Los concentrados emulsionables (EC) o emulsiones aceite en agua (EW) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula (1) en un solvente orgánico (que contiene en forma opcional uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de tales agentes). Entre los solventes orgánicos adecuados que se usan en los EC se incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, representados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es Marca Registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona), alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácidos grasos C_8-C_{10}) e hidrocarburos clorados. Un producto EC se puede convertir en una emulsión espontáneamente si se le añade agua, para producir una emulsión con estabilidad suficiente para permitir su aplicación pulverizada con el equipo apropiado.

La preparación de una EW consiste en obtener un compuesto de fórmula (1) en forma de líquido (si no resulta líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, generalmente por debajo de 70°C) o de solución (disolviéndolo en un solvente apropiado) y luego emulsionar el líquido o la solución resultante en agua con un contenido de uno o más SFA, bajo alto

corte, para obtener una emulsión. Entre los solventes adecuados para utilizar en las EW se incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), solventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros solventes orgánicos apropiados de baja solubilidad en agua.

Las microemulsiones (ME) pueden prepararse mezclando agua con una combinación de uno o más solventes con uno o más SFA, para obtener de manera espontánea una formulación líquida isotrópica, termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (1) está presente al principio en el agua o bien en la mezcla solvente/SFA. Entre los solventes adecuados para usar en ME se incluyen aquellos que ya se han descripto aquí para usar en los EC o en las EW. Una ME puede ser un sistema aceite en agua o agua en aceite (cuál de los sistemas está presente se determina con mediciones de la conductividad) y puede resultar adecuado para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para diluir en agua, ya sea que permanezca como una microemulsión o que forme una emulsión convencional aceite en agua.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas, insolubles, finamente divididas, de un compuesto de fórmula (1). Los SC pueden prepararse moliendo con bolas o perlas el compuesto sólido de fórmula (1) en un medio adecuado, en forma opcional con uno o más agentes dispersantes, para obtener una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que decantan las partículas. Como alternativa, se puede moler en seco un compuesto de fórmula (1) y agregarlo al agua, junto con agentes mencionados hasta aquí, para conseguir el producto final deseado.

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula (1) y un propelente adecuado (por ejemplo n-butano). También se puede disolver o dispersar un compuesto de fórmula (1) en un medio adecuado (por ejemplo agua o un líquido miscible en agua, tal como n-propanol) para obtener composiciones
5 utilizables en bombas de pulverización manuales, no presurizadas.

Los compuestos de fórmula (1) pueden mezclarse en estado deshidratado con una mezcla pirotécnica para formar una composición que sea adecuada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contiene el compuesto.

Las suspensiones en cápsulas (CS) pueden prepararse de manera similar
10 a la preparación de las formulaciones EW pero con una etapa adicional de polimerización de modo tal que se obtiene una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la que cada gotita de aceite está encapsulada en una cubierta polimérica y contiene un compuesto de fórmula (1) y, en forma opcional, un portador o diluyente para el mismo. La cubierta polimérica puede producirse por
15 una reacción de policondensación interfacial o por un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden permitir la liberación controlada del compuesto de fórmula (1) y se pueden emplear para el tratamiento de semillas. Los compuestos de fórmula (1) también pueden formularse en una matriz polimérica biodegradable para facilitar la liberación controlada y lenta del
20 compuesto.

Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición (por ejemplo mejorando la humectación, la retención o distribución sobre las superficies; la resistencia a la lluvia en las superficies tratadas; o la absorción o movilidad de un compuesto de fórmula (1)).
25 Estos aditivos pueden ser agentes tensioactivos, aditivos de pulverización a base de aceites, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como el aceite de soja y colza), y mezclas de estos con otros adyuvantes

que mejoran las propiedades biológicas (ingredientes que pueden facilitar o modificar la acción de un compuesto de fórmula (1)).

Un compuesto de fórmula (1) también puede formularse para usar en el tratamiento de semillas, por ejemplo en forma de composición en polvo, incluyendo un polvo para el tratamiento en seco de semillas (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersible en agua para el tratamiento en suspensiones (WS), o en forma de una composición líquida, incluyendo un concentrado fluible (FS), una solución (LS) o una suspensión en cápsulas (CS). La preparación de las composiciones en forma de DS, SS, WS, FS y LS, es muy similar a la de las composiciones en forma de DP, SP, WP, SC y DC, respectivamente, descritas anteriormente. Las composiciones para el tratamiento de semillas pueden incluir un agente para ayudar a que la composición se adhiera a la semilla (por ejemplo un aceite mineral o una barrera formadora de película).

Los agentes humectantes, los agentes dispersantes y los agentes emulsionantes pueden ser SFA del tipo catiónico, aniónico, anfotérico o no iónico.

Entre los SFA adecuados del tipo catiónico se incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo bromuro de cetiltrimetil amonio), imidazolinas y sales de amina.

Entre los SFA aniónicos adecuados se incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo lauril sulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo dodecilbencensulfonato de sodio, dodecilbencensulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de di-isopropil- y tri-isopropil-naftalen sulfonatos de sodio), éter sulfatos, alcohol éter sulfatos (por ejemplo laureth-3-sulfato de sodio), éter carboxilatos (por ejemplo laureth-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (obtenidos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (principalmente mono-ésteres) o pentóxido de fósforo (principalmente di-

ésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; además estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, sulfonatos de parafinas u olefinas, tauratos y lignosulfonatos.

Entre los SFA del tipo anfotérico adecuados se incluyen betaínas,
5 propionatos y glicinatos.

Entre los SFA del tipo no iónico adecuados se incluyen productos de la condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol,
10 nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de la condensación de tales ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (como óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo polietilen glicol ésteres de ácidos grasos); óxidos de amina (por ejemplo óxido de lauril dimetil amina); y
15 lecitinas.

Entre los agentes de suspensión adecuados se incluyen coloides hidrofílicos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas de dilatación (tales como bentonita o atapulgita).

Los compuestos de fórmula (1) pueden aplicarse con cualquiera de los
20 medios conocidos para aplicar compuestos fungicidas. Por ejemplo, pueden aplicarse, formulados o sin formular, a cualquier parte de la planta, incluso el follaje, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de plantarla, o a otros medios en que se estén desarrollando las plantas o en los que vayan a plantarse (tales como el suelo que rodea a las raíces, el suelo en general, agua de arrozales o sistemas
25 de cultivo hidropónico), directamente o pueden pulverizarse, espolvorearse, aplicarse por inmersión, aplicarse como formulación en crema o en pasta, aplicarse como vapor o aplicarse por distribución o incorporación de una

composición (tal como una composición granulada o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en la tierra o en un ambiente acuoso.

Los compuestos de fórmula (1) también pueden inyectarse en las plantas o rociarse sobre la vegetación empleando técnicas de pulverización electrodinámica u otros métodos de bajo volumen, o aplicarse mediante sistemas de irrigación terrestres o aéreos.

Las composiciones que se han de usar como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas) se presentan en general en forma de un concentrado que contiene una alta proporción del ingrediente activo, donde el concentrado se añade al agua antes de su uso. Con frecuencia se necesita que estos concentrados, que pueden incluir DC, SC, EC, EW, ME, SG, SP, WP, WG y CS, soporten el almacenamiento durante periodos prolongados y que, después de ese almacenamiento, puedan incorporarse al agua para formar preparaciones acuosas que permanezcan homogéneas durante un tiempo suficiente para que se las pueda aplicar con equipo de pulverización convencional. Estas preparaciones acuosas pueden contener cantidades variadas de un compuesto de fórmula (1) (por ejemplo 0,0001 a 10%, en peso) según el propósito con el que han de utilizarse.

Los compuestos de fórmula (1) pueden utilizarse como mezclas con fertilizantes (por ejemplo fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Entre los tipos de formulación adecuados se incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen de preferencia hasta 25% en peso del compuesto de fórmula (1).

Por lo tanto, la invención también provee una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (1).

Las composiciones de esta invención pueden contener otros compuestos con actividad biológica, por ejemplo micronutrientes o compuestos con actividad

fungicida similar o complementaria o que poseen actividad herbicida, insecticida, nematocida, acaricida, o reguladora del crecimiento.

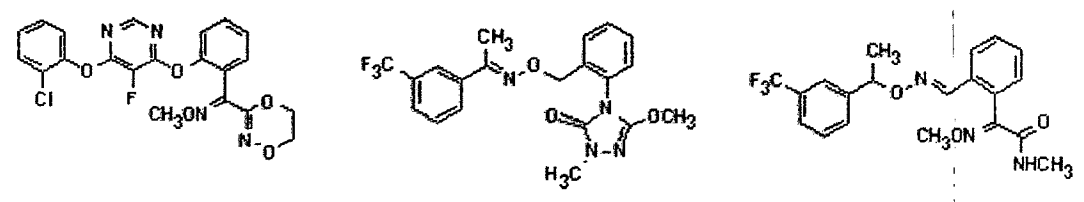
Al incluir otro fungicida, la composición resultante puede contar con un espectro más amplio de actividad o un nivel más elevado de actividad intrínseca que el compuesto de fórmula (1) por si solo. Además, el otro fungicida puede tener un efecto sinérgico sobre la actividad fungicida del compuesto de fórmula (1).

El compuesto de fórmula (1) puede ser el único ingrediente activo de la composición o puede estar combinado con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un pesticida, fungicida, sinergista, herbicida o regulador del crecimiento vegetal cuando sea conveniente. Un ingrediente activo adicional puede: proveer una composición con un espectro de actividad más amplio o de mayor persistencia en un locus; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo aumentando la velocidad del efecto o venciendo a la repelencia) del compuesto de fórmula (1); o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de la resistencia a los componentes individuales. Cuál sea el ingrediente activo adicional en particular dependerá del destino de utilización de la composición.

Ejemplos de compuestos fungicidas que se pueden incorporar a la composición de la invención son: AC 382042 (propionamida de N-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)), acibenzolar-S-metilo, alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azafenidina, azoxistrobina, benalaxil, benomilo, bentiavalicarb, biloxazol, bitertanol, blasticidina S, boscalid (nueva denominación del nicobifen), bromuconazol, bupirimato, captafol, captano, carbendazim, carbendazim clorhidrato, carboxin, carpropamid, carvona, CGA 41396, CGA 41397, quinometionato, clorobenzotiazona, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon, compuestos que contienen cobre tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre, y mezcla Bordeaux, ciamidazosulfamida,

- ciazofamida (IKF-916), ciflufenamida, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, 1,1'-dióxido de di-2-piridil disulfuro, diclofluanid, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzocuat, diflumetorim, tiofosfato de O,O-di-iso-propil-S-bencilo, dimefluazol, dimetconazol, dimetirimol, 5 dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecil dimetil amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfós, epoxiconazol, etaboxam, etirimol, (Z)-N-bencil-N([metil(metil-tioetilidenaminooxicarbonil)amino]tio)-β-alaninato de etilo, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenoxanil (AC 382042), fempiclonil, fenpropidina, 10 fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpyr, guazatina, hexaconazol, hidroxiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, 15 ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, carbamato de isopropanil butilo, isoprotiolano, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY 248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metalaxil M, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominostrobin, metrafenona, MON65500 (N-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililtiofen-3-carboxamida), miclobutanil, NTN0301, 20 neoasozin, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropil, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, orisastrobina, oxadixilo, oxasulfurón, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicuron, óxido de fenazina, ácidos de fósforo, ftalida, picoxistrobin, polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propamocarb clorhidrato, 25 propiconazol, propineb, ácido propiónico, proquinazid, protioconazol, piraclostrobina, pirazofós, pirifenox, pirimetanil, piroquilón, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifeno, quintoceno,

siltiofam (MON 65500), S-imazalil, simeconazol, sipconazol, pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnaceno, tetraconazol, tiabendazol, thifluzamida, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-
metilo, tiram, tiadinil, timibenconazol, tolclofos-metilo, tolilfluanid, triadimefon,
5 triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobin, triflumizol, triforina, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolina, XRD-563, zineb, ziram, zoxamida y los compuestos de las fórmulas:



Los compuestos de fórmula (1) pueden mezclarse con tierra, turba u otros
10 medios de enraizamiento para proteger a las plantas contra enfermedades
fúngicas de las semillas, del suelo o de las hojas.

Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos, con
propiedades físicas, químicas o biológicas sumamente distintas, de modo tal que
no se prestan fácilmente al mismo tipo de formulación convencional. En estas
15 circunstancias se pueden preparar otros tipos de formulación. Por ejemplo,
cuando un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro es un líquido
insoluble en agua, se puede igualmente dispersar cada ingrediente activo en la
misma fase acuosa continua dispersando el ingrediente activo sólido como una
suspensión (usando una preparación análoga a la de un SC) pero dispersando el
20 ingrediente activo líquido como una emulsión (usando una preparación análoga a
la de una EW). La composición resultante es una formulación en forma de
suspoemulsión (SE).

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1

Este Ejemplo ilustra la preparación de acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 1 de la Tabla 1, No. 1 de la Tabla 7) como se indica en el Esquema 1.

Paso 1: A una solución agitada de (metiltio)acetato de etilo (10,8 ml) en diclorometano (300 ml) enfriado hasta -15°C se añade gota a gota cloruro de sulfurilo (8,1 ml). La mezcla se deja calentar hasta temperatura ambiente a lo largo de dos horas y entonces se concentra bajo presión reducida para obtener éster etílico de ácido cloro-metilsulfanil-acético en crudo en forma de un líquido incoloro. El producto se utiliza en el siguiente paso sin purificación adicional. ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 5,35 (1H, s); 4,25 (2H, m); 2,30 (3H, s); 1,30 (3H, t).

Paso 2: Preparación de 3-yodo-6-hidroxiquinolina

A una mezcla agitada de 3-bromo-6-hidroxiquinolina (preparación descrita en Liebigs Ann Chem 1966, 98-106), (3,0 g), yoduro de sodio (4,0 g) y yoduro de cobre (0,25 g) en dioxano (19,5 ml) se añade N,N'-tetrametil-etan-1,2-diamina (0,24 g) en un tubo sellado bajo argón. La mezcla se agita a 120°C durante 14h y tras su enfriamiento se trata con amoníaco acuoso y a continuación ácido clorhídrico acuoso hasta alcanzar un pH 5. La extracción con acetato de etilo, el secado de la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, la filtración y la evaporación bajo presión reducida, permiten obtener el producto buscado ($(\text{M}+1)^+$ 272) en forma de un polvo de color marrón claro que se utiliza como tal en el siguiente paso.

Paso 3: Preparación de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio acetato de etilo

Se disuelve el 3-iodo-quinolin-6-ol (1,0 g) del Paso 2 en DMF deshidratada (10 ml). Se añade éster etílico de ácido 2-cloro-2-metilsulfanil-acético (740 mg) y carbonato de potasio deshidratado (1,4 g) a la mezcla a T.A. La suspensión resultante se agita a 50°C durante 3 horas. La mezcla de reacción

se vierte en salmuera y se extrae 3 veces con acetato de etilo. Las capas orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran y se evaporan. Después de la cromatografía instantánea (ciclohexano: acetato de etilo, 2:1) se obtienen 1,05 g de 2-(3-iodo-quinolin-6-iloxi)-2-metiltio acetato de etilo en forma de un sólido amarillo pálido. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 8,90 (1H, d); 8,45 (1H, d); 8,00 (1H, d); 7,50 (1H, dd); 7,10 (1H, d); 5,70 (1H, s); 4,35 (2H, m); 2,22 (3H, s); 1,35 (3H, t).

Paso 4: Preparación de ácido 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio acético

A una solución de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio acetato de etilo (1,05 g) en tetrahidrofurano (20 ml) a 0°C se añade una solución acuosa 0,5M de NaOH (6,8 ml). La mezcla de reacción se agita 4 h a temperatura ambiente. Se añade acetato de etilo y las dos fases se separan. La fase acuosa se acidifica con HCl 1M (hasta pH 2-3), luego se extrae dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de sodio, se filtran y evaporan para obtener 0,90 g de ácido 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio acético en crudo que se usa en el siguiente paso sin purificación adicional. ¹H RMN (DMSO-d₆) δ ppm: 13,5 (1H, s amp); 8,90 (1H, d); 8,70 (1H, d); 7,95 (1H, d); 7,55 (1H, dd); 7,40 (1H, d); 6,05 (1H, s); 2,15 (3H, s).

Paso 5: Acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo)

Se agita ácido 2-(3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio acético (250 mg), N-(2-metilbut-3-in-2-il) amina (67 mg), 1-hidroxi-7-azabenzotriazol (HOAT) (109 mg), tetrafluoroborato de O-(benzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronio (TBTU) (257 mg) y trietilamina (0,3 ml) en CH₃CN seco (8 ml) a temperatura ambiente hasta el día siguiente. La mezcla de reacción se desactiva con una solución de NaHCO₃ saturada y se extrae con acetato de etilo. La fase orgánica se lava con salmuera y se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se evapora. El producto en

crudo se purifica por cromatografía instantánea (ciclohexano:acetato de etilo, 3:1) para obtener 233 mg de acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo) en forma de un sólido blanco.

Compuesto 1 de la Tabla 1: ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 8,95 (1H, d); 8,45 (1H, d); 8,05 (1H, d); 7,45 (1H, dd); 7,15 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,62 (1H, s); 2,40 (1H, s); 2,20 (3H, s); 1,72 (6H, s).

Las siguientes amidas se preparan siguiendo un procedimiento similar:

acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 2 de la Tabla 1 y No. 2 de la Tabla 7),

10 acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilhex-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 3 de la Tabla 1 y No. 5 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(5-metoxi-2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 20 de la Tabla 1 y No. 3 de La Tabla 7),

15 acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(6-metoxi-2-metilhex-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 21 de la Tabla 1 y No. 4 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-etilbut-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 6 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(3-iodoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-etilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 7 de la Tabla 7).

20 EJEMPLO 2

Este Ejemplo ilustra la preparación de acetamida de 2-(3-iodo-8-metilquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 2 de la Tabla 2 y No. 9 de la Tabla 7).

Paso 1: Preparación de 3-bromo-8-metil-6-hidroxiquinolina

25 Se suspende 6-amino-3-bromo-8-metilquinolina (12 g) (preparación descrita en Journal of the American Chemical Society (1955), páginas 4175-4176) en una mezcla de agua (5 ml) y ácido fosfórico (60 ml) y se calienta en un

tubo de vidrio sellado hasta 180°C durante 3 días. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se diluye con agua y se toma hasta pH 3-4 con hidróxido de sodio acuoso (2M). El precipitado que se forma se filtra de la solución, se lava con agua fría y se absorbe hasta que se deshidrata para obtener 3-bromo-6-hidroxi-8-metilquinolina en forma de un sólido gris.

¹H RMN (DMSO-d₆) δ ppm: 8,61 (1H, d); 8,38 (1H, d); 7,15 (1H, d); 6,91 (1H, d); 2,56 (3H, s).

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1, pasos 2 a 5, utilizando la 3-bromo-8-metil-6-hidroxi-quinolina del Paso 1 del Ejemplo 2 anterior como material inicial para obtener acetamida de 2-(3-iodo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(2-metilpent-3-in-2-ilo) en forma de un sólido amarillo pálido (Compuesto 2 de la Tabla 2): ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 8,93 (1H, d); 8,41 (1H, d); 7,30 (1H, d); 6,97 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 2,75 (3H, s); 2,20 (3H, s); 1,82 (3H, s); 1,70 (3H, s); 1,68 (3H, s).

Las siguientes amidas se preparan siguiendo un procedimiento similar:

acetamida de 2-(3-iodo-8-metil-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 1 de la Tabla 2 y No. 8 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(3-iodo-8-metil-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilhex-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 3 de la Tabla 2 y No. 12 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(3-iodo-8-metil-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(5-metoxi-2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 20 de la Tabla 2 y No. 10 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(3-iodo-8-metil-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(6-metoxi-2-metilhex-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 21 de la Tabla 2 y No. 11 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(3-iodo-8-metil-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-etilbut-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 13 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(3-iodo-8-metil-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-etilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 14 de la Tabla 7).

EJEMPLO 3

Este Ejemplo ilustra la preparación de acetamida de 2-(8-cloro-3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 1 de la Tabla 4 y No. 15 de La Tabla 7).

Paso 1: Preparación de 8-cloro-3-iodo-6-hidroxiquinolina

A una mezcla agitada de 3-bromo-8-cloro-6-hidroxiquinolina (5,0 g) (preparación descrita en WO 2004/108663), yoduro de sodio (5,8 g) y yoduro de cobre (0,37 g) en dioxano (65 ml) se añade N,N"-dimetil-etan-1,2-diamina (0,34 g) en un tubo sellado bajo argón. La mezcla se agita a 120°C durante 14h y tras su enfriamiento se trata con amoníaco acuoso y a continuación ácido clorhídrico acuoso (hasta pH 5). La extracción con acetato de etilo, el secado de la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, la filtración y la evaporación bajo presión reducida proporcionan el producto buscado ((M+1)⁺ 306) que se utiliza como tal en el siguiente paso.

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1, pasos 3 a 5, empleando la 8-cloro-3-iodo-6-hidroxiquinolina del Paso 1 anterior como material inicial para obtener acetamida de 2-(8-cloro-3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo) en forma de un sólido blanco (Compuesto No. 1 de la Tabla 4): ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 9,05 (1H, d); 8,50 (1H, d); 7,61 (1H, d); 7,10 (1H, d); 6,68 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 2,40 (1H, s); 2,20 (3H, s); 1,72 (6H, s). (M+1)⁺: 475.

Las siguientes amidas se preparan siguiendo un procedimiento similar:

acetamida de 2-(8-cloro-3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 2 de la Tabla 4 y No. 16 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(8-cloro-3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(5-metoxi-2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 20 de la Tabla 2 y No. 17 de la Tabla 7).

EJEMPLO 4

5 Este Ejemplo ilustra la preparación de acetamida de 2-(8-bromo-3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 1 de la Tabla 5 y No. 18 de la Tabla 7).

Paso 1: Preparación de 8-bromo-3-iodo-6-hidroxiquinolina

Etapas 1: Con un procedimiento similar al del Paso 2 del Ejemplo 1, se trata
10 8-amino-3-bromo-6-metoxiquinolina (preparación descrita en *Journal of Pharmaceutical Sciences* (1984), 73(12), 1854-6) (6,0 g) con yoduro de sodio, yoduro de cobre y N,N'-dimetil-etan-1,2-diamina en dioxano en un tubo sellado bajo argón, a 120°C durante 14h. Después de la reacción, el producto en crudo se purifica por cromatografía instantánea (acetato de etilo:ciclohexano, 1:4) para
15 obtener 8-amino-3-iodo-6-metoxiquinolina (4,6 g) como producto puro. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 8,70 (1H, d); 8,30 (1H, d); 6,55 (1H, d); 6,35 (1H, d); 5,00 (2H, s amp); 3,85 (3H, s). (M+1)⁺: 301.

Etapas 2: Una suspensión de 8-amino-3-iodo-6-metoxiquinolina (2,0 g) en HBr (20 ml) enfriado hasta 0°C se trata con una solución de nitrito de sodio (0,48
20 g) en agua (4 ml). La suspensión espesa fría se añade entonces porción por porción a una solución púrpura de CuBr₂ (1,64 g) en 10 ml de HBr conc. calentado previamente a 60°C. Tres horas después se añade una solución acuosa de NH₄OH a la mezcla hasta alcanzar un pH 14. Después de filtrar la mezcla, el filtrado se purifica por cromatografía instantánea (CH₂Cl₂) con lo que se obtiene
25 8-bromo-3-iodo-6-metoxiquinolina (2,2 g) en forma de un sólido amarillo pálido. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 8,92 (1H, d); 8,32 (1H, d); 7,65 (1H, d); 6,82 (1H, d); 3,87 (3H, s).

Etapla 3: Se calienta una mezcla de 8-bromo-3-iodo-6-metoxiquinolona (0,92 g) y HBr conc. (11 ml) a reflujo durante 3 días hasta que no se detecta más material inicial. Después de agregar NaOH ac. 2M hasta alcanzar un pH 5, la mezcla se extrae con acetato de etilo, la fase orgánica se lava con salmuera y se
5 seca sobre Na₂SO₄ anhidro. Al evaporarse la fase orgánica se obtiene 8-bromo-3-iodo-6-hidroxiquinolona en forma de un producto en crudo que se utiliza como tal en el siguiente paso. ¹H RMN (DMSO-d₆) δ ppm: 10,50 (1H, s amp); 8,9 (1H, d); 8,73 (1H, d); 7,70 (1H, d); 7,15 (1H, d). (M+1)⁺: 350/352.

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1, pasos 3 a 5 empleando la 8-bromo-3-iodo-6-hidroxiquinolona del Paso 1, Etapa 3 anterior, como material
10 inicial para obtener acetamida de 2-(8-bromo-3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 2 de la Tabla 5 y No. 19 de la Tabla 7). ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 9,02 (1H, d); 8,48 (1H, d); 7,82 (1H, d); 7,12 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 2,20 (3H, s); 1,80 (3H, s); 1,70 (3H, s);
15 1,69 (3H, s). Pf: 161-162°C; (M+1)⁺: 533-535.

Las siguientes amidas se preparan siguiendo un procedimiento similar:

acetamida de 2-(8-bromo-3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 1 de la Tabla 5 y No. 18 de la Tabla 7),

acetamida de 2-(8-bromo-3-iodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(5-metoxi-2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 20 de la Tabla 5 y No. 20 de la
20 Tabla 7).

EJEMPLO 5

Este Ejemplo ilustra la preparación de acetamida de 2-(3,8-diiodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(5-metoxi-2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto
25 No. 20 de la Tabla 5 y No. 23 de la Tabla 7).

Paso 1: Preparación de 3,8-diiodo-6-hidroxiquinolona

Con un procedimiento similar al del Paso 2 del Ejemplo 1, se trata 3,8-dibromo-6-hidroxiquinolina (preparación descrita en WO 2004/108663) (6,0 g) con yoduro de sodio, yoduro de cobre y N,N'-dimetil-etan-1,2-diamina en dioxano en un tubo sellado bajo argón, a 120°C durante 2 días. Tras su enfriamiento, la mezcla se trata con amoníaco acuoso y a continuación ácido clorhídrico acuoso (hasta pH 5). La extracción con acetato de etilo, el secado de la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, la filtración y la evaporación bajo presión reducida proporcionan 3,8-diiodo-6-hidroxiquinolina que se usa como tal en el siguiente paso. ¹H RMN (DMSO-d₆) δ ppm: 10,40 (1H, s amp); 8,80 (1H, d); 8,60 (1H, d); 7,90 (1H, d); 7,10 (1H, d). (M+1)⁺: 398.

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1, pasos 3 a 5, empleando la 3,8-diiodo-6-hidroxiquinolina del Paso 1 anterior, como material inicial para obtener acetamida de 2-(3,8-diiodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(5-metoxi-2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 20 de la Tabla 5 y No. 23 de la Tabla 7). ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 9,00 (1H, d); 8,40 (1H, d); 8,10 (1H, d); 7,15 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 4,10 (2H, s); 3,39 (3H, s); 2,20 (3H, s); 1,72 (6H, s). (M+1)⁺: 611.

Las siguientes amidas se preparan siguiendo un procedimiento similar:

- acetamida de 2-(3,8-diiodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilbut-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 1 de la Tabla 6 y No. 21 de La Tabla 7),
- acetamida de 2-(3,8-diiodo-quinolinil-6-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilpent-3-in-2-ilo) (Compuesto No. 2 de la Tabla 5 y No. 22 de la Tabla 7).

Tabla 7

Esta tabla indica los datos característicos (datos de RMN, punto de fusión o índice de refracción) de los compuestos que han sido preparados y aparecen enumerados, en parte, en las Tablas 1 a 6.

Comp.	V	R1	R3	R4	R5	Datos
-------	---	----	----	----	----	-------

No.						
1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,95 (1H, d); 8,45 (1H, d); 8,05 (1H, d); 7,45 (1H, dd); 7,15 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,62 (1H, s); 2,40 (1H, s); 2,20 (3H, s); 1,72 (6H, s). (M+1) ⁺ : 441
2	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,95 (1H, d); 8,45 (1H, d); 8,03 (1H, d); 7,47 (1H, dd); 7,13 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 2,20 (3H, s); 1,81 (3H, s); 1,70 (3H, s); 1,69 (3H, s). (M+1) ⁺ : 455
3	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,95 (1H, d); 8,47 (1H, d); 8,02 (1H, d); 7,48 (1H, dd); 7,14 (1H, d); 6,72 (1H, s amp); 5,61 (1H, s); 4,11 (2H, s); 3,38 (3H, s); 2,20 (3H, s); 1,72 (6H, s). (M+1) ⁺ : 485
4	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,93 (1H, d); 8,48 (1H, d); 8,01 (1H, d); 7,47 (1H, dd); 7,15 (1H, d); 6,72 (1H, s amp); 5,61 (1H, s); 3,50 (2H, t); 3,35 (3H, s); 2,49 (2H, t); 2,20 (3H, s); 1,70 (3H, s); 1,69 (3H, s). (M+1) ⁺ : 499
5	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	Pf: 140-142°C; (M+1) ⁺ : 469
6	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	Pf: 154-155°C; (M+1) ⁺ : 455
7	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,95 (1H, d); 8,48 (1H, d); 8,04 (1H, d); 7,48 (1H, dd); 7,12 (1H, d); 6,60 (1H, s amp); 5,60 (1H, s, isómero A); 5,58 (1H, s, isómero B); 2,10 (3H, s); 2,2-2,1 (2H, m); 1,88-1,78 (2H, m); 1,74 (3H, s,

						isómero A); 1,73 (3H, s, isómero B); 1,56 (3H, s, isómero A); 1,53 (3H, s, isómero B); 1,1 (3H, t, isómero B); 0,97 (3H, t, isómero A). (M+1) ⁺ : 469
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,95 (1H, d); 8,40 (1H, d); 7,30 (1H, d); 6,98 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 2,75 (3H, s); 2,40 (1H, s); 2,20 (3H, s); 1,71 (6H, s). (M+1) ⁺ : 455. Pf: 160-162°C;
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,93 (1H, d); 8,41 (1H, d); 7,30 (1H, d); 6,97 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 2,75 (3H, s); 2,20 (3H, s); 1,82 (3H, s); 1,70 (3H, s); 1,68 (3H, s). (M+1) ⁺ : 469
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,95 (1H, d); 8,40 (1H, d); 7,30 (1H, d); 6,98 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 4,11 (2H, s); 3,38 (3H, s); 2,75 (3H, s); 2,20 (3H, s); 1,72 (6H, s). (M+1) ⁺ : 499. Pf: 160-162°C;
11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ O CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,92 (1H, d); 8,40 (1H, d); 7,30 (1H, d); 6,97 (1H, d); 6,72 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 3,48 (2H, t); 3,35 (3H, s); 2,48 (2H, t); 2,20 (3H, s); 1,70 (3H, s); 1,69 (3H, s). (M+1) ⁺ : 513
12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,92 (1H, d); 8,40 (1H, d); 7,30 (1H, d); 6,98 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 2,75 (3H, s); 2,20 (3H, s); 2,18 (2H, c); 1,70 (3H, s); 1,69 (3H, s); 1,12 (3H, t). (M+1) ⁺ : 483 513
13	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	Pf: 127-128°C; (M+1) ⁺ :

						469
14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Pf. 96-97°C; (M+1) ⁺ : 483
15	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Pf. 167-169°C; (M+1) ⁺ : 475
16	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Pf. 150-151°C; (M+1) ⁺ : 489
17	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,04 (1H, d); 8,50 (1H, d); 7,62 (1H, d); 7,10 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 4,12 (2H, s); 3,38 (3H, s); 2,20 (3H, s); 1,73 (6H, s). (M+1) ⁺ : 519
18	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Pf. 112-114°C
19	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,02 (1H, d); 8,48 (1H, d); 7,82 (1H, d); 7,12 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 2,20 (3H, s); 1,80 (3H, s); 1,70 (3H, s); 1,69 (3H, s). Pf. 161-162°C; (M+1) ⁺ : 533-535
20	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	Pf. 161-162°C; (M+1) ⁺ : 563-565
21	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Pf. 144-145,5°C; (M+1) ⁺ : 567
22	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Pf. 68-70°C; (M+1) ⁺ : 581
23	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,00 (1H, d); 8,40 (1H, d); 8,10 (1H, d); 7,15 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 4,10 (2H, s); 3,39 (3H, s); 2,20 (3H, s); 1,72 (6H, s). (M+1) ⁺ : 611
24	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,98 (1H, d); 8,40 (1H, d); 8,10 (1H, d); 7,16 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 3,49 (2H, t); 3,36 (3H, s); 2,48 (2H, t); 2,20 (3H, s); 1,70 (3H, s); 1,69 (3H, s). (M+1) ⁺ : 625
25	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,00 (1H, d); 8,40 (1H, d); 8,10 (1H, d); 7,15 (1H, d); 6,72 (1H, s amp); 5,62 (1H, s); 2,20 (3H, s); 2,18

						(2H, c); 1,70 (3H, s); 1,68 (3H, s); 1,11 (3H, t). (M+1) ⁺ : 595
26	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CH ₃	Pf. 138-139°C; (M+1) ⁺ : 625
27	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CHC H ₂	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,00 (1H, d); 8,40 (1H, d); 8,10 (1H, d); 7,18 (1H, d); 6,70 (1H, s amp); 5,98-5,88 (1H, m); 5,60 (1H, s); 5,32 (1H, dd); 5,22 (1H, dd); 4,20 (2H, s); 4,05 (2H, dt); 2,20 (3H, s); 1,73 (6H, s). (M+1) ⁺ : 637
28	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,03 (1H, d); 8,47 (1H, d); 7,61 (1H, d); 7,08 (1H, d); 6,62 (1H, s amp); 5,57 (1H, s); 2,19 (3H, s); 2,24-2,11 (2H, m); 1,69 (3H, s); 1,68 (3H, s); 1,11 (3H, t). (M+1) ⁺ : 503
29	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,02 (1H, d); 8,47 (1H, d); 7,60 (1H, d); 7,07 (1H, d); 6,65 (1H, s amp); 5,58 (1H, s); 4,14 (2H, s); 3,60-3,48 (2H, m); 2,18 (3H, s); 1,71 (6H, s); 1,21 (3H, t). (M+1) ⁺ : 533
30	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CCH	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,03 (1H, d); 8,49 (1H, d); 7,61 (1H, d); 7,07 (1H, d); 6,63 (1H, s amp); 5,59 (1H, s); 4,29-4,19 (4H, m); 2,43 (1H, t); 2,19 (3H, s); 1,71 (6H, s). (M+1) ⁺ : 543
31	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CHC H ₂	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 9,03 (1H, d); 8,47 (1H, d); 7,61 (1H, d); 7,08 (1H, d); 6,65 (1H, s amp); 5,94-5,84 (1H, m); 5,58 (1H, s); 5,30 (1H, m); 5,21 (1H, m); 4,16 (2H, s); 4,05-4,04 (2H, m); 2,18 (3H, s); 1,71 (6H, s). (M+1) ⁺ : 545

32	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CCH	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,91 (1H, d); 8,44 (1H, d); 8,00 (1H, dd); 7,43 (1H, dd); 7,13 (1H, d); 6,71 (1H, s amp); 5,61 (1H, s); 4,26 (2H, s); 4,23 (2H, d); 2,43 (1H, t); 2,18 (3H, s); 1,70 (6H, s). (M+1) ⁺ : 509
33	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CHC H ₂	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,91 (1H, d); 8,43 (1H, d); 7,99 (1H, dd); 7,42 (1H, dd); 7,13 (1H, d); 6,72 (1H, s amp); 5,92-5,82 (1H, m); 5,60 (1H, s); 5,28 (1H, m); 5,18 (1H, m); 4,14 (2H, s), 4,03-4,02 (2H, m); 2,17 (3H, s); 1,70 (6H, s). (M+1) ⁺ : 511
34	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ O CH ₂ CH ₃	¹ H RMN (CDCl ₃) δ ppm: 8,92 (1H, d); 8,45 (1H, d); 8,01 (1H, dd); 7,44 (1H, dd); 7,13 (1H, d); 6,72 (1H, s amp); 5,60 (1H, s); 4,14 (2H, s); 3,60-3,50 (2H, m); 2,18 (3H, s); 1,71 (6H, s); 1,20 (3H, t). (M+1) ⁺ : 499

EJEMPLO 6

Este Ejemplo ilustra las propiedades fungicidas de los compuestos de fórmula (1).

5 Los compuestos se evalúan en un ensayo con discos foliares, siguiendo los métodos que se describen a continuación. Los compuestos de ensayo se disuelven en DMSO y se diluyen en agua hasta 200 ppm. En el caso del ensayo con *Pythium ultimum*, se disuelven en DMSO y se diluyen en agua hasta 20 ppm.

10 *Erysiphe graminis f.sp. tritici* (trigo mildiú polvoriento del trigo): Se colocan segmentos de hojas de trigo sobre agar en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejar secar

completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se evalúa el grado de actividad fungicida preventiva del compuesto, cuatro días después de la inoculación.

5 *Puccinia recondita f.sp. tritici* (roya colorada del trigo): Se colocan segmentos de hojas de trigo sobre agar en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejar secar completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se
10 evalúa el grado de actividad fungicida preventiva del compuesto, nueve días después de la inoculación.

Septoria nodorum (mancha de la gluma del trigo): Se colocan segmentos de hojas de trigo sobre agar en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejar secar completamente,
15 durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se evalúa el grado de actividad fungicida preventiva del compuesto, cuatro días después de la inoculación.

Pyrenophora teres (mancha en red de la cebada): Se colocan segmentos
20 de hojas de cebada sobre agar en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejar secar completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se evalúa el grado de actividad fungicida preventiva del compuesto, cuatro días después de la
25 inoculación.

Pyricularia oryzae (quemado del arroz): Se colocan segmentos de hojas de arroz sobre agar en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del

compuesto de ensayo. Después de dejar secar completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se evalúa el grado de actividad fungicida preventiva del compuesto, cuatro días después de la inoculación.

- 5 *Botrytis cinerea* (moho gris): Se colocan discos de hojas de poroto sobre agar en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejar secar completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se evalúa el grado de actividad fungicida
- 10 preventiva del compuesto, cuatro días después de la inoculación.

- Phytophthora infestans* (tizón tardío de la papa en el tomate): Se colocan discos de hojas de tomate sobre agar acuoso en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejar secar completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con
- 15 una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se evalúa el grado de actividad fungicida preventiva del compuesto, cuatro días después de la inoculación.

- Plasmopara viticola* (mildió velloso de la vid): Se colocan discos de hojas de vid sobre agar en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del
- 20 compuesto de ensayo. Después de dejar secar completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se evalúa el grado de actividad fungicida preventiva del compuesto, siete días después de la inoculación.

- Pythium ultimum* ("Damping off"): Se mezclan fragmentos de micelios del
- 25 hongo, preparados de un cultivo líquido fresco, en caldo de dextrosa y papa. Una solución del compuesto de ensayo en sulfóxido de dimetilo se diluye con agua hasta 20 ppm, luego se coloca en una placa para microtítulos de 96 pocillos y se

agrega el caldo nutriente con las esporas del hongo. La placa de ensayo se incubaba a 24°C y se determina la inhibición del crecimiento por fotometría a las 48 horas.

5 Con los siguientes compuestos (primero el número de compuesto, y a continuación el número de tabla entre paréntesis) se obtiene por lo menos un 60% de control de las siguientes infecciones fúngicas a 200 ppm:

Plasmopara viticola, compuestos 1(4), 2(4), 20(4), 1(6), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 1(2), 2(2), 3(2), 21(2), 20(2), 6(7), 7(7), 13(7), 14(7), 28(7), 29(7), 30(7), 31(7), 32(7), 33(7), 34(7).

10 *Phytophthora infestans*, compuestos 1(5), 2(5), 20(5), 1(4), 2(4), 20(4), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 1(2), 2(2), 3(2), 21(2), 20(2), 6(7), 7(7), 13(7), 14(7), 28(7), 29(7), 30(7), 31(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Erysiphe graminis f.sp. tritici, compuestos 1(5), 2(5), 20(5), 1(4), 1(6), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 6(7), 7(7), 13(7), 1(2), 2(2), 20(2), 28(7), 29(7), 30(7), 15 31(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Pyricularia oryzae, compuestos 1(5), 1(4), 1(2), 21(2), 13(7), 6(7), 1(1), 2(1), 20(1).

Botrytis cinerea, compuestos 20(5), 3(2), 2(1), 7(7).

Pyrenophora teres, compuestos 1(5), 1(2).

20 *Puccinia recondita f.sp. tritici*, compuestos 1(5), 1(4), 20(4), 1(6), 2(6), 1(2), 2(2), 3(2), 1(1), 3(1), 13(7), 6(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Septoria nodorum, compuestos 1(5), 2(5), 20(5), 1(4), 2(4), 20(4), 1(6), 2(6), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 1(2), 2(2), 3(2), 21(2), 20(2), 6(7), 7(7), 13(7), 14(7), 28(7), 29(7), 30(7), 31(7), 32(7), 33(7), 34(7).

25 Con los siguientes compuestos (primero el número de compuesto, y a continuación el número de tabla entre paréntesis) se obtiene por lo menos un 60% de control de las siguientes infecciones fúngicas a 20 ppm:

Pythium ultimum, compuestos 1(5), 2(5), 20(5), 1(4), 1(6), 2(6), 20(6), 1(1), 2(1), 3(1), 21(1), 20(1), 1(2), 3(2), 21(2), 6(7), 7(7), 13(7), 32(7), 33(7), 34(7).

Comparación entre la actividad fungicida del compuesto No. 19 de la Tabla 7 según la presente invención con el compuesto más estrechamente relacionado desde el punto de vista estructural que se conoce hasta ahora en la técnica (compuesto No. 2 de la Tabla 25 descrito en la Tabla 142 de la página 108 del documento WO 2004/108663 A1).

Compuesto No. 19 (Tabla 7) según la presente invención	Compuesto 2 (Tabla 23) según WO 2004/108663 A1

Tabla 8: Actividad contra *Septoria nodorum*

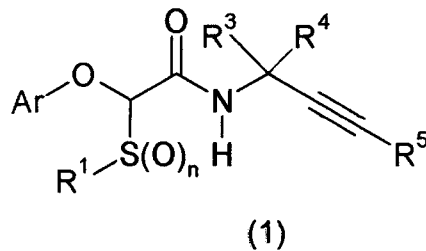
Descripción del ensayo: Se colocan segmentos de hojas de trigo sobre agar en una placa de 24 pocillos y se pulverizan con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejar secar completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Se permite la debida incubación y se evalúa el grado de actividad fungicida preventiva del compuesto, cuatro días después de la inoculación.

Concentración (ppm)	Eficacia (%) del Compuesto No. 19 (Tabla 7) según la presente invención	Eficacia (%) del Compuesto No. 2 (Tabla 23) según WO 2004/108663
200	100	0
60	80	0

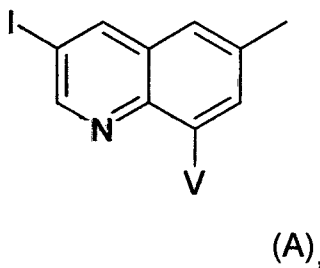
La Tabla 8 muestra que el Compuesto No. 19 de la Tabla 7 de acuerdo con la presente invención cuenta con una actividad fungicida contra *Septoria nodorum* sustancialmente superior a la del compuesto conocido hasta ahora en el arte (Compuesto No. 2 de la Tabla 23 descrito en la página 108 del documento WO 2004/108663 A1). Con ambas tasas de aplicación, el compuesto de acuerdo con la presente invención es muy superior al compuesto conocido en el arte. Este efecto mejorado resultó inesperado en vista de la similitud estructural de estos compuestos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula general (1):



5 donde Ar es un grupo de la fórmula (A):



donde

V es H, halógeno o metilo,

10 R¹ es metilo o etilo,

R³ y R⁴ son, de manera independiente, H, alquiloC₁₋₃, alqueniloC₂₋₃ o alquiniloC₂₋₃, o

R³ y R⁴ se unen al átomo de carbono al cual están ligados para formar un anillo carbocíclico de 4 o 5 miembros que contiene en forma opcional un átomo de O, S o N y está sustituido en forma opcional con halógeno o alquiloC₁₋₄,

15

R⁵ es H, alquiloC₁₋₄ o cicloalquiloC₃₋₆ o cicloalcoxiC₃₋₆ o alqueniloC₂₋₄, en el que el grupo alquilo o cicloalquilo o cicloalcoxi o alquenilo está sustituido en forma opcional con halógeno, hidroxilo, alcoxiC₁₋₆, alcoxiC₁₋₄-alcoxiC₁₋₄, ciano, alqueniloxiC₃₋₅ o alquiniloxiC₃₋₅, y

20 n es 0, 1 o 2.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde V es H, cloro, bromo o metilo.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, donde V es H.

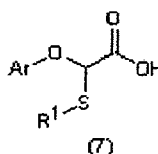
4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^3 y R^4 son, de manera independiente, H o alquilo C_{1-3} o R^3 y R^4 se unen al átomo de carbono al cual están ligados para formar un anillo carbocíclico de 4 o 5 miembros.

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^5 es H, alquilo C_{1-4} , cicloalquilo C_{3-6} , alcoxi C_{1-6} -alquilo C_{1-4} , alqueniloxi C_{3-6} -alquilo C_{1-4} , alquiniloxi C_{3-6} -alquilo C_{1-4} , hidroxialquilo C_{1-4} o haloalquilo C_{1-4} .

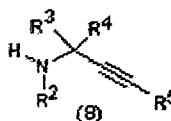
6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde V es H, cloro, bromo o metilo, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son, de manera independiente, alquilo C_{1-3} y R^5 es H, alquilo C_{1-4} o alquilo C_{1-4} sustituido con hidroxilo, alcoxi C_{1-6} , alqueniloxi C_{3-4} o alquiniloxi C_{3-4} .

7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, donde V es H, cloro, bromo o metilo, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y R^5 es CH_2OH , CH_2OMe , CH_2OEt , $CH_2OCH_2CHCH_2$, CH_2OCH_2CCH , $(CH_2)_2OMe$.

8. Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, donde n es 0, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula

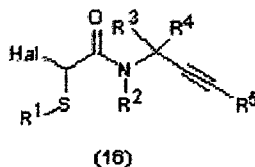


donde Ar y R^1 son como se definen en la reivindicación 1, con un compuesto de la fórmula



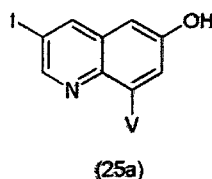
donde R^2 es hidrógeno y R^3 , R^4 y R^5 son como se definen en la reivindicación 1.

9. Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, donde n es 0, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (16)



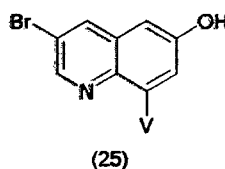
5 donde R^1 , R^3 a R^5 son como se definen en la reivindicación 1, R^2 es hidrógeno y Hal es halógeno, con un compuesto $ArOH$, donde Ar es como se define en la reivindicación 1.

10. Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (25a)



10

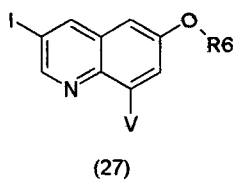
donde V es como se define en la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (25)



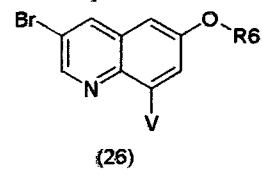
15

con una cantidad catalítica de una sal de cobre en presencia de un yoduro de metal y un ligando de N,N-dialquiletilendiamina.

11. Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (27)

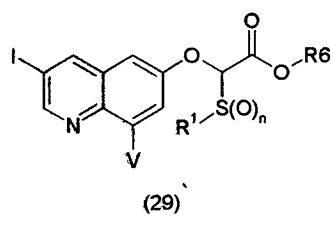


donde V es como se define en la reivindicación 1 y R⁶ es un grupo alquilo, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (26)

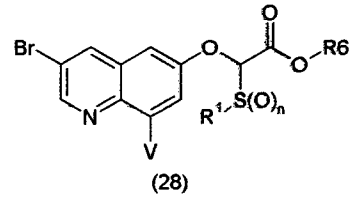


con una cantidad catalítica de una sal de cobre en presencia de un yoduro de metal y un ligando de N,N-dialquiletilendiamina.

12. Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (29)

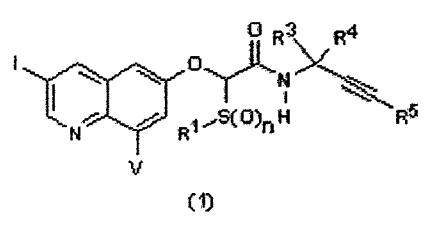


donde V, n y R¹ son como se definen en la reivindicación 1 y R⁶ es un grupo alquilo, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (28)

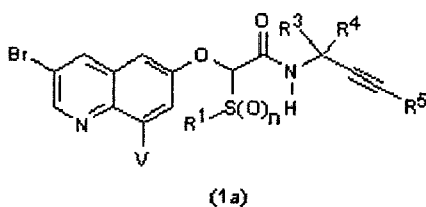


con una cantidad catalítica de una sal de cobre en presencia de un yoduro de metal y un ligando de N,N-dialquiletilendiamina.

13. Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1



donde V, n, R¹ y R³ a R⁵ son como se definen en la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (1a)



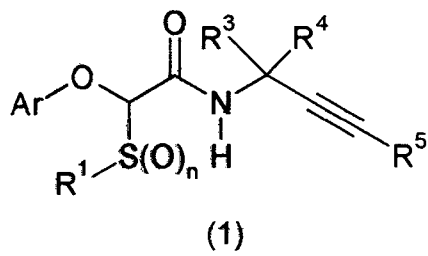
con una cantidad catalítica de una sal de cobre en presencia de un yoduro de metal y un ligando de N,N-dialquiletilendiamina.

14. Una composición fungicida que comprende una cantidad eficaz como
5 fungicida de un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 y un diluyente o portador adecuado.

15. Un método para combatir o controlar hongos fitopatogénicos, que
comprende aplicar una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de
fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o una composición de acuerdo con
10 la reivindicación 14 a una planta, a la semilla de una planta, al locus de la planta o de la semilla o a la tierra o cualquier otro medio de crecimiento vegetal.

RESUMEN

Compuestos fungicidas de la fórmula general



5

donde los sustituyentes son como se define en la reivindicación 1.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

SUPERINTENDENCIA PATENTE DE INVENCION ☐ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s) **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**

(72) Inventor(es) **LAURA QUARANTA, HANS-GEORG BRUNNER, RENAUD BEAUDEGNIES, FREDRIK CEDERBAUM, FIONA MURPHY KESSABI**

(74) Apoderado: **DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		0717260.4		05/09/2007		GB

(85) Fecha inicio fase nacional:	(87) Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha: 23/04/2009
Fecha de presentación de la solicitud: 03/09/2008	N° publicación: WO 2009/049716 A2
No. de solicitud PCT/EP2008/007196	

(8) Título: **NUEVOS FUNGICIDAS**

CASTELLANOS & CO.
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. - COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E.

S.

D.

Ref.: **PODER** conferido por la sociedad **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, el poder que me confirió la sociedad **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**, con domicilio en **Schwarzwaldalle 215, CH-4058 Basilea, SUIZA**, debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. **8117** el día **1° de Abril de 2004**, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: **"NUEVOS FUNGICIDAS"**.

Del Señor Jefe,

Acepto


Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: **7560770**


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Usaquén
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: **7560770**

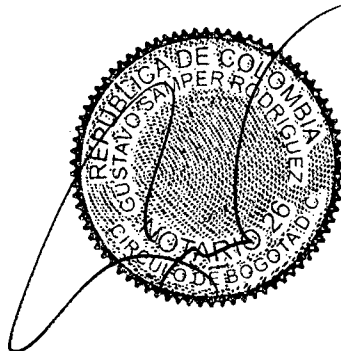
Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1909

El anterior memorial fué presentado personalmente por
Ximena Castellanos Abondano
quien se identificó con la C. de C. No. 39773330
de Usaquén
Tarjeta Profesional No. 58236 CD
Bogotá, D.C. 4 MAR 2010

El Notario Veintiseis

Gustavo Samper Rodríguez

[Handwritten signature]

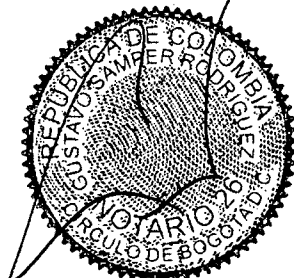


El anterior memorial fué presentado personalmente por
Margarita Castellanos Abondano
quien se identificó con la C. de C. No. 39779602
de Usaquén
Tarjeta Profesional No. 20819 CD
Bogotá, D.C. 4 MAR 2010

El Notario Veintiseis

Gustavo Samper Rodríguez

[Handwritten signature]



PODER

El (los) Gregory W. Warren
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso -administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fábrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Para la obtención de registros sanitarios; c) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan, pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 24 de Marzo de 2004

en Research Triangle Park, Carolina
del Norte 27709
por Gregory W. Warren

(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned Gregory W. Warren
Syngenta Participations AG

hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS A.** attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogota- Colombia, to prosecute

and to obtain the protection of my (our) Industrial Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

a) Obtention of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) For the obtention of Sanitary registrations; c) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us; and that in all the above matters they may substitute this power of attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of court.

Given and signed this 24th March 2004

in Research Triangle Park, North Carolina 27709

by Gregory W. Warren

Gregory W. Warren

(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization required)

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail acastellanos@att.net.co

Como Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

- 4 MAR 2010

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 24 de Marzo del año 2004
compareció(eron) personalmente Gregory W. Warren
a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en
representación de la Sociedad (Compañía denominada
Certifico: Syngenta Participations AG
a) Que es una sociedad/Compañía legalmente
constituida y existente de acuerdo con las leyes de
b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Basel, Suiza
c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el
presente poder están comprendidos dentro del objeto
social de la mencionada Sociedad /Compañía.
d) Que el Sr. Gregory W. Warren
esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior
esta probado por medio de los siguientes documentos, que
certifico he visto*

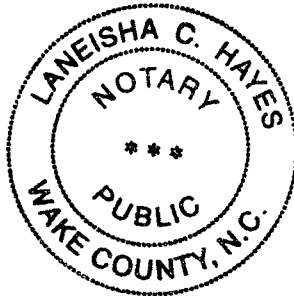
(Ciudad) REsearch Triangle Park

(Estado) Carolina del Norte 27709

Hoy del 24 de Marzo de 2004

(Notario Público) LANEISHA C. HAYES

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.



ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: alvaro@castellanosm.com

NOTARIAL (Corporation)

On this 24th day of March of 2004 personally appeared
Gregory W. Warren whom I know to be the
person(s) who signed this document as representative(s)
of the Corporation /Company named Syngenta
Participations AG

I certify:

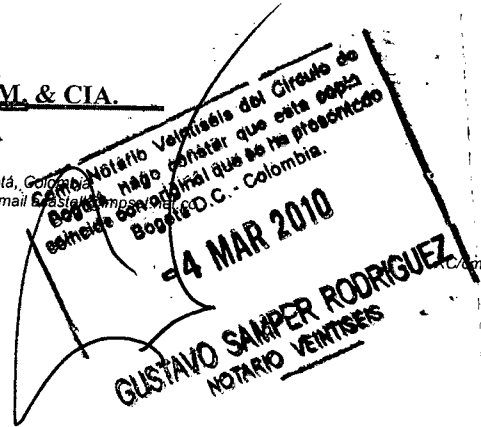
- a) That Syngenta Participations AG is a corporation
(Company legally constituted and in existence in
accordance with the laws of Basel, Switzerland
- b) That the domicile of said Corporation/Company is
Basel, Switzerland
- c) That the purpose or purposes for which the present
Power of Attorney is granted are comprised within the
object set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.
- d) That Mr. Gregory W. Warren
is (are) authorized to grant the present Power of Attorney.
The aforementioned was duly proven through the following
documents and I duly certify having seen them*: on the
24th day of March, 2004 in Research Triangle Park, North
Carolina 27709.

(City) Research Triangle Park

(State) North Carolina, 27709

this 24th day of March of the year 2004

(Notary Public) *Laneisha C. Hayes*
*Documents must be identified with date and origin
*3/24/04 - Research Triangle
Park, North Carolina
27709 -
Syngenta Biotech, Inc.*





Wake County Register of Deeds
Post Office Box 1897
Raleigh, North Carolina 27602-1897

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

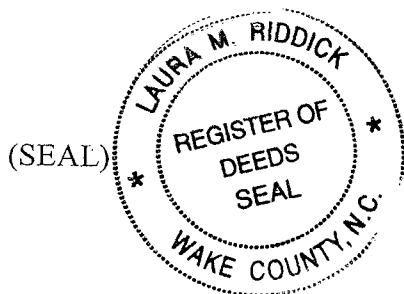
STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

**CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT
NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY
AT TIME OF SIGNATURE**

I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT Laneisha C. Hayes WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL FAITH AND CREDIT IS DUE TO HIS OFFICIAL ACTS; AND, FURTHER, THAT HIS SIGNATURE THERETO IS IN HIS OWN PROPER HANDWRITING.

IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 30TH DAY OF MARCH, 2004.



Laura M. Riddick
REGISTER OF DEEDS

Carla...
DEPUTY / ASSISTANT



APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**2. This Public Document
has been signed by CARLA N. BROWN3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA**CERTIFIED**

5. at Raleigh, North Carolina

6. the 1ST DAY OF APRIL, 2004

7. by Deputy Secretary of State, State of North Carolina

8. No. 8117

9. Seal/Stamp:

10. Signature



Como Notario Venticinco del Circulo de
Bogota, hago constar que esta copia
es una copia con original que se ha presentado
Bogota D.C. - Colombia.

-4 MAR 2010

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VENTISEIS

-----TRADUCCION OFICIAL No. -040417-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación
lleva el sello de la Traductora e Intérprete oficial, Res. 2755/68 y
01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente.-----

------(Anexos a un poder otorgado por Syngenta

Participations AG)

(fdo) ilegible

3/24/04 Research Triangle Park, NC 27709

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE

CONDADO DE WAKE

Yo, Laura M.Riddick, Registrador de Escrituras del condado y estado
antes mencionados, certifico por medio del presente que Laneisha C.
Hayes, al momento de firmar este documento era un Notario Público
debidamente comisionado y habilitado en y para el Condado de Wake,
Estado de Carolina del Norte, y como tal debe dares plena fe y crédito a
sus actos oficiales, y además, que su firma en el mismo es de su propia
letra.

En testimonio de lo cual, he impuesto aquí mi firma y sello de oficio,
hoy día 30 de Marzo de 2004.

Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras

Por (fdo) ilegible

Como Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.
- 4 MAR 2010
GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

DORA BUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 2755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

Delegado

APOSTILLA

(Convención de La Haya de octubre 5, 1961)

1. País: Estados Unidos de América
 2. Este documento público ha sido firmado por CARLA N. BROWN
 3. actuando en su carácter de Delegado del Registrador de Escrituras
 4. lleva el sello de Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras
- Condado de Wake, Carolina del Norte

CERTIFICADO

5. En Raleigh, Carolina del Norte
6. el día 1 de Abril de 2004
7. por el Secretario de Estado Delegado, Estado de Carolina del Norte
8. No. 8117
9. Sello: (sello en oblea ocre)

10. Firma

(fdo) Rodney S. Maddox

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, Abril 15, 2004

DORA DUQUE DE BERNIA
TRADUCTORA E INTERPRETE
RES. 02755/68 Y 02155/68
Bogotá D.C. - Colombia

4 MAR 2010
GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VENTISER

RECEIVED
RELACION

210902

Dora Duque
CIVIL
BOGOTÁ
BOGOTÁ D.C. - Colombia

Como Notario Veniente del Circolo de
Bogotá, hago constar que este copia
concluye con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

4 MAR 2010

FRANCISCO RODRIGUEZ
NOTARIO

RECEIVED
RELACION

210902

BOGOTÁ
BOGOTÁ D.C. - Colombia

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-025576- -00000-0000

ES

Fecha: 2010-03-04 14:12:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art. 33 Decisión 486/00

☐
☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita una patente

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Descripción de la invención

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art. 33 Decisión 486/00
Circular Única

☒
☒
☒
☐
☒

Indicación que se solicita una PCT

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☒

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita diseño industrial

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Representación gráfica de un esquema de trazado

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐



Bogotá,
2020

Doctor(a)
MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
Apoderado(a) y/o Representante de
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

REFERENCIA	Radicación No.	10 25576
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/007196
	Fecha inicio fase nacional	05/04/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

NO 04811

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular única 5.2.9)

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

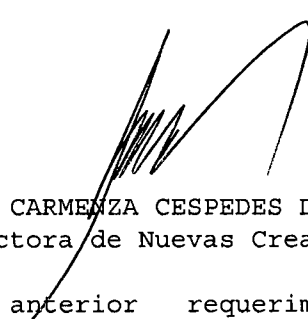
Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Radicación No.: 10 25576


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha _____
adpall 09 ABR. 2010