



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

República de Colombia
Oficina de Registro Industrial y Comercial

PCT



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

10-26462

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: DERIVADOS DE 2-ALQUILTIO-2-QUINOLINILOXI-
ACETAMIDA COMO FUNGICIDAS

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

71. SOLICITANTE: SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

DOMICILIO: Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basilea -
SUIZA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C.,

05 MAR. 2010

RV

05-04-2010



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-026462- -00000-0000

Fecha: 2010-03-05 16:03:07
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eva: 378 FASENACIONALI
Folios: 105

FORMULARIO 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 ☐

Número: Cual: _____

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 756 0770 Fax: 755 0158

E-mail: info@castellanosyc.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número: 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

VER ANEXO # 1

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/007195

Fecha: 03/09/2008

Publicación Internacional No. WO 2009/030469 A1

Fecha: 12/03/2009

⑥

Título (54)

DERIVADOS DE 2-ALQUILTIO-2-QUINOLINILOXI-ACETAMIDA COMO FUNGICIDAS

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

0717258,8

⑨

Comprobante de pago No.

10-17,553

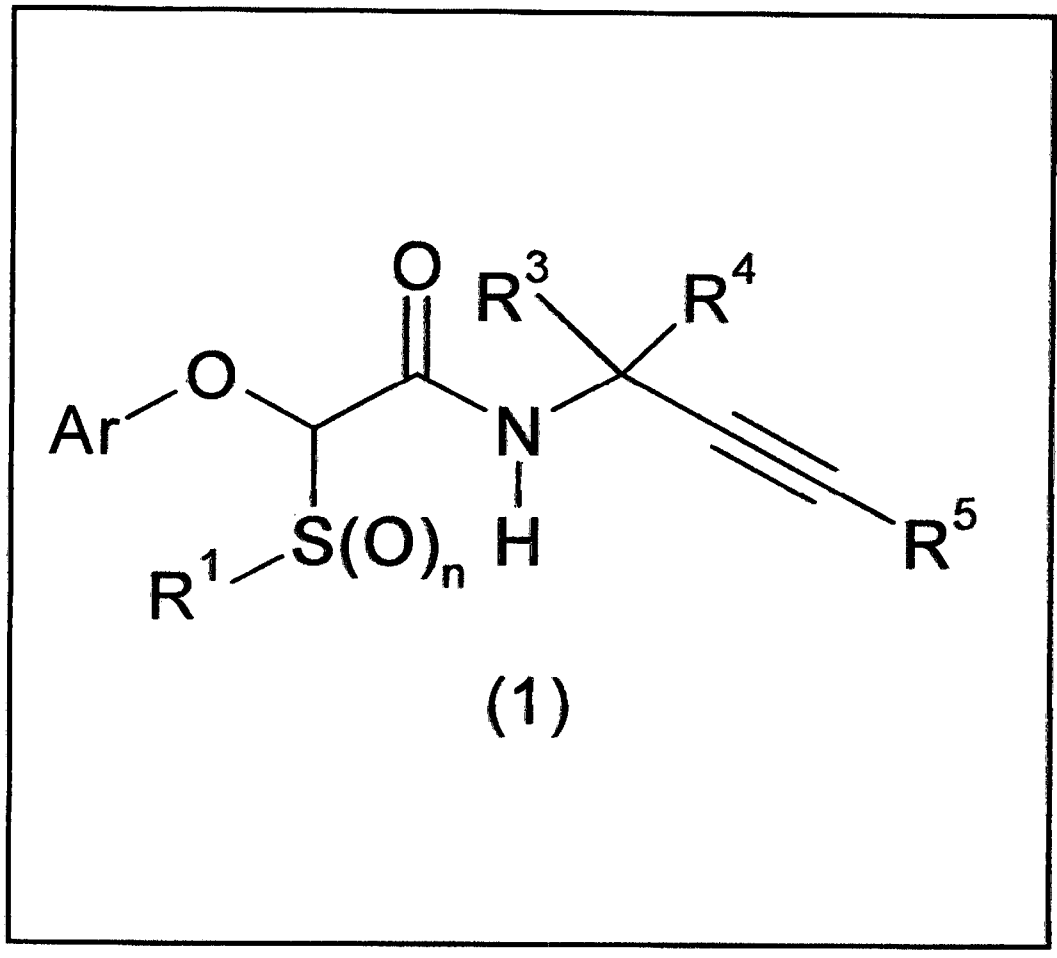
Fecha: Marzo 5 de 2010

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*
C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

05 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

4

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 **1º 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: **"DERIVADOS DE 2-ALQUILTIO-2-QUINOLINILOXI-ACETAMIDA COMO FUNGICIDAS"**.

Del Señor Jefe,

Acepto

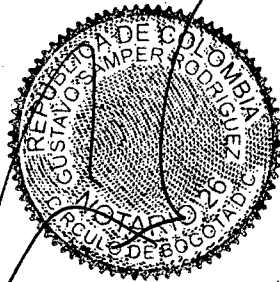

Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: 7560770


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/P1913

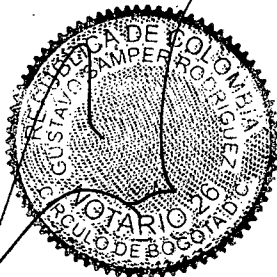
El anterior memorial fue presentado personalmente por
Ximena Castellano Abondano
quien se identificó con la C. de C. No. 39773330
de Ugma
Tarjeta Profesional No. 58736 CST
Bogotá, D.C. 4 MAR 2010
El Notario Veintiseis
Gustavo Samper Rodríguez

Ximena Castellano



El anterior memorial fue presentado personalmente por
Margarita Castellano Abondano
quien se identificó con la C. de C. No. 39722612
de Ugma
Tarjeta Profesional No. 20819 CST
Bogotá, D.C. 4 MAR 2010
El Notario Veintiseis
Gustavo Samper Rodríguez

Margarita Castellano



COLOMBIA

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, Bogotá- 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 6039 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail acastell@irnpasat.net.co

Como Notario Veintiseis del Circulo de Bogotá, hago constar que esta copia coincide con original que se ha presentado Bogotá D.C. Colombia.
-3 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*

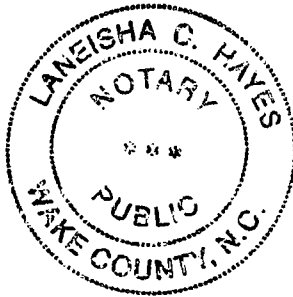
(Ciudad) REsearch Triangle Park

(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 / 30 / 30 - Fax: (571) 310 07 03 - e-mail: accastell@impsat.net.co

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.*

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

3 MAR 2010

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS C/cm



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

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

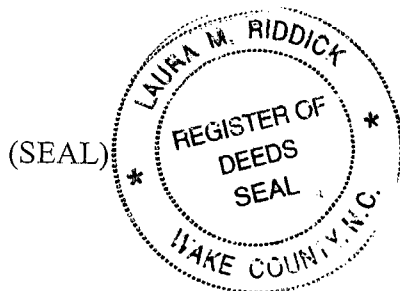
STATE OF NORTH CAROLINA

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 HEREBY SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 30TH DAY OF MARCH, 2004.



Laura M. Riddick

REGISTER OF DEEDS

Carol Dyer

DEPUTY / ASSISTANT

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

- 3 MAR 2010

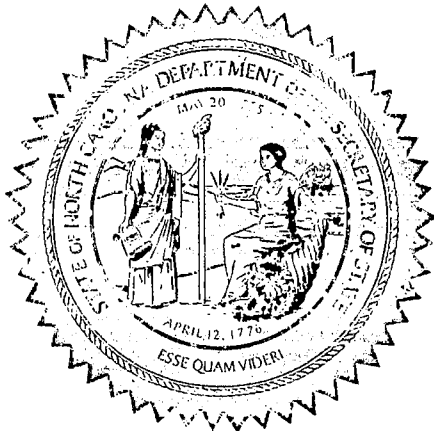
GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

APOSTILLE
(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by CARLA N. BROWN
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS
4. 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



Carla N. Brown

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

-3 MAR 2010

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

-----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

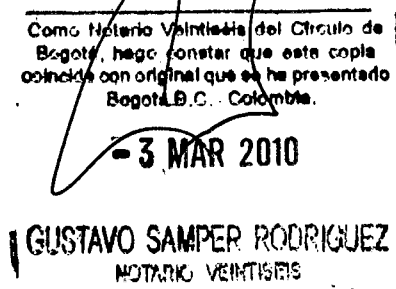
CONDADO DE WAKE

Yo, Laura M. Piddick, 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 dars 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. Piddick, Registrador de Escrituras

Por (fdo) ilegible



DORA RUQUE 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

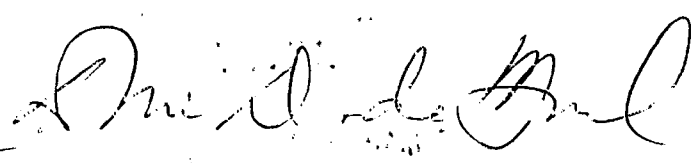
5. En Raleigh, Carolina del Norte
6. el día 1 de Abril de 2004
7. por el Secretario de Estado Delegado, Estado de Carolina del Norte
8. No. 8117
9. Sello: (sello en oblea ocre)

10. Firma

(fdo) Rodney S. Maddox

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

Bogotá, Abril 15, 2004



DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 02755/03 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

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

- 3 MAR 2010

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

MINISTERIO DE JUSTICIA
SECRETARÍA DE JUSTICIA
BOGOTÁ, D.C. - COLOMBIA
2010 MAR 2 42
ALFONSO

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

MINISTERIO DE JUSTICIA
SECRETARÍA DE JUSTICIA
BOGOTÁ, D.C. - COLOMBIA
2010 MAR 2 42
Dora Duque
TUNAJA, D.C. - COLOMBIA
BOGOTÁ, D.C. - COLOMBIA
LAS FUNCIONES DE LA NOTARÍA

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

3 MAR 2010

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 March 2009 (12.03.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/030469 A1

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

(21) International Application Number:
PCT/EP2008/067195

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

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0717255.8 5 September 2007 (05.09.2007) GB

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BEAUDEGNIES, Renaud [BE/CH]; Syngenta Corp Protection Munchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). MURPHY, Kessabi, Fiona [IE/CH]; Syngenta Crop Protection Munchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). QUARANTA, Laura [IT/CH]; Syngenta Corp Protection Munchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). BRUNNER, Hans-Georg [CH/CH]; Wannenstrasse 14, CH-4415 Lausen (CH). CEDERBAUM, Fredrik [SE/CH]; Syngenta Crop Protection Munchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH).

(74) Common Representative: SYGENTA PARTICIPATIONS AG; Intellectual Property, P.O. Box, CH-1002 Basel (CH).

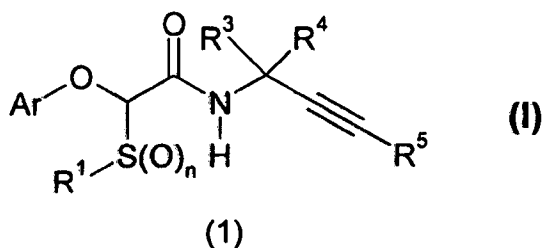
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LP, LS, LT, LU, LV, 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:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(54) Title: FUNGICIDAL 2-ALKYLTHIO-2-QUINOLINILOXY-ACETAMIDE DERIVATIVES



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

WO 2009/030469 A1

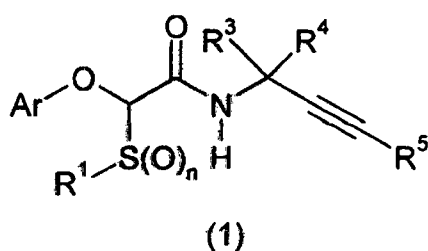
FUNGICIDAL 2-ALKYLTHIO-2-QUINOLINYLOXY-ACETAMIDE DERIVATIVES

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.

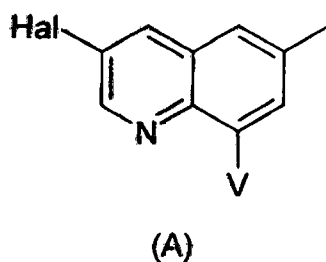
Certain *N*-alkynyl-2-alkylthio-2-(substituted heteroaryloxy)alkylamides and their sulphinyl and sulphonyl derivatives are described, for example, in WO 04/108663 as being useful as fungicides.

The present invention is concerned with the provision of new *N*-alkynyl-2-alkylthio-2-(3-halo-8-alkyl-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

Hal is chloro, bromo or iodo

V is methyl or ethyl, where V is different from methyl when Hal is iodo,

R^1 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

5 R^3 and R^4 join with the carbon atom to which they are attached to form a 4 to 5-membered carbocyclic ring optionally containing one O, S or N atom and optionally substituted with halo or C_{1-4} alkyl;

R^5 is H, C_{1-4} alkyl or C_{3-5} cycloalkyl or C_{3-5} cycloalkoxy or C_{2-4} alkenyl, in which the alkyl or cycloalkyl or cycloalkoxy or alkenyl group is optionally substituted with halo, hydroxy,
10 C_{1-6} alkyl, C_{1-6} alkoxy, C_{1-4} alkoxy- C_{1-4} alkoxy, cyano, C_{2-5} alkenyloxy or C_{3-5} alkynyloxy, and 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
15 the rest of the molecule.

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
20 invention are sulfoxides, which can exist in two enantiomeric forms, and the adjacent 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
25 another.

In a preferred group of compounds 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.

Preferably, in the compounds of the formula (1) Hal is chloro or bromo.

Further, it is preferred when V is methyl.

35 Preferably, 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.

More preferably, R^3 and R^4 are independently H or C_{1-3} alkyl, and in particular, R^3 and R^4 are both methyl.

5 Preferably, R^3 and R^4 join with the carbon atom to which they are attached to form a 4 or 5-membered carbocyclic ring.

In a preferred group of compounds of the formula (1) R^5 is H, C_{1-4} alkyl, C_{3-6} cycloalkyl, C_{2-6} alkoxyalkyl, C_{3-6} alkenyloxyalkyl, C_{3-6} alkynyloxyalkyl, C_{1-4} hydroxyalkyl, or C_{1-4} haloalkyl.

10

In another preferred group of compounds of the formula (1) Hal is bromo, V is methyl, R^1 is methyl, n is 0, R^3 and R^4 are methyl and 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.

15

It is preferred when R^5 is H.

It is also preferred when R^5 is C_{1-4} alkyl.

20 It is also preferred when R^5 is methyl.

It is also preferred when R^5 is ethyl.

It is also preferred when R^5 is C_{1-3} alkoxy- C_{1-3} alkyl.

25

It is also preferred when R^5 is C_{3-4} alkenyloxy- C_{1-3} alkyl.

It is also preferred when R^5 is C_{3-4} alkynyloxy- C_{1-3} alkyl.

It is also preferred when R^5 is C_{1-3} hydroxyalkyl.

It is also preferred when R^5 is C_{1-3} haloalkyl.

It is also preferred when R^5 is CH_2OH , CH_2OMe , CH_2OEt , $CH_2OCH_2CHCH_2$,

35 $CH_2OCH_2CCH_3$, $(CH_2)_2OMe$.

Compounds that form part of the invention are illustrated in Tables 1 and 2 below.
 Characterising data is given in Table 4 after the Examples.

Table 1

5 The compounds in Table 1 are of the general formula (1) where Ar is a group of the formula (A), Hal is Cl, V is methyl, R¹ is methyl, R³ and R⁴ are both methyl, n is 0 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	ClCH ₂
18	Cl ₂ CH
19	ClCH ₂ CH ₂
20	Cl ₂ CHCH ₂
21	HOCH ₂
22	HOCH ₂ CH ₂
23	CH ₃ OCH ₂
24	CH ₃ OCH ₂ CH ₂
25	C ₂ H ₅ OCH ₂
26	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂
27	CH ₃ (CH ₃ O)CH

28	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$
29	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2$
30	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$
31	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2$
32	$\text{NC-C}_2\text{H}_4$
33	$\text{NC-}n\text{-C}_3\text{H}_5$
34	$\text{NC-}n\text{-C}_4\text{H}_8$
35	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2$
36	allylOCH_2
37	$\text{allylOCH}_2\text{CH}_2$
38	$\text{allylOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
39	propargylOCH_2
40	$\text{propargylOCH}_2\text{CH}_2$
41	$\text{propargylOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
42	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$
43	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$
44	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$
45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$
46	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$
47	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OCH}_2$
48	$\text{tert-C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_2$
49	$\text{tert-C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_4$
50	$\text{Cl-}n\text{-C}_3\text{H}_5$
51	$\text{F-}n\text{-C}_3\text{H}_5$
52	BrCH_2
53	BrCH_2CH_2
54	$\text{Br-}n\text{-C}_3\text{H}_5$
55	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2$
56	$\text{Tetrahydropyran-2-ylOCH}_2$
57	$\text{Tetrahydrofuran-2-ylOCH}_2$
58	$\text{Tetrahydrofuran-2-ylCH}_2$
59	Oxiran-2-yl
60	Oxetan-2-yl

Table 2

Table 2 consists of 60 compounds of the general formula (1) where Ar is a group of the formula (A), Hal is Br, V is methyl, R¹ is methyl, R³ and R⁴ are both methyl, n is 0, and

5 R_c has the values given in the Table 1.

Table 4

This table gives characterising data (physical/spectral data) for compounds that have been prepared and are in part listed in Tables 1-2.

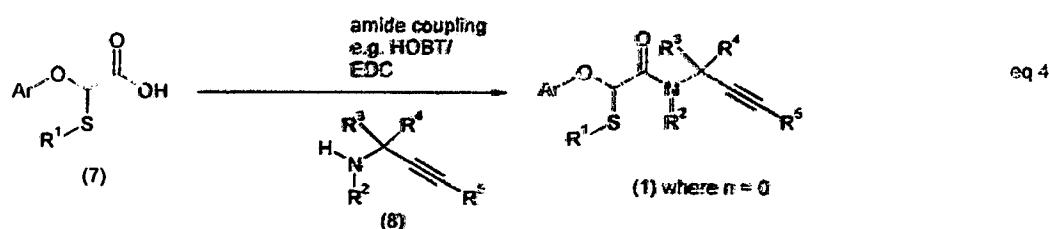
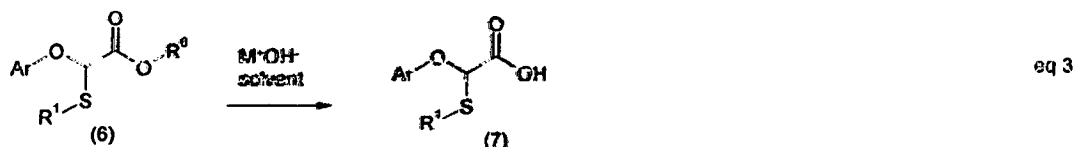
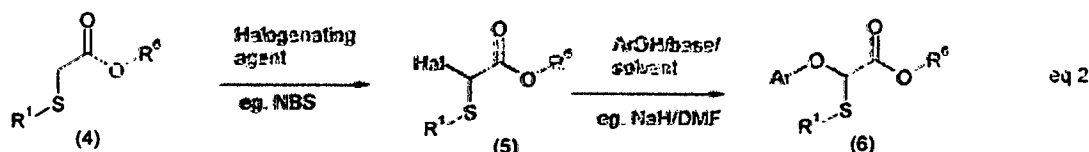
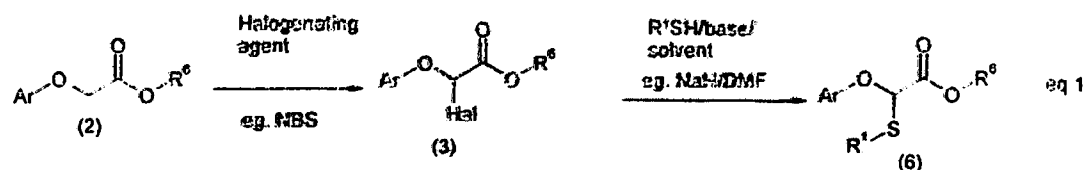
Compound No	Hal	V	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	Physical/spectral data
1	Br	Me	Me	Me	Me	Me	m.p. = 122-123°C
2	Br	Me	Me	Me	Me	H	m.p. = 136-137°C
3	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OMe	m.p. = 128-130°C
4	Br	Me	Me	Me	Me	Et	m.p. = 87-90°C
5	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₂ OMe	m.p. = 128-130°C
6	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	m.p. = 118-120°C
7	Br	Me	Me	Me	Et	H	m.p. = 116-118°C
8	Br	Me	Me	Me	Et	Me	m.p. = 131-133°C
12	Br	Me	Me	Me	iPr	H	resin; (M+H) ⁺ = 435
17	Cl	Me	Me	Me	Me	H	m.p. = 103-105°C
18	Cl	Me	Me	Me	Me	Me	m.p. = 133-134°C
19	Cl	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OMe	m.p. = 129-131°C
20	Cl	Me	Me	Me	Me	Et	m.p. = 134-136°C
21	Cl	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₂ OMe	m.p. = 113-114°C
22	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OEt	m.p. = 99-101°C
23	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	m.p. = 133-134°C
24	Br	Me	Me	Me	Me	CH=CHCH ₂ OH	m.p. = 85-87°C
25	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	m.p. = 87-90°C
26	Br	Me	Me	Me	Me		m.p. = 145-146°C
27	Br	Me	Me	Me	Me	C(CH ₃) ₂ (OH)CH ₂ Cl	m.p. = 138-140°C
28	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ Oallyl	m.p. = 90-92°C
29	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ Opropargyl	m.p. = 144-147°C
30	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OH	m.p. = 137-139°C
31	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OCH ₂ OMe	m.p. = 104-105°C

32	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OCH ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	m.p. = 99-102°C
33	Br	Et	Me	Me	Me	H	m.p. = 128-130°C
34	Br	Et	Me	Me	Me	Me	m.p. = 104-106°C
35	Br	Et	Me	Me	Me	CH ₂ OMe	m.p. = 112-115°C
36	Br	Et	Me	Me	Me	CH ₂ OEt	m.p. = 90-92°C

The compounds of general formula (1) may be prepared as outlined in Schemes 1 to 4 below, in which Ar, R¹, R², R⁴ and R⁵ have the meanings given above, R⁶ is H or C₁₋₄ alkyl, as indicated (see Scheme 1 below); 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 haloesters of formula (3), where Hal is a halogen atom such as bromine, chlorine or iodine, by reaction with a halogenating 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 R¹SM⁺, where M is a metal such as sodium or lithium, in a suitable solvent such as DMF, to give compounds of general formula (6).

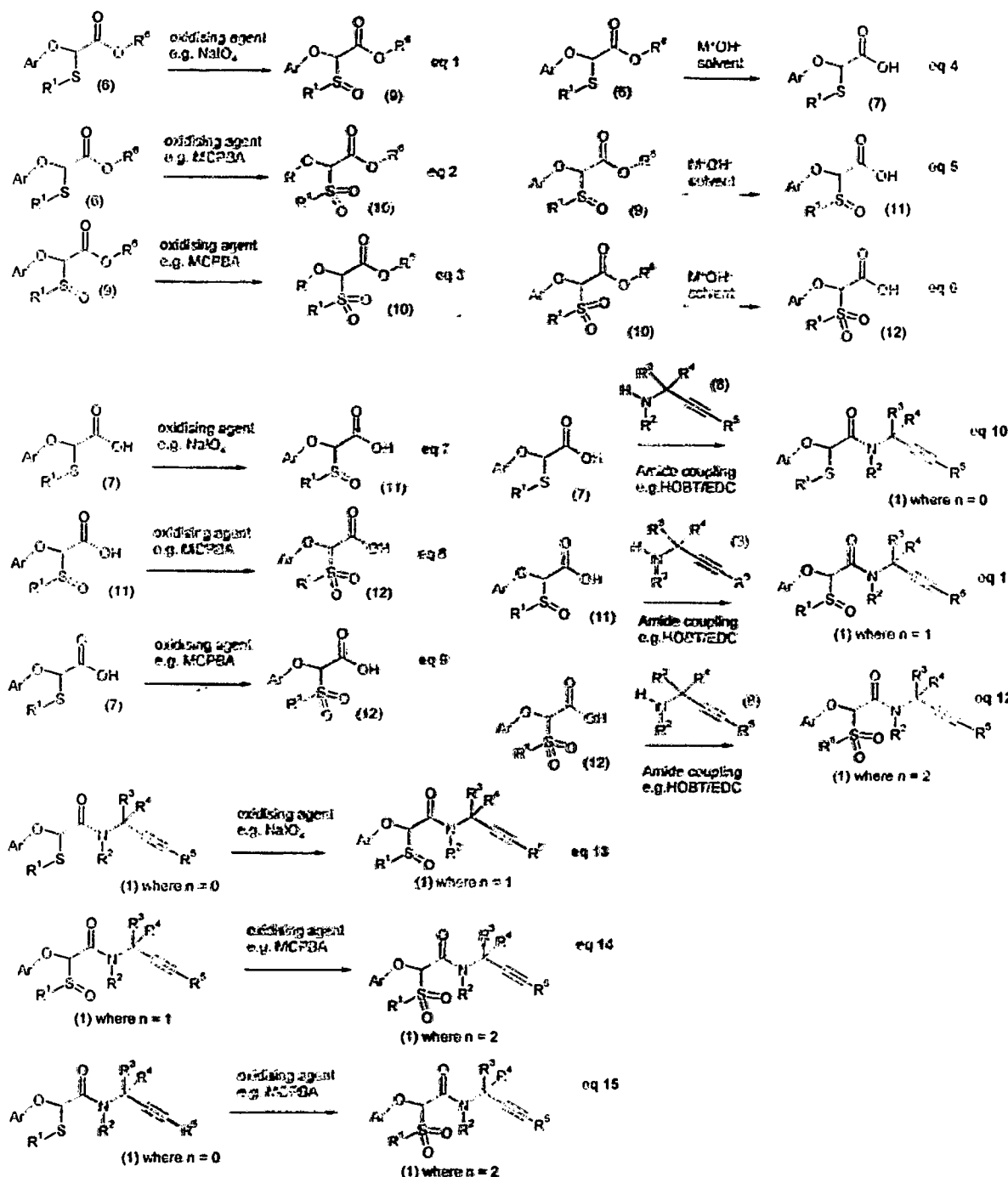
Scheme 1



Alternatively esters of general formula (4) are halogenated to give haloesters 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. Haloesters 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), 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.

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.

Scheme 2:



5

Similarly, sulfoxides of formula (11) and of formula (1) where n is 1 and R^2 is hydrogen 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 at least two equivalents of oxidising agents such as *m*-

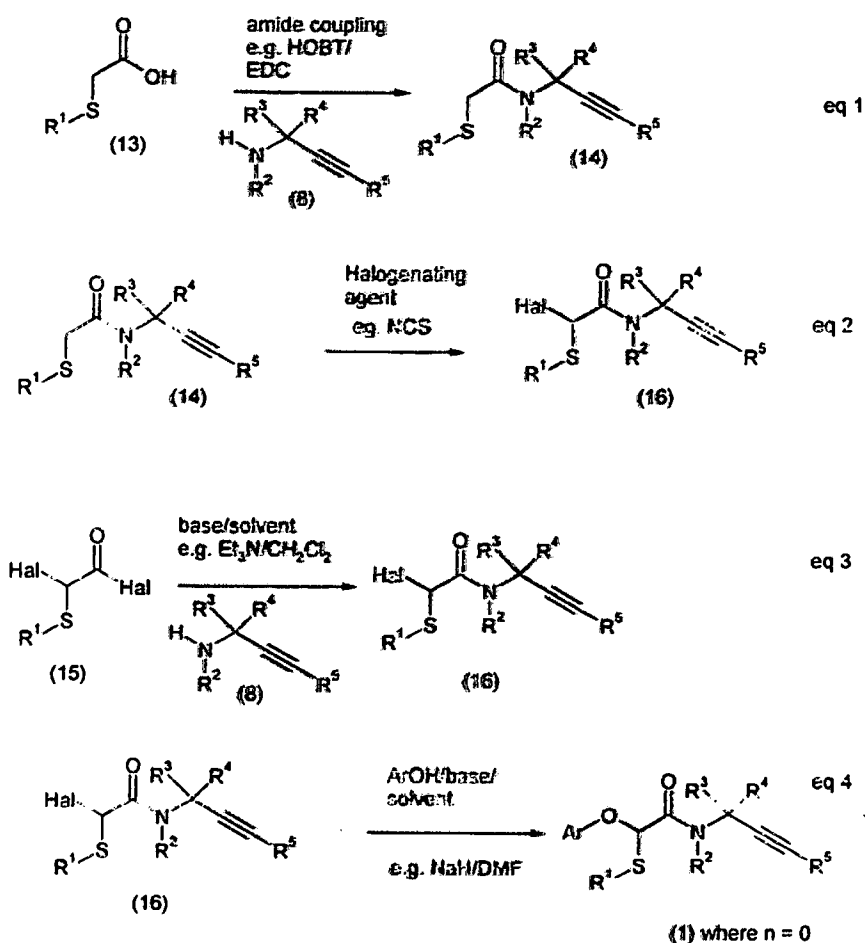
10

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), 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 *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) in the presence of a base such as triethylamine in a suitable solvent such as dichloromethane, at between 0°C and ambient temperature.

15

Scheme 3



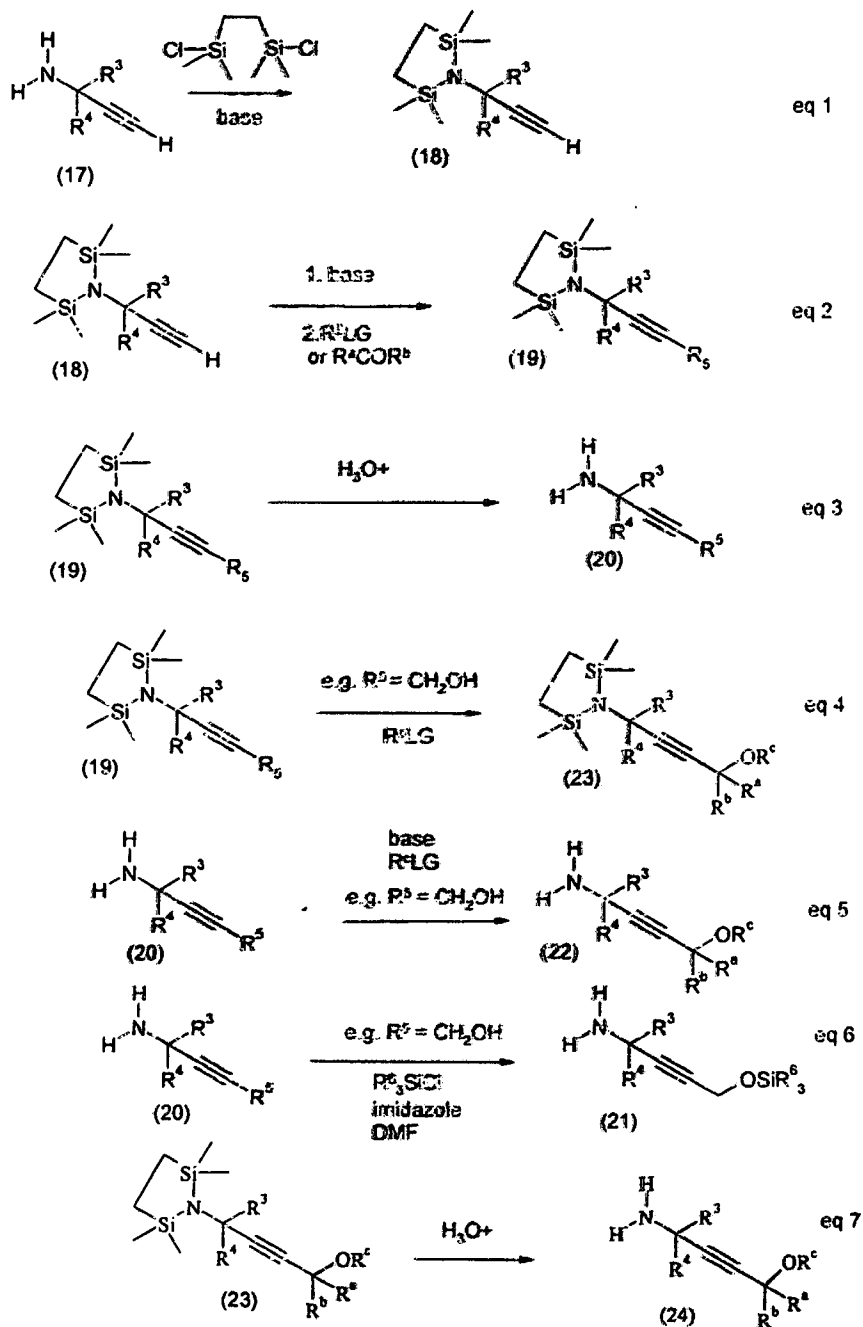
Halosulphides of formula (16) can be reacted with hydroxy (hetero)aryls ArOH, in the presence of a base such as potassium carbonate or sodium hydride, in a suitable solvent such as DMF, at between 0°C and 80°C, to give compounds of formula (1) where n is 0.

5

As shown in Scheme 4, amines of the general formula (20), which are examples of amines of the general formula (8) wherein R² 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 R⁵LG, 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 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 R⁵ 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 OSO₂Me, or OSO₂-4-tolyl, for example ethyl iodide, to give, after removal of the silyl protecting group, compounds of general formula (22).

10
15
20
25

Scheme 4



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.

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

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

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 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; *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 *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 sediciosum*) or lumber, notably *Cephalosporium 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).

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*.

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.

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.

- 5 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 treatments.

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

- 15 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
- 20 formulations) comprise, by weight, 0.0001 to 95%, more preferably 1 to 85%, for example 5 to 80%, 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.

- 25 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.

- 30 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.

- 35 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 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, 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).

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.

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 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 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 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,

- 5 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).
- 10 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).
- 15 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 alkyl-naphthalenes, exemplified by SOLVESSO 100, SOLVESSO 150
20 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-C₁₈ fatty acid dimethylamide) and chlorinated hydrocarbons. An EC product may spontaneously emulsify on addition
25 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, 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 alkyl-naphthalenes) and other appropriate organic solvents that have a low solubility in water.
- 35 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.

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 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 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 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)).

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 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).

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), sulphosuccinamates, 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.

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

15 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
20 incorporation of a composition (such as a granular composition or a composition packed in a water-soluble bag) in soil or an aqueous environment.

25 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.
35 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, chlorothalonil, chlorozoline, clozylacon, copper containing compounds such as copper oxychloride, copper oxyquinolate, copper sulphate, copper tellate, and Bordeaux mixture,

5 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

10 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), fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam,

15 fludioxonil, flumetover, flumorph, fluoroimide, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole, flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetyl-aluminium, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, guazatine, hexaconazole, hydroxyisoxazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole, iminocladine, iminocladine triacetate, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb, isopropanyl butyl carbamate, isoprothiolane, kasugamycin,

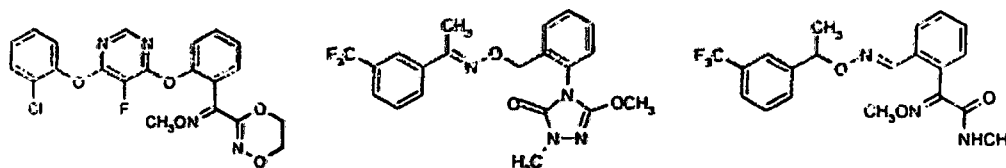
20 kresoxim-methyl, LY186054, LY211795, LY 248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipyrim, mepronil, metalaxyl, metalaxyl M, metconazole, metiram, metiram-zinc, metominostrobin, metrafenone, MON65500 (N-allyl-4,5-dimethyl-2-trimethylsilylthiophene-3-carboxamide), myclobutanil, NTN0301, neoasozin, nickel dimethyldithiocarbamate, nitrothale-isopropyl, nuarimol, ofurace, organomercury

25 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,

30 pyroquilon, pyroxyfur, pyrothrin, 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,

35 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:



5 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.

10 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

20 This Example illustrates the preparation of 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (compound No.1 of Table 1).

Stage 1: Preparation of 3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ol

Step 1: Preparation of 8-Methyl-6-nitro-quinoline

3-Nitro-benzenesulfonic acid sodium salt (76.8 g) and propane-1,2,3-triol (108.95 g) are
 25 added at ambient temperature to a freshly prepared solution of sulphuric acid (95-97%) (193.4 g) in water (82.9 g). The resulting solution is stirred at 100°C and 2-Methyl-4-nitro aniline (50.0 g) is added. The reaction mixture is further stirred at 150°C for 4 hrs. The reaction mixture is cooled down to ambient temperature then treated with water, carefully neutralized with powdered NaHCO₃ and, extracted with ethyl acetate. The
 30 organic phase is washed with a saturated NaCl solution, dried over sodium sulphate and concentrated under reduced pressure. The residue is purified by flash filtration on silica gel (hexane/ethyl acetate) and further recrystallized in isopropanol to give 8-Methyl-6-nitro-quinoline (27.44 g) as a yellow solid.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 9.10 (1H, sm); 8.62 (1H, sm); 8.30 (2H, sm); 7.58 (1H, dd), 2.88 (3H, s).

Step 2: Preparation of 3-Chloro-8-methyl-6-nitro-quinoline

8-Methyl-6-nitro-quinoline (8.22 g) and N-Chlorosuccinimide (11.66 g) in water free acetic acid (100 ml) are stirred at 80°C for 48 hrs. The reaction mixture is cooled down to ambient temperature then, treated with water, carefully neutralized with solid (powder) NaHCO₃ and further stirred at R.T. for 30 minutes. Powdered sodium thiosulfate is carefully added to remove the excess of N-Chlorosuccinimide. The reaction mixture is stirred at ambient temperature for 2 hrs, extracted with ethyl acetate. The organic phase is washed with a saturated NaCl solution, dried over sodium sulphate and concentrated under reduced pressure. The residue is triturated in *tert*-butyl methyl ether to give 3-Chloro-8-methyl-6-nitro-quinoline (6.36 g) as a white solid.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 9.00 (1H, sd); 8.54 (1H, sm); 8.31 (1H, sm); 8.27 (1H, sd), 2.88 (3H, s).

Step 3: Preparation of 3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ylamine

At ambient temperature, Iron (17.52 g) is added to a mixture of 3-Chloro-8-methyl-6-nitro-quinoline (10.58 g) in acetic acid/water/ethyl acetate (145 ml/6.3 ml/14.3 ml). The reaction mixture is stirred at 60°C for 2 hrs then, filtrated over celite. Careful addition of aqueous sodium hydroxide solution (2N) brought the pH of the medium to 10. After extraction with ethyl acetate, the organic phase is washed with a saturated NaCl solution, dried over sodium sulphate and concentrated under reduced pressure to give 3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ylamine (9.21 g) as a light brown solid crude residue which is used in the next step without further purification.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.52 (1H, sm); 7.80 (1H, sm); 6.98 (1H, sm); 6.63 (1H, sm), 3.95 (2H, bs); 2.68 (3H, s).

Step 4: Preparation of 3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ol

3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ylamine (12.00 g) in a mixture of phosphoric acid (400 ml) and water (40 ml) are heated at 170°C for 24 hrs in an autoclave (pressure: 1.0-2.7 bars). The reaction mixture is cooled down to ambient temperature then, treated with water (1000 ml) and stirred at ambient temperature for 2 hrs. The precipitate is filtered off to give a first batch of 3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ol (5.39 g + 1.36 g = 6.75 g) as a brown solid. The filtrate is extracted (4x) with ethyl acetate. The organic phase is dried over sodium sulphate and concentrated under reduced pressure to give a second batch of 3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ol (6.41 g) as a light brown solid.

¹H NMR (DMSO d₆) δ ppm: 10.1 (1H, bs); 8.61 (1H, sd); 8.29 (1H, sd); 7.18 (1H, sm), 6.96 (1H, sm); 2.62 (3H, s).

Stage 2: Preparation of Chloro-methylsulfanyl-acetic acid ethyl ester

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 NMR (CDCl₃) δ ppm: 5.35 (1H, s); 4.25 (2H, m); 2.30 (3H,s); 1.30 (3H, t).

Stage 3: Preparation of 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide according to Scheme 1

Step 1: Preparation of (3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-methylsulfanyl-acetic acid ethyl ester

Chloro-methylsulfanyl-acetic acid ethyl ester (7.03 g) from Example 1, stage 2 above and, dry potassium carbonate (24.02 g) are added to a solution of 3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ol (6.73 g) in N,N-dimethylformamide (50 ml) at ambient temperature. The reaction mixture is stirred at 60°C for 3 hrs then treated with water and extracted with ethyl acetate. The organic phase is washed with a saturated NaCl solution, dried over sodium sulphate and concentrated under reduced pressure. The residue is purified by flash chromatography (hexane/ethyl acetate) to give (3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-methylsulfanyl-acetic acid ethyl ester (7.58 g) as a yellow oil.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.70 (1H, sm); 7.98 (1H, sm); 7.34 (1H, sm); 6.95 (1H, sm), 5.68 (1H, s); 4.35 (2H, qd); 2.76 (3H, s); 2.25 (3H, s); 1.34 (3H, t).

Step 2: Preparation of (3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-methylsulfanyl-acetic acid

To (3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy) methylsulfanyl acetic acid ethyl ester (7.53 g) in methanol (100 ml) at ambient temperature is added an aqueous solution of sodium hydroxide (2N; 17.33 ml). The reaction mixture is stirred at 70°C for 1 hr and cooled down to ambient temperature and then, ~90% of the solvent is evaporated. The residue is treated with water and the resulting mixture is taken to pH=1 with addition of an aqueous solution of HCl (1N). The precipitate is filtered off, washed with water and dried under reduced pressure to give (3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy) methylsulfanyl acetic acid (6.69 g) as a yellow solid.

¹H NMR (DMSO d₆) δ ppm: 13.5 (1H, bs); 8.73 (1H, sm); 8.34 (1H, sm); 7.42 (1H, sm); 7.29 (1H, sm), 6.04 (1H, s); 2.68 (3H, s); 2.25 (3H, s); 2.17 (3H, s).

Step 3: Preparation of 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide

N-Ethyl diisopropyl amine (0.130 g), (Benzotriazol-1-yloxy)-tris-(dimethylamino)-phosphonium-hexafluorophosphate (0.205 g) and, N,N-dimethyl amino pyridine (cat.)

are added sequentially to a stirred solution of (3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy) methylsulfanyl acetic acid (0.120 g) and 1,1-Dimethyl-but-2-ynylamine hydrochloride (0.054 g) in dry DMF (2 ml). The reaction mixture is stirred at ambient temperature for 2 hrs then treated with water and ethyl acetate. After a liquid-liquid extraction, the organic phase is concentrated under reduced pressure and the residue is purified by flash chromatography on silica gel (hexane/ethyl acetate: 7/3) to give 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (0.150 g) as a pale yellow solid.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.75 (1H, sm); 8.02 (1H, sm); 7.31 (1H, sm); 7.02 (1H, sm), 6.22 (1H, bs); 5.60 (1H, s); 2.78 (3H, s); 2.20 (3H, s); 1.83 (3H, s); 1.69 (3H, s); 1.68 (3H, s).

EXAMPLE 2

This Example illustrates the preparation of 2-(3-Bromo-8-ethyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (compound No.34 of Table 4).

Stage 1: Preparation of 3-Bromo-8-ethyl-quinolin-6-ol

Step 1: Preparation of 2-ethyl-4-methoxy-1-nitro-benzene

A solution of ethyl magnesium chloride in THF (2.8M, 16.2ml, 45mmol) is added dropwise to a stirred solution of nitroarene (4.5g, 30 mmol) in THF (150 ml) cooled to -70°C under argon. After 10 min, powdered KMnO₄ (7.2g) is added followed by condensed liquid NH₃ (ca. 150 ml). The reaction mixture is stirred for 20 min, NH₄Cl (318 mg, 6 mmol) is added and the cooling bath is removed. On reaching -30°C, the mixture is stirred 15min and a saturated solution of oxalic acid in aq. HCl (20 ml, 10%) is added. After extraction with CH₂Cl₂, the organic layer is dried over MgSO₄, filtered and concentrated *in vacuo*. Purification on silica gel by column chromatography using dichloromethane/hexane mixtures provided 1.9g of 2-ethyl-4-methoxy-1-nitro-benzene. ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.04-8.01 (1H, m); 6.80-6.78 (2H, m); 3.83 (3H, s); 2.97 (2H, q); 1.28 (3H, t).

Step 2: Preparation of 2-ethyl-4-methoxy-phenylamine

To 2-ethyl-4-methoxy-1-nitro-benzene (750 mg) from Step 1 in ethanol (20 ml) is added iron powder (1.6 g) and 37% aqueous HCl (160 µl). The mixture is stirred for 2h at room temperature after which time 2M NaOH is added to bring the pH to 8. Extraction

with ethyl acetate followed by filtration over celite gave 621 mg of 2-ethyl-4-methoxy-phenylamine which is used as such in Step 3 below.

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 6.68 (1H, s); 6.62-6.61 (2H, m); 3.74 (3H, s); 2.50 (2H, q); 1.23 (3H, t).

- 5 Step 3: Preparation of 3-bromo-8-ethyl-6-methoxy-quinoline 2-ethyl-4-methoxy-phenylamine (300 mg) from Step 2 in acetic acid (3 ml) is treated with 2,2,3-tribromopropanal (544 mg) and the mixture is stirred at room temperature for 1h after which it is diluted with water and extracted with ethyl acetate. The organic phase is washed with 2N NaOH, dried over sodium sulphate, filtered and evaporated under
10 reduced pressure to give 216 mg of 3-bromo-8-ethyl-6-methoxy-quinoline after chromatography (silica; hexane/ethyl acetate) (M^+268).

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8.74 (1H, d); 8.16 (1H, d); 7.22 (1H, d); 6.81 (1H, d), 3.21 (3H, s); 2.50 (2H, q); 1.35 (3H, t).

Step 4: Preparation of 3-bromo-8-ethyl-quinolin-6-ol

- 15 A mixture of the 3-bromo-8-ethyl-6-methoxy-quinoline (190 mg) from Step 3 in dichloromethane (14 ml) and boron tribromide in dichloromethane (1M, 2.25 ml) is stirred at room temperature for 26 hours. The mixture is cooled to 0°C, treated with MeOH and stirred overnight. The mixture is then filtered and the filtrate evaporated under reduced pressure to provide 134mg of 3-bromo-8-ethyl-quinolin-6-ol (M^+254).
20 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 8.69 (1H, d); 8.47 (1H, d); 7.21 (1H, d); 6.99 (1H, s), 3.12 (2H, q); 1.26 (3H, t).

Stage 2: Preparation of 2-(3-Bromo-8-ethyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide according to Scheme 1 by analogy to the procedures described in Example 1, stage3, steps 1 to 3; starting from 3-bromo-8-ethyl-quinolin-6-ol and Chloro-methylsulfanyl-acetic acid ethyl ester; m.p. = 104-106°C.
25

The following amides of the general formula (1) are prepared using similar procedures to those described in Examples 1 and 2; using the corresponding building blocks:

3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-ol: prepared as described in Example 1, stage 1;

3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-ol: prepared as described in WO 2006058700 A1;

- 30 3-Iodo-8-methyl-quinolin-6-ol: prepared as described in WO 2006058700 A1;

3-Bromo-8-ethyl-quinolin-6-ol: prepared as described in Example 2, stage 1;

Chloro-methylsulfanyl-acetic acid ethyl ester: prepared as described in Example 1, stage 2;

1,1-Dialkyl-prop-2-ynylamine hydrochloride derivatives are either known compounds or may be made from commercially available and/or known compounds by those skilled in the art.

- 5 Amides of the general formula (1):
2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No1 of Table 2 and No2 of Table 4);
2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(4-methoxy-1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No23 of Table 2 and No3 of Table 4);
- 10 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-pent-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No3 of Table 2 and No4 of Table 4);
2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(5-methoxy-1,1-dimethyl-pent-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No24 of Table 2 and No5 of Table 4);
2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(6-chloro-1,1-dimethyl-hex-2-ynyl)-2-
- 15 methylsulfanyl-acetamide (Compound No6 of Table 4);
2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1-ethyl-1-methyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No7 of Table 4);
2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1-ethyl-1-methyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No8 of Table 4);
- 20 N-(1,1-Dimethyl-but-2-ynyl)-2-(3-iodo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No2 of Table 3 and No9 of Table 4);
N-(1,1-Dimethyl-prop-2-ynyl)-2-(3-iodo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No1 of Table 3 and No10 of Table 4);
2-(3-Iodo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(4-methoxy-1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-
- 25 methylsulfanyl-acetamide (Compound No23 of Table 3 and No11 of Table 4);
2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1-isopropyl-1-methyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No12 of Table 4);
N-(1-Ethyl-1-methyl-prop-2-ynyl)-2-(3-iodo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No13 of Table 4);
- 30 N-(1-Ethyl-1-methyl-but-2-ynyl)-2-(3-iodo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No14 of Table 4);
N-(1,1-Dimethyl-pent-2-ynyl)-2-(3-iodo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No3 of Table 3 and No15 of Table 4);
2-(3-Iodo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(5-methoxy-1,1-dimethyl-pent-2-ynyl)-2-
- 35 methylsulfanyl-acetamide (Compound No24 of Table 3 and No16 of Table 4);

- 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No1 of Table 1 and No17 of Table 4);
- 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No2 of Table 1 and No16 of Table 4);
- 5 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(4-methoxy-1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No23 of Table 1 and No19 of Table 4);
- 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-pent-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No3 of Table 1 and No20 of Table 4);
- 2-(3-Chloro-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(5-methoxy-1,1-dimethyl-pent-2-ynyl)-2-
- 10 methylsulfanyl-acetamide (Compound No24 of Table 1 and No21 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(4-ethoxy-1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No25 of Table 2 and No22 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(6-chloro-5-hydroxy-1,1-dimethyl-hex-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No23 of Table 4) 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-
- 15 6-yloxy)-N-((E)-6-hydroxy-1,1-dimethyl-hex-4-en-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No24 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-[5-(2-methoxy-ethoxy)-1,1-dimethyl-pent-2-ynyl]-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No43 of Table 2 and No25 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-[1,1-dimethyl-3-(2-methyl-oxiranyl)-prop-2-
- 20 ynyl]-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No26 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(5-chloro-4-hydroxy-1,1,4-trimethyl-pent-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No27 of Table 4);
- N-(4-Allyloxy-1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-(3-bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No36 of Table 2 and No28 of Table 4);
- 25 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-4-prop-2-ynyloxy-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No39 of Table 2 and No29 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(4-hydroxy-1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No21 of Table 2 and No30 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-(4-methoxymethoxy-1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-
- 30 methylsulfanyl-acetamide (Compound No46 of Table 2 and No31 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-methyl-quinolin-6-yloxy)-N-[4-(2-methoxy-ethoxymethoxy)-1,1-dimethyl-but-2-ynyl]-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No55 of Table 2 and No32 of Table 4);
- 2-(3-Bromo-8-ethyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-prop-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-
- 35 acetamide (Compound No33 of Table 4);

2-(3-Bromo-8-ethyl-quinolin-6-yloxy)-N-(1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No34 of Table 4);

2-(3-Bromo-8-ethyl-quinolin-6-yloxy)-N-(4-methoxy-1,1-dimethyl-but-2-ynyl)-2-methylsulfanyl-acetamide (Compound No35 of Table 4).

5

EXAMPLE 3

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.

10

Erysiphe graminis f.sp. hordei (barley powdery mildew): 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 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.

15

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 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.

20

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 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.

25

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 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.

30

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 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.

35

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 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 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 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 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.

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 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) gave at least 60% control of the following fungal infection at 200ppm:

Plasmopara viticola, compounds 1(4), 2(4), 3(4), 4(4), 5(4), 7(4), 8(4), 12(4), 17(4), 18(4), 19(4), 21(4), 22(4), 24(4), 25(4), 26(4), 27(4), 32(4), 33(4), 34(4), 35(4), 36(4)

Phytophthora infestans, compounds 1(4), 2(4), 3(4), 5(4), 17(4), 18(4), 19(4), 20(4), 21(4), 24(4), 25(4), 26(4), 28(4), 30(4), 31(4), 32(4), 35(4), 36(4)

Erysiphe graminis f.sp. tritici, compounds 1(4), 2(4), 3(4), 5(4), 7(4), 17(4), 18(4), 19(4), 21(4), 24(4), 27(4), 28(4), 29(4), 30(4), 31(4), 32(4), 33(4), 34(4), 35(4), 36(4)

Pyricularia oryzae, compounds 2(4), 3(4), 7(4), 17(4), 18(4), 29(4), 30(4), 33(4), 35(4)

Botrytis cinerea, compounds 1(4), 28(4), 29(4), 30(4)

Pyrenophora teres, compounds 2(4), 17(4), 33(4)

Puccinia recondita f.sp. tritici, compounds 2(4), 36(4)

Septoria nodorum, compound 1(4), 2(4), 3(4), 7(4), 8(4), 12(4), 17(4), 18(4), 28(4),

30(4), 33(4), 35(4), 36(4)

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

Pythium ultimum, compounds 1(4), 2(4), 5(4), 17(4), 18(4), 19(4), 21(4), 24(4), 25(4), 26(4), 28(4), 30(4), 31(4), 33(4), 34(4), 35(4), 36(4)

Comparison of the fungicidal activity of compound No 17 of the Table 4 according to the invention with the structurally closely related compound No 1 of the Table 23 of WO 2004/108663 A1.

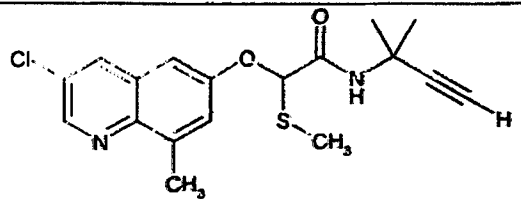
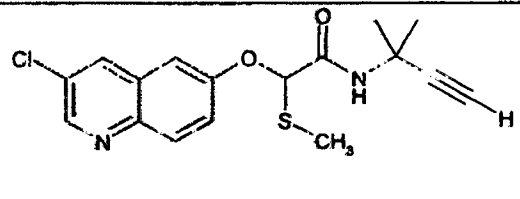
Compound 17(4) according to invention	Compound 1(23) according to WO 2004/108663 A1
	

Table 5: Activity against *Septoria nodorum*

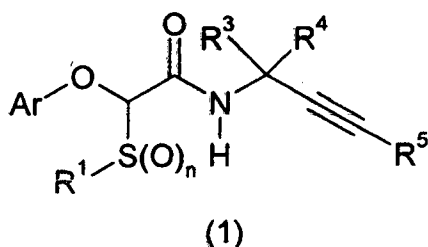
Description of test: Wheat leaf segments are placed on agar in a 24-well plate and sprayed with a solution of the test compound. After allowing to dry completely, for between 12 and 24 hours, the leaf disks are inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity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

Concentration (ppm)	Efficacy (%) of compound 17(4) according to invention	Efficacy (%) of compound 1(23) according to WO 2004/108663
200	100	0
60	100	0
20	80	0

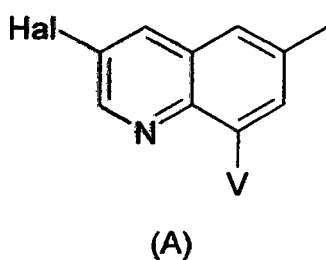
Table 5 shows that compound No 17 of the Table 4 according to the invention exerts a substantially better fungicidal activity against *Septoria nodorum* than the compound from the state of the art (compound No 1 of the Table 23 described on page 110 of WO 2004/108663 A1). At all application rates, the compound according to the invention is
5 far superior to the compound of the state of the art. This enhanced effect was not to be expected on the basis of the structural similarity of these compounds.

CLAIMS

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



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



wherein

Hal is chloro, bromo or iodo

15 V is methyl or ethyl, where V is different from methyl when Hal is iodo,

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 to 5-

membered carbocyclic ring optionally containing one O, S or N atom and optionally

20 substituted with halo or C₁₋₄ alkyl;

R⁵ is H, C₁₋₄ alkyl or C₃₋₆ cycloalkyl or C₃₋₅ cycloalkoxy or C₂₋₄ alkenyl, in which the alkyl

or cycloalkyl or cycloalkoxy or alkenyl group is optionally substituted with halo, hydroxy,

C₁₋₆ alkyl, C₁₋₆ alkoxy, C₁₋₄ alkoxy-C₁₋₄ alkoxy, cyano, C₃₋₅ alkenyloxy or C₃₋₅ alkynyloxy,

and n is 0, 1 or 2.

25

2. A compound according to claim 1, wherein Hal is chloro or bromo.

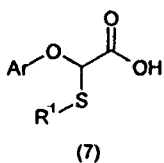
3. A compound according to claim 1, wherein V is methyl.

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.

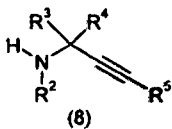
5. A compound according to claim 1, wherein R^5 is H, C_{1-4} alkyl, C_{3-6} cycloalkyl, C_{2-6} alkoxyalkyl, C_{3-6} alkenyloxyalkyl, C_{3-6} alkynyloxyalkyl, C_{1-4} hydroxyalkyl, or C_{1-4} haloalkyl.

6. A compound according to claim 1, wherein Hal is bromo, V is methyl, R^1 is methyl, n is 0, R^3 and R^4 are methyl and 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.

7. 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 (7)

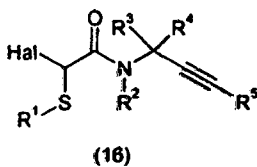


wherein Ar and R^1 are as defined in claim 1, with a compound of the formula (8)



wherein R^3 , R^4 and R^5 are as defined in claim 1 and R^2 is hydrogen, in the presence of an activating agent.

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 (16)



wherein Hal is halogen, R^1 , R^3 , R^4 and R^5 are as defined in claim 1 and R^2 is hydrogen, with a compound of the formula ArOH, wherein Ar is as defined in claim 1, in the presence of a base.

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

5 10. 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 9 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.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D215/20 A01N43/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/108663 A (SYNGENTA LTD [GB]; CROWLEY PATRICK JELF [GB]; SALMON ROGER [GB]; SAGEO) 16 December 2004 (2004-12-16) cited in the application table 23; compound 1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *F* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 6 February 2009	Date of mailing of the international search report 13/02/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Stroeter, Thomas

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004108663 A	16-12-2004	AU 2004245282 A1	16-12-2004
		BR PI0410995 A	04-07-2006
		CA 2527313 A1	16-12-2004
		CL 14072004 A1	22-04-2005
		CN 1812966 A	02-08-2006
		EC SP056195 A	19-04-2006
		EP 1638928 A1	29-03-2006
		JP 2006526600 T	24-11-2006
		KR 20060017631 A	24-02-2006
		MX PA05013039 A	02-03-2006
		US 2007042996 A1	22-02-2007

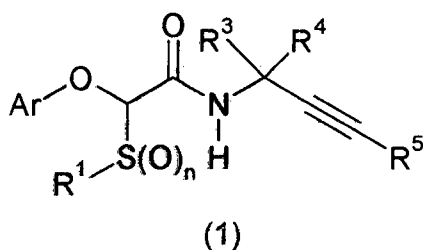
**DERIVADOS DE 2-ALQUILTIO-2-QUINOLINILOXI-ACETAMIDA COMO
FUNGICIDAS**

Esta invención se refiere a *N*-alquinil-2-alquiltio-2-(heteroariloxi sustituido)-alquilamidas novedosas y a sus derivados sulfinil y sulfonil. También se refiere a
5 los procesos para la preparación de los mismos, a composiciones que los contienen y a los métodos para utilizarlos para combatir los hongos, especialmente infecciones fúngicas de las plantas.

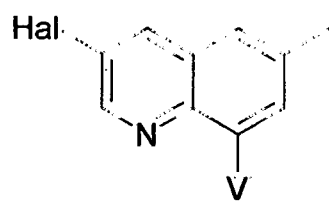
Ciertos *N*-alquinil-2-alquiltio-2-(heteroariloxi sustituido) alquilamidas y sus
10 derivados sulfinil y sulfonil se describen, por ejemplo, en WO 04/108663 útiles como fungicidas.

La presente invención se ocupa del suministro de nuevos *N*-alquinil-2-alquiltio-2-(3-halo-8-alkil-heteroariloxi sustituido) alquilamidas y sus derivados sulfinil y
15 sulfonil con propiedades mejoradas como fungicidas de las plantas.

De esta manera, de acuerdo con la presente invención se proporciona un compuesto de fórmula general (1)



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



(A)

donde

Hal es cloro, bromo o iodo

5 V es metilo o etilo, donde V es diferente de metilo cuando Hal es iodo,

R¹ es metilo o etilo;

R³ y R⁴ son de manera independiente H, alquilo C₁₋₃, alquenilo C₂₋₃ o alquinilo

C₂₋₃, o

10 R³ y R⁴ se unen con el átomo de carbono al cual se encuentran conectado para formar un anillo carbocíclico de 4 a 5 miembros que opcionalmente contiene un átomo O, S o N y está opcionalmente sustituido con halo o alquilo C₁₋₄;

15 R⁵ es H, alquilo C₁₋₄ o cicloalquilo C₃₋₆ o cicloalcoxi C₃₋₆ o alquenilo C₂₋₄, en donde el grupo alquilo o cicloalquilo o cicloalcoxi o alquenilo está opcionalmente sustituido con halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₅, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄-alcoxi C₁₋₄, ciano, alquinoxilo C₃₋₅ o alquinoxilo C₃₋₅, y n es 0, 1 ó 2.

Para evitar dudas, el enlace simple sin unión que se muestra en el grupo de fórmula (A) indica el punto de unión del grupo Ar en el compuesto de fórmula (1) al resto de la molécula.

20

Los compuestos de la invención contienen al menos un átomo de carbono asimétrico (y al menos dos cuando R³ y R⁴ son diferentes) y pueden existir como enantiómeros (o como pares de diastereoisómeros) o como mezclas de los mismos. Además, cuando n es 1, los compuestos de la invención son sulfóxidos, 25 los cuales pueden existir en dos formas enantioméricas, y el carbono adyacente

también puede existir en dos formas enantioméricas. Los compuestos de fórmula general (1) por consiguiente pueden existir como racematos, diastereoisómeros, o simple enantiómeros, y la invención incluye todos los isómeros posibles o mezclas de isómeros en todas las proporciones. Se espera que para cualquier compuesto
5 dado, un isómero pueda ser más fungicidamente activo que otro.

En un grupo de preferencia de compuestos de la fórmula (1) R^3 y R^4 son de manera independiente H, alquilo C_{1-3} , alquenilo C_{2-3} o alquinilo C_{2-3} a condición de que cuando ambos son distinto de H su total combinado de átomos de carbono no
10 exceda 4.

Preferentemente, en los compuestos de fórmula (1) Hal es cloro o bromo.

Además, se prefiere cuando V es metilo.

15

Preferentemente, R^3 y R^4 son de manera independiente H o alquilo C_{1-3} o R^3 y R^4 se unen con el átomo de carbono al cual se encuentran conectados para formar un anillo carbocíclico de 4 ó 5 miembros.

20 Con más preferencia, R^3 y R^4 son de manera independiente H o alquilo C_{1-3} , y en particular, R^3 y R^4 son ambos metilo.

Preferentemente, R^3 y R^4 se unen al átomo de carbono al cual se encuentran conectados para formar un anillo carbocíclico de 4 ó 5 miembros.

25

En un grupo de preferencia de compuestos de la fórmula (1) R^5 es H, alquilo C_{1-4} , cicloalquilo C_{3-6} , alcoxialquilo C_{2-6} , alqueniloxialquilo C_{3-6} , alquiniloxialquilo C_{3-6} , hidroxialquilo C_{1-4} o haloalquilo C_{1-4} .

- 5 En otro grupo de preferencia de compuestos de la fórmula (1) Hal es bromo, V es metilo, R^1 es metilo, n es 0, R^3 y R^4 son metilo y 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} .

- 10 Se prefiere cuando R^5 es H.

También se prefiere cuando R^5 es alquilo C_{1-4} .

También se prefiere cuando R^5 es metilo.

15

También se prefiere cuando R^5 es etilo.

También se prefiere cuando R^5 es alcoxi C_{1-3} - alquilo C_{1-3} .

- 20 También se prefiere cuando R^5 es alqueniloxi C_{3-4} - alquilo C_{1-3} .

También se prefiere cuando R^5 es alquiniloxi C_{3-4} - alquilo C_{1-3} .

También se prefiere cuando R^5 es hidroxialquilo C_{1-3} .

25

También se prefiere cuando R^5 es haloalquilo C_{1-3} .

También se prefiere cuando R⁵ es CH₂OH, CH₂OMe, CH₂OEt, CH₂OCH₂CHCH₂, CH₂OCH₂CCH, (CH₂)₂OMe.

En las Tablas 1 y 2 a continuación se ilustran los compuestos que forman parte de la invención. Se brindan datos descriptivos de las características en la Tabla 4 luego de los Ejemplos.

Tabla 1

Los compuestos en Tabla 1 son de la fórmula general (1) cuando Ar es un grupo de la fórmula (A), Hal es Cl, V es metilo, R¹ es metilo, R³ y R⁴ ambos son metilo, n es 0 y R₅ posee los valores que se brindan en la Tabla.

Compuesto 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>ter</i> -C ₄ H ₉
10	ciclopropilo
11	ciclobutilo
12	ciclopentilo
13	FCH ₂
14	F ₂ CH
15	FCH ₂ CH ₂
16	F ₂ CHCH ₂
17	ClCH ₂
18	Cl ₂ CH

19	ClCH_2CH_2
20	Cl_2CHCH_2
21	HOCH_2
22	HOCH_2CH_2
23	CH_3OCH_2
24	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$
25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$
26	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$
27	$\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}$
28	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$
29	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2$
30	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$
31	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2$
32	$\text{NC-C}_2\text{H}_4$
33	$\text{NC-}n\text{-C}_3\text{H}_6$
34	$\text{NC-}n\text{-C}_4\text{H}_8$
35	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2$
36	alilOCH_2
37	$\text{alilOCH}_2\text{CH}_2$
38	$\text{alilOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
39	propargilOCH_2
40	$\text{propargilOCH}_2\text{CH}_2$
41	$\text{propargilOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
42	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$
43	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$
44	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$
45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$
46	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$
47	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OCH}_2$
48	$ter\text{-C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_2$
49	$ter\text{-C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_4$
50	$\text{Cl-}n\text{-C}_3\text{H}_6$
51	$\text{F-}n\text{-C}_3\text{H}_6$
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	Tetrahidropiran-2-ilOCH ₂
57	Tetrahidrofuran-2-ilOCH ₂
58	Tetrahidrofuran-2-ilCH ₂
59	Oxiran-2-il
60	Oxetan-2-il

Tabla 2

La Tabla 2 consta de 60 compuestos de la fórmula general (1) cuando Ar es un grupo de la fórmula (A), Hal es Br, V es metilo , R¹ es metilo, R³ y R⁴ ambos son metilo, n es 0, y R₅ posee los valores que se brindan en la Tabla 1.

Tabla 4

Esta tabla brinda datos descriptivos de las características (datos físicos/espectral) para los compuestos que han sido preparados y se encuentran en parte enumerados en Tablas 1-2.

Compuesto No	Hal	V	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	Datos físicos/espectral
1	Br	Me	Me	Me	Me	Me	p.f. = 122-123°C
2	Br	Me	Me	Me	Me	H	p.f. = 136-137°C
3	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OMe	p.f. = 128-130°C
4	Br	Me	Me	Me	Me	Et	p.f. = 87-90°C
5	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₂ OMe	p.f. = 128-130°C
6	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	p.f. = 118-120°C
7	Br	Me	Me	Me	Et	H	p.f. = 116-118°C
8	Br	Me	Me	Me	Et	Me	p.f. = 131-133°C
12	Br	Me	Me	Me	iPr	H	resina; (M+H) ⁺ = 435
17	Cl	Me	Me	Me	Me	H	p.f. = 103-105°C
18	Cl	Me	Me	Me	Me	Me	p.f. = 133-134°C
19	Cl	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OMe	p.f. = 129-131°C

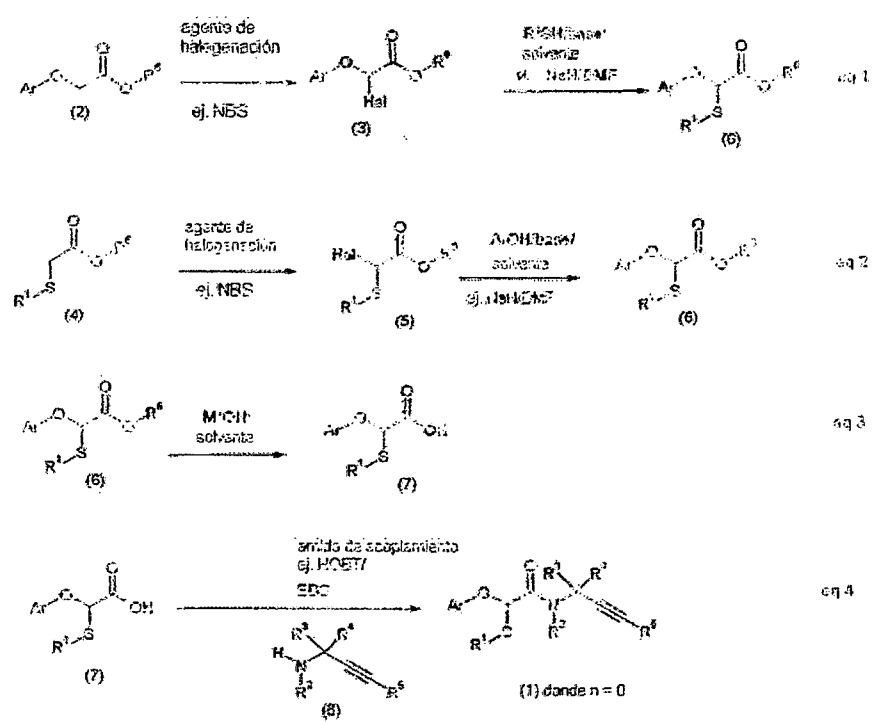
20	Cl	Me	Me	Me	Me	Et	p.f. = 134-136°C
21	Cl	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₂ OMe	p.f. = 113-114°C
22	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OEt	p.f. = 99-101°C
23	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	p.f. = 133-134°C
24	Br	Me	Me	Me	Me	CH=CHCH ₂ OH	p.f. = 85-87°C
25	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O Me	p.f. = 87-90°C
26	Br	Me	Me	Me	Me		p.f. = 145-146°C
27	Br	Me	Me	Me	Me	C(CH ₃)(OH)CH ₂ Cl	p.f. = 138-140°C
28	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ Oalil	p.f. = 90-92°C
29	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ Opropargil	p.f. = 144-147°C
30	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OH	p.f. = 137-139°C
31	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OCH ₂ OMe	p.f. = 104-105°C
32	Br	Me	Me	Me	Me	CH ₂ OCH ₂ O(CH ₂) ₂ O Me	p.f. = 99-102°C
33	Br	Et	Me	Me	Me	H	p.f. = 128-130°C
34	Br	Et	Me	Me	Me	Me	p.f. = 104-106°C
35	Br	Et	Me	Me	Me	CH ₂ OMe	p.f. = 112-115°C
36	Br	Et	Me	Me	Me	CH ₂ OEt	p.f. = 90-92°C

Los compuestos de fórmula general (1) pueden prepararse según se describe en los Esquemas 1 a 4 a continuación, en cuyo Ar, R¹, R³, R⁴ y R⁵ poseen los significados anteriormente dados, R⁶ es H o alquilo C₁₋₄, según se indicó (véase Esquema 1 a continuación); DMF es *N,N*-dimetilformamida, NBS es *N*-bromosuccinimida, NCS es *N*-clorosuccinimida y MCPBA es ácido *m*-cloroperbenzoico. Otras abreviaciones se definen en el texto.

Compuestos de fórmula (1), donde n es 0, pueden prepararse según se muestra en Esquema 1. Ésteres de fórmula (2), donde R⁶ es alquilo C₁₋₄, pueden ser halogenados para brindar haloésteres de fórmula (3), donde Hal es un átomo de

halógeno tal como bromo, cloro o yodo, mediante reacción con un agente de halogenación tal como *N*-bromosuccinimida, en un solvente adecuado tal como tetracloruro de carbono o acetonitrilo, en la presencia de un iniciador radical tal como AIBN (azo-*isobutironitrilo*), y una fuente ligera, a una temperatura entre ambiente y la temperatura de reflujo del solvente. Los compuestos de fórmula general (3) luego se hacen reaccionar con alcanotioles de fórmula general R^1SH , en presencia de una base tal como hidruro de sodio, en un solvente adecuado tal como DMF, para brindar compuestos de fórmula general (6), o se hacen reaccionar con sales de alcanotioles R^1SM^+ , donde M es un metal tal como sodio o litio, en un solvente adecuado tal como DMF, para brindar compuestos de fórmula general (6).

Esquema 1



De manera alternativa ésteres de fórmula general (4) son halogenados para brindar haloésteres de fórmula (5), donde Hal es un átomo de halógeno tal como

bromo, cloro o yodo, mediante reacción con un agente de halogenación 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 haloésteres de fórmula (5) se hacen reaccionar con

5 hidroxiheteroarilos ArOH, cuando Ar es según se definió antes, en presencia de una base tal como potasio *t*-butoxido, carbonato de potasio, o hidruro de sodio en un solvente adecuado tal como *t*-butanol, 1,4-dioxano o DMF, a una temperatura entre ambiente y la temperatura de reflujo del solvente, para brindar compuestos de fórmula (6). Los compuestos de fórmula (6) se hidrolizan en ácidos de fórmula

10 (7) mediante reacción con un hidróxido de metal alcali M^+OH^- , en un solvente adecuado tal como metanol acuoso, etanol, o THF (tetrahidrofurano) a una temperatura entre ambiente y la temperatura de reflujo del solvente. Los ácidos de fórmula (7) pueden ser condensados con aminas de fórmula (8), utilizando agentes de activación adecuados tal como HOBt (1-hidroxibenzotriazol) y EDC

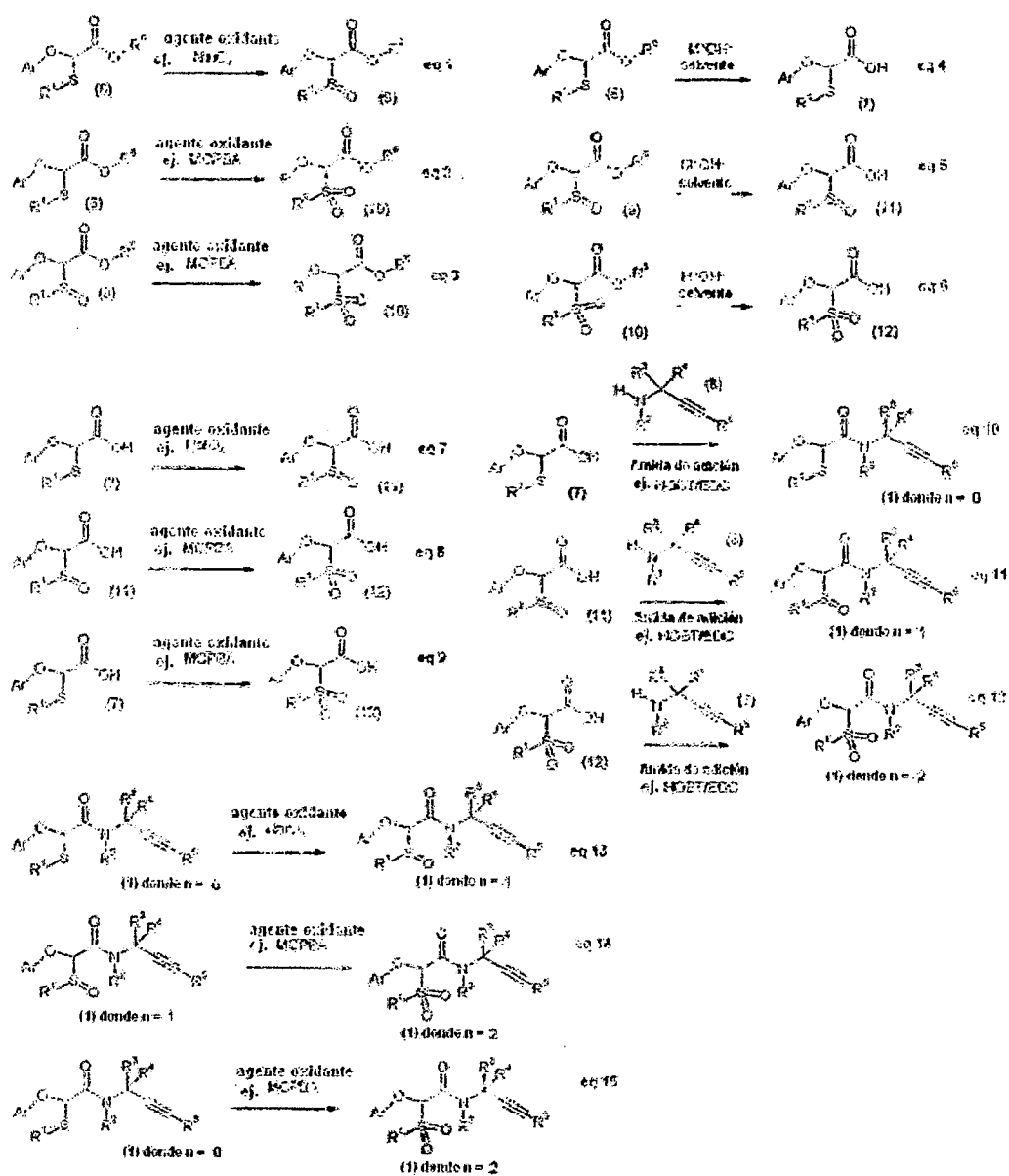
15 (1-etil-3-*N,N*-dimetilaminopropilcarbodiimida clorhidrato), a una temperatura entre 0°C y ambiente, para brindar compuestos de fórmula general (1) cuando *n* es 0.

Los compuestos de fórmula general (1), cuando *n* es 1 ó 2, se preparan mediante oxidación al estado de oxidación del sulfóxido (*n* es 1) o la sulfona (*n* es 2), según

20 se muestra en el Esquema 2. Por ejemplo, ésteres de la fórmula general (6) pueden oxidarse a 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 prepararse ya sea directamente de los compuestos de fórmula (6) con dos o más equivalentes de un

25 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 de sulfóxidos de fórmula (9) con uno o más equivalentes de ácido *m*-cloroperbenzoico. Los sulfuros de fórmula (6), sulfóxidos de fórmula (9) o sulfonas

de fórmula (10) pueden hidrolizarse en los correspondientes ácidos (7), (11) o (12) mediante reacción con un hidróxido de metal alcali 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
5 condensarse con aminas de fórmula (8), donde R^2 es hidrógeno, utilizando agentes de activación adecuados tal como HOBt y EDC, a una temperatura entre 0°C y ambiente, para brindar compuestos de fórmula general (1) donde n es 0, 1 ó 2.

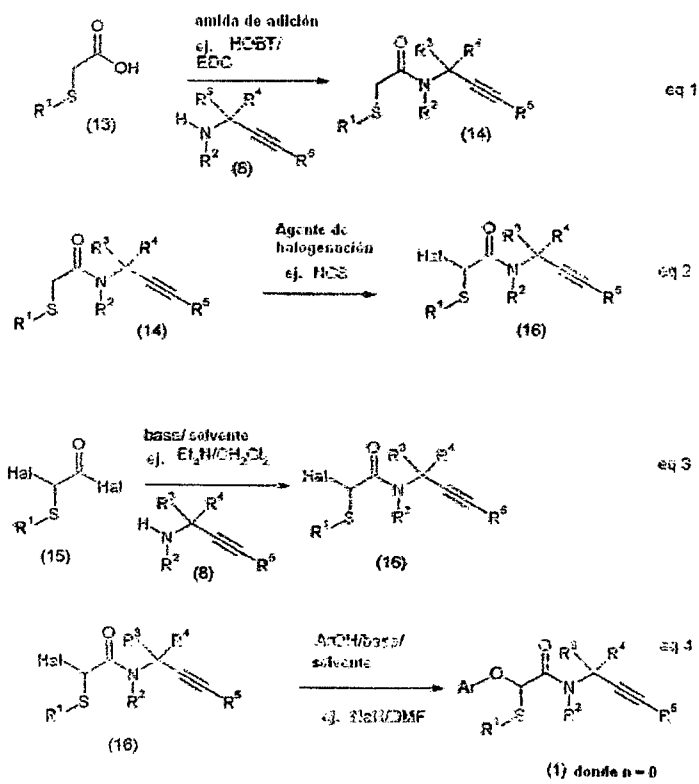
Esquema 2:

De modo similar, los sulfóxidos de fórmula (11) y de fórmula (1) donde n es 1 y R² es hidrógeno pueden prepararse a partir de sulfuros de fórmula (7) y de fórmula (1) donde n es 0 respectivamente, utilizando agentes oxidantes tal como metaperiodato de sodio o ácido m-cloroperbenzoico según se describió anteriormente. Las sulfonas de fórmula (12) y de fórmula (1) donde n es 2,

pueden prepararse ya sea de sulfuros de fórmula (7) y de fórmula (1) donde n es 0, mediante la utilización de al menos dos equivalentes de agentes oxidantes tal como ácido *m*-cloroperbenzoico, o de sulfóxidos de fórmula (11) y de fórmula (1) cuando n es 1, utilizando uno o más equivalentes de agentes oxidantes tal como
5 ácido *m*-cloroperbenzoico, según se describió anteriormente.

Los compuestos de fórmula (1) también pueden prepararse según se muestra en el Esquema 3. Los ácidos de fórmula (13) pueden condensarse con aminas de fórmula (3), utilizando agentes de activación apropiados tal como HOBt y EDC, a
10 una temperatura entre 0°C y temperatura ambiente, para brindar compuestos de fórmula (14). Los compuestos de fórmula (14) pueden halogenarse en compuestos de fórmula (16) utilizando un agente de halogenación tal como *N*-clorosuccinimida, en un solvente adecuado tal como tetracloruro de carbono o acetonitrilo, a una temperatura entre 0°C y ambiente. Las amidas de fórmula (16)
15 también pueden prepararse de haluros de ácido de fórmula (15) mediante reacción con aminas de fórmula (8) en presencia de una base tal como trietilamina en un solvente adecuado tal como diclorometano, a una temperatura entre 0°C y ambiente.

Esquema 3



Los halosulfuros de fórmula (16) pueden hacerse reaccionar con hidroxi (hetero)arilos $ArOH$, en presencia de una base tal como carbonato de potasio o hidruro de sodio, en un solvente adecuado tal como DMF, entre 0°C y 80°C, para proporcionar compuestos de fórmula (1) donde n es 0.

Según se muestra en Esquema 4, las aminas de la fórmula general (20), que son ejemplo ejemplos de aminas de la fórmula general (8) donde R^2 es H, pueden prepararse mediante alquilación de un aminoalquino sililo protegido de la fórmula general (18) utilizando una base adecuada, tal como *n*-butil litio, seguido de la reacción con un reactivo de alquilación adecuado R^5LG , tal como un alquil yoduro, por ejemplo, metil yoduro, para formar un compuesto alquilado de la fórmula

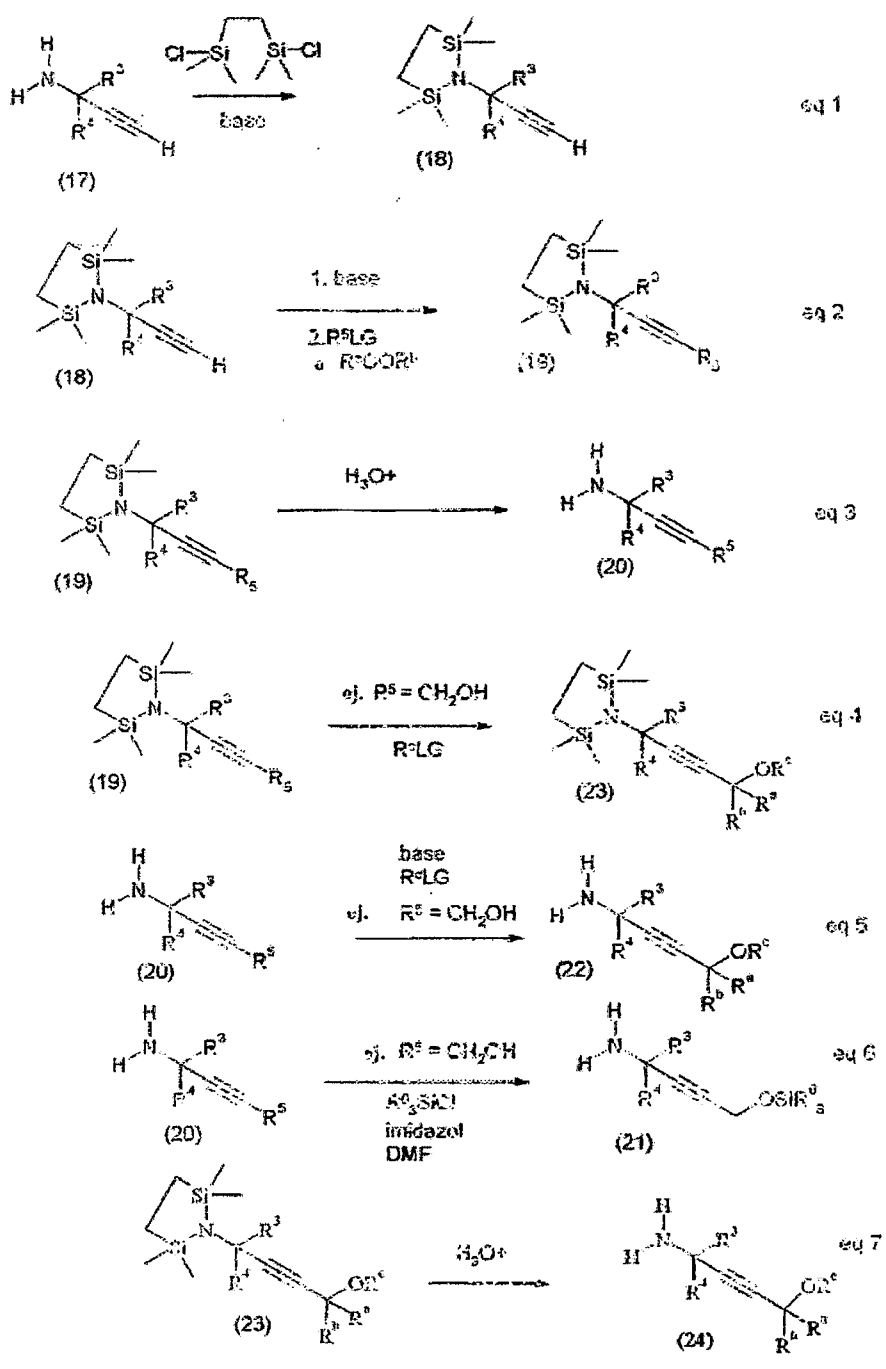
general (19). En un procedimiento similar, un aminoalquino sililo protegido de la fórmula general (18) puede hacerse reaccionar con un derivado carbonil R^aCOR^b , por ejemplo formaldehído, utilizando una base adecuada, tal como *n*-butil litio, a fin de proporcionar un aminoalquino (19) que contiene un resto hidroxialquilo. El

5 grupo protector sililo luego puede ser eliminado de un compuesto de la fórmula general (19) con, por ejemplo, un ácido acuoso para formar un aminoalquino de la fórmula general (20). Los aminoalquinos de la fórmula general (20) pueden adicionalmente derivatizarse, por ejemplo cuando R^5 es un grupo hidroxialquilo, por ejemplo, mediante reacción de un compuesto de la fórmula general (20) con

10 un agente de sililación, por ejemplo cloruro de *t*-butildimetilsilil, para brindar un derivado sililado sobre oxígeno de la fórmula general (21). Adicionalmente, un compuesto de la fórmula general (20) puede tratarse con una base, tal como hidruro de sodio o potasio *bis*(trimetilsilil)amida seguido de un compuesto R^cLG , para dar un compuesto de la fórmula general (22). En una secuencia alternativa,

15 un compuesto de fórmula general (19) puede tratarse con una base, tal como sodio o potasio *bis*(trimetilsilil)amida, seguido de un compuesto R^cLG , donde LG representa un grupo saliente tal como un halógeno, o éster de sulfonato tal como OSO_2Me , o OSO_2 -4-tolilo, por ejemplo etil yoduro, para dar, luego de la eliminación del grupo protector sililo, compuestos de fórmula general (22).

Esquema 4



Los aminoalquinos sililo protegidos de la fórmula general (18) pueden obtenerse mediante la reacción de aminas de fórmula general (17) con 1,2-bis-

(clorodimetilsilil)etano en presencia de una base adecuada, tal como una base amina terciaria orgánica, por ejemplo, trietilamina.

Las aminas de la fórmula general (17) se encuentran disponibles comercialmente
5 o pueden prepararse mediante métodos de literatura convencionales (véase, por ejemplo, EP-A-0834498).

Los compuestos de fórmula (1) son funguicidas activos y pueden utilizarse para controlar uno o varios de los siguientes patógenos: *Pyricularia oryzae*
10 (*Magnaporthe grisea*) en arroz y trigo y otras *Pyricularia* spp. en otros huéspedes; *Puccinia triticina* (o *recondita*), *Puccinia striiformis* y otras royas en trigo, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* y otras royas en cebada, y royas en otros huéspedes (por ejemplo césped, centeno, café, peras, manzanas, maní, remolacha azucarera, vegetales y plantas ornamentales); *Erysiphe cichoracearum* en
15 cucurbitas (por ejemplo melón); *Blumeria* (o *Erysiphe*) *graminis* (oídio de los cereales) en cebada, trigo, centeno y césped y otros oídios en diversos huéspedes, tal como *Sphaerotheca macularis* en lúpulos, *Sphaerotheca fusca* (*Sphaerotheca fuliginea*) en cucurbitas (por ejemplo pepino), *Leveillula taurica* en tomates, berenjena y pimiento verde, *Podosphaera leucotricha* en manzanas y
20 *Uncinula necator* en vides ; *Cochliobolus* spp., *Helminthosporium* spp., *Drechslera* spp. (*Pyrenofora* spp.), *Rhinchosporium* spp., *Mycosphaerella graminicola* (*Septoria tritici*) y *Phaeosphaeria nodorum* (*Stagonospora nodorum* o *Septoria nodorum*), *Pseudocercospora herpotrichoides* y *Gaeumannomyces graminis* en cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno), césped y otros huéspedes;
25 *Cercospora arachidicola* y *Cercosporidium personatum* en maní y otras *Cercospora* spp. En otros huéspedes, por ejemplo remolacha azucarera, bananas, soja y arroz; *Botrytis cinerea* (moho gris) en tomates, frutillas, vegetales, vides y

otros huéspedes y otras *Botrytis* spp. en otros huéspedes; *Alternaria* spp. en
 vegetales (por ejemplo zanahorias), aceite de colza, manzanas, tomates, papas,
 cereales (por ejemplo trigo) y otros huéspedes; *Venturia* spp. (incluyendo *Venturia*
inaequalis (sarna)) en manzanas, o peras, frutas con pepa, nuez de árbol y otros
 5 huéspedes; *Cladosporium* spp. en una variedad de huéspedes incluyendo
 cereales (por ejemplo trigo) y tomates; *Monilinia* spp. En frutas con pepa, nueces
 de árbol y otros huéspedes; *Didymella* spp. En tomates, césped, trigo, cucurbitas y
 otros huéspedes; *Foma* spp. En colza, césped, arroz, papas, trigo y otros
 huéspedes; *Aspergillus* spp. y *Aureobasidium* spp. en trigo, madera y otros
 10 huéspedes; *Ascochita* spp. en arvejas, trigo, cebada y otros huéspedes;
Stemfilium spp. (*Pleospora* spp.) en manzanas, peras, cebollas y otros
 huéspedes; enfermedades estivales (por ejemplo podredumbre amarga
 (*Glomerella cingulata*), podredumbre negra o mancha circular en la hoja
 (*Botryosphaeria obtusa*), mancha de Brooks del fruto (*Mycosphaerella pomi*), roya
 15 del cedro-manzana (*Gymnosporangium juniperi-virginianae*), mancha de hollín
 (*Gloeodes pomigena*), mancha de mosca (*Schizothyrium pomi*) y podredumbre
 blanca (*Botryosphaeria dothidea*)) en manzanas y peras; *Plasmopara viticola* en
 vides; otros mildiu, tal como *Bremia lactucae* en lechuga, *Peronospora* spp. en
 soja, tabaco, cebollas y otros huéspedes, *Pseudoperonospora humuli* en lúpulos y
 20 *Pseudoperonospora cubensis* en cucurbitas; *Pythium* spp. (incluyendo *Pythium*
ultimum) en césped y otros huéspedes; *Phytophthora infestans* en papa y tomates
 y otras *Phytophthora* spp. En vegetales, frutillas, palta, pimiento, ornamentales,
 tabaco, cacao y otros huéspedes; *Thanateforus cucumeris* en arroz y césped y
 otras *Rhizoctonia* spp. en diversos huéspedes tal como trigo y cebada, maní,
 25 vegetales, algodón y césped; *Sclerotinia* spp. en césped, maní, papas, colza y
 otros huéspedes; *Sclerotium* spp. en césped, maní y otros huéspedes; *Gibberella*
fujikuroi en arroz; *Colletotrichum* spp. en una variedad de huéspedes incluyendo

- césped, café y vegetales; *Laetisaria fuciformis* en césped; *Mycosphaerella* spp. en bananas, maní, fruta cítrica, pecanas, papaya y otros huéspedes; *Diaporthe* spp. en frutas cítricas, soja, melón, peras, lupino y otros huéspedes; *Elsinoe* spp. en frutas cítricas, vides, olivos, pecanas, rosas y otros huéspedes; *Verticillium* spp. en
- 5 una variedad de huéspedes que incluyen lúpulos, papas y tomates; *Pyrenopeziza* spp. en colza y otros huéspedes; *Oncobasidium theobromae* en cacao provocando muerte regresiva por raya vascular; *Fusarium* spp., *Typhula* spp., *Microdochium nivale*, *Ustilago* spp., *Urocistis* spp., *Tilletia* spp. y *Claviceps purpurea* en una variedad de huéspedes pero particularmente en trigo, cebada,
- 10 césped y maíz; *Ramularia* spp. en remolacha azucarera, cebada y otros huéspedes; enfermedades posterior a la recolección particularmente de fruta (por ejemplo *Penicillium digitatum*, *Penicillium italicum* y *Trichoderma viride* en naranjas, *Colletotrichum musae* y *Gloeosporium musarum* en bananas y *Botrytis cinerea* en uvas); otros patógenos en vides, especialmente *Eutypa lata*,
- 15 *Guignardia bidwellii*, *Phellinus igniarius*, *Fomopsis viticola*, *Pseudopeziza tracheifila* y *Stereum hirsutum*; otros patógenos en árboles (por ejemplo *Lofodermium seditiosum*) o maderas, especialmente *Cephaloascus fragrans*, *Ceratocistis* spp., *Ofiostoma piceae*, *Penicillium* spp., *Trichoderma pseudoconingii*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma harzianum*, *Aspergillus niger*, *Leptogratium lindbergi* y
- 20 *Aureobasidium pullulans*; y vectores fúngicos de enfermedades virales (por ejemplo *Polymyxa graminis* en cereales como el vector del virus del mosaico amarillo de la cebada (BYMV) y *Polymyxa betae* en remolacha azucarera como el vector de rizomania).
- 25 Los compuestos de fórmula (1) muestran particularmente buena actividad contra la clase de patógenos Oomycete tal como *Phytophthora infestans*, especies

Plasmopara, por ej. especies *Plasmopara viticola* y *Pythium* por ej. *Pythium ultimum*.

Un compuesto de fórmula (1) puede moverse de manera acropetal, en dirección a
5 la base o localmente en el tejido de la planta para resultar activo contra uno o
varios hongos. Además, un compuesto de fórmula (1) puede ser suficientemente
volátil para ser activo en la fase de vapor contra uno o más hongos en la planta.

La invención además proporciona un método par combatir o controlar hongos
10 fitopatógenicos que comprende la aplicación de una cantidad fungicidamente
eficaz de un compuesto de fórmula (1), o una composición que comprende un
compuesto de fórmula (1), a una planta, a una semilla de una planta, al sitio de la
planta o la semilla o a la tierra o cualquier otro medio de crecimiento de la planta,
por ej. solución nutriente.

15

El término "planta" según se utiliza en la presente incluye plántulas, arbustos y
árboles. Adicionalmente, el método fungicida de la invención incluye tratamientos
preventivos, curativo, sistémico, erradicante y antiesporulante.

20 Los compuestos de fórmula (1) se utilizan preferentemente para propósitos
relacionados con la agricultura, horticultura y hierba de césped en la forma de una
composición.

A fin de aplicar un compuesto de fórmula (1) a una planta, a una semilla de una
25 planta, al sitio de la planta o la semilla o a la tierra o cualquier otro medio de
crecimiento, un compuesto de fórmula (1) generalmente se formula en
composiciones que incluyen, además del compuesto de fórmula (1), un diluyente

inerte o portador adecuado y, de manera opcional, un agente tensioactivo (SFA). Los SFA son productos químicos que son capaces de modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfases líquida/sólida, líquida/aire o líquida/líquida) mediante la disminución de la tensión interfacial y así conduciendo a cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (ya sean formulaciones sólidas y líquidas) comprendan, en peso, 0,0001 a 95%, con más preferencia 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, de un compuesto de fórmula (1). La composición se utiliza por lo general para el control de hongos de modo tal que un compuesto de fórmula (1) es aplicado en una proporción que varía desde 0,1g a 10kg por hectárea, preferentemente desde 1g a 6kg por hectárea, con mayor preferencia desde 1g a 1kg por hectárea.

Cuando se utiliza en el tratamiento de semilla, un compuesto de fórmula (1) se utiliza en una proporción de 0,0001g a 10g (por ejemplo 0,001g o 0,05g), preferentemente 0,005g a 10g, con más preferencia 0,005g a 4g, por kilogramo de semilla.

En otro aspecto la presente invención proporciona una composición fungicida que comprende una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (1) y un portador adecuado o diluyente de este.

Aún en un aspecto adicional la invención proporciona un método para combatir y controlar hongos en un sitio, que comprende el tratamiento del hongo, o el sitio del hongo con una cantidad fungicidamente eficaz de una composición que comprende un compuesto de fórmula (1).

Las composiciones pueden ser elegidas de un número de tipos de formulación, incluyendo polvos (*DP según sus siglas en inglés*), polvos solubles (*SP*), gránulos solubles en agua (*SG*), gránulos dispersables en agua (*WG*), polvos humectables (*WP*), gránulos (*GR*) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (*SL*),
5 líquidos miscibles en aceite (*OL*), líquidos de volumen ultra bajo (*UL*), concentrados emulsionables (*EC*), concentrados dispersables (*DC*), emulsiones (tanto de aceite en agua (*EW*) y agua en aceite (*EO*)), micro-emulsiones (*ME*), concentrados en suspensión (*SC*), aerosoles, formulaciones de fumigación/humo, suspensiones en cápsulas (*CS*) y formulaciones de tratamiento de semilla. El tipo
10 de formulación seleccionado en cualquier circunstancia dependerá del propósito particular contemplado y las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (1).

Los polvos (*DP*) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con
15 uno o varios diluyentes sólidos (por ejemplo arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, diatomeas (*kieselguhr*), tiza, tierra de diatomeas, fosfatos de calcio, calcio y carbonatos de magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros portadores orgánicos e inorgánicos sólidos) y moliendo mecánicamente la mezcla en un fino polvo.

20

Los polvos solubles (*SP*) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con uno o varias sales inorgánicas solubles en agua (tal como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o varios sólidos orgánicos solubles en agua (tal como un polisacárido) y, de manera opcional, uno o varios
25 agentes humectantes, uno o varios agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar dispersibilidad/solubilidad en agua. La mezcla luego se

muele en un fino polvo. También pueden granularse composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

Los polvos humectables (*WP*) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con uno o varios diluyentes sólidos o portadores, uno o varios agentes humectantes y, de preferencia, uno o varios agentes dispersantes y, de manera opcional, uno o varios agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla luego se muele en un fino polvo. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (*WG*).

10

Los gránulos (*GR*) pueden formarse ya sea granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (1) y uno o varios diluyentes en polvo sólidos o portadores, o de gránulos vacíos premoldeados absorbiendo un compuesto de fórmula (1) (o una solución de este, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulguita, tierra de fuller, diatomeas kieselguhr, tierra de diatomeas o tierra de maíz) o mediante adsorción de un compuesto de fórmula (1) (o una solución de este, en un agente adecuado) en un material con núcleo resistente (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando si es necesario. Los agentes que se utilizan generalmente para ayudar a la absorción o adsorción incluyen a solventes (tal como solventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes de adherencia (tal como polivinil acetatos, polivinil alcoholes, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o varios de otros aditivos en los gránulos (por ejemplo un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

20

25

Los concentrados dispersables (*DC*) se pueden preparar mediante la disolución un compuesto de fórmula (1) en agua o un solvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o glicol éter. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o para prevenir la
5 cristalización en un tanque de aerosol).

Los concentrados emulsionables (*EC*) o emulsiones del tipo aceite en agua (*EW*) pueden prepararse mediante la disolución de un compuesto de fórmula (1) en un solvente orgánico (que opcionalmente contiene uno o varios agentes
10 humectantes, uno o varios agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los solventes orgánicos adecuados para utilizar en los *EC* incluyen a hidrocarburos aromáticos (tal como alquilbencenos o alquilnaftalenos, que se ejemplifican con **SOLVESSO 100**, **SOLVESSO 150** y **SOLVESSO 200**; **SOLVESSO** es una **Marca Registrada**), cetonas (tal como ciclohexanona o
15 metilciclohexanona), alcoholes (tal como bencil alcohol, furfuril alcohol o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tal como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetil amidas de ácidos grasos (tal como dimetilamida C_8 - C_{10} de ácido graso) e hidrocarburos clorinados. Un producto *EC* puede emulsionar espontáneamente al agregado del agua, para producir una emulsión con suficiente estabilidad para
20 permitir la aplicación en aerosol mediante el mecanismo apropiado. La preparación de una *EW* implica obtener un compuesto de fórmula (1) ya sea como un líquido (de no ser un líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, generalmente por debajo de 70°C) o en solución (mediante su disolución en un solvente apropiado) y luego emulsionando el
25 líquido resultante o solución en agua que contiene uno o varios *SFA*, a alta velocidad, para producir una emulsión. Los solventes adecuados para utilizar en las *EW* incluyen a aceites vegetales, hidrocarburos clorinados (tal como

clorobencenos), solventes aromáticos (tal como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros solventes orgánicos apropiados que poseen una baja solubilidad en agua.

- Las microemulsiones (*ME*) se pueden preparar mediante la mezcla de agua con una combinación de uno o varios solventes con uno o varios *SFA*, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (1) se encuentra presente inicialmente tanto en el agua o el solvente/combinación *SFA*. Los solventes adecuados para utilizar en las *ME* incluyen a aquellos anteriormente descritos para utilizar en los *EC* o en las *EW*.
- Una *ME* puede ser tanto un sistema aceite en agua o un sistema agua en aceite (el sistema que esté presente se determinará por las mediciones de conductividad) y será adecuado para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una *ME* es adecuada para ser diluida en agua, ya sea permaneciendo como una microemulsión o formando una emulsión estándar del tipo aceite en agua.

- Los concentrados en suspensión (*SC*) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas finamente divididas insolubles de un compuesto de fórmula (1). Los *SC* se pueden preparar triturando en forma de bolas o cuentas el compuesto sólido de fórmula (1) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o varios agentes dispersantes, para producir una suspensión de finas partículas del compuesto. Uno o varios agentes humectantes pueden incluirse en la composición y un agente de suspensión puede incluirse para reducir la proporción en la cual las partículas se asientan. De manera alternativa, un compuesto de fórmula (1) puede molerse en seco y agregarse al agua, que contiene agentes anteriormente descritos, para producir el producto final deseado.

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula (1) y un propulsor adecuado (por ejemplo *n*-butano). Un compuesto de fórmula (1) también se puede disolver o dispersar en un medio adecuado (por ejemplo agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para utilizar en bombas de aerosol no presurizadas, que se accionan a mano.

Un compuesto de fórmula (1) se puede mezclar en el estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contiene al compuesto.

Las suspensiones en cápsula (CS) se pueden preparar en un modo similar al de la preparación de las formulaciones de EW pero con un paso de polimerización adicional de manera tal que se obtenga una dispersión acuosa de gotitas de aceite, donde cada gotita de aceite es encapsulada por una cubierta polimérica y contiene un compuesto de fórmula (1) y, de manera opcional, un portador o diluyente del mismo. La cubierta polimérica se puede producir ya sea mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden establecerse para liberación controlada del compuesto de fórmula (1) y pueden ser utilizadas para el tratamiento de semillas. Un compuesto de fórmula (1) también se puede formular en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta, controlada del compuesto.

Una composición también puede incluir uno o varios aditivos para mejorar el desempeño biológico de la composición (por ejemplo mejorando la humectación, retención o distribución en las superficies; resistencia a la lluvia en las superficies

tratadas; o la aplicación o movilidad de un compuesto de fórmula (1)). Tales aditivos incluyen a agentes tensioactivos, aditivos en aerosol con base de aceites, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites de plantas naturales (tal como aceite de soja y de colza), y mezclas de estos con otros coadyuvantes bio-
5 mejorados (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de fórmula (1)).

Un compuesto de fórmula (1) también se puede formular para utilizar como un tratamiento de semilla, por ejemplo como una composición en polvo, que incluye
10 un polvo para el tratamiento de semilla seco (*DS*), un polvo soluble en agua (*SS*) o un polvo dispersable en agua para tratamiento de lechada (*WS*), o como una composición líquida, que incluye un concentrado en fluido (*FS*), una solución (*LS*) o una suspensión en cápsula (*CS*). Las preparaciones de las composiciones *DS*, *SS*, *WS*, *FS* y *LS* son muy similares a aquellas de las composiciones *DP*, *SP*, *WP*,
15 *SC* y *DC* respectivamente, descritas con anterioridad. Las composiciones para el tratamiento de semilla pueden incluir un agente pasa ayudar la adherencia de la composición a la semilla (por ejemplo un aceite mineral o una barrera formadora de película).

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

Los *SFA* adecuados del tipo catiónico incluyen a compuestos de amonio cuaternarios (por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolinas y sales de
25 amina.

Los *SFA* aniónicos adecuados incluyen a 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 dodecilbencenosulfonato de sodio, dodecilbencenosulfonato de calcio, butilnaftaleno sulfonato y mezclas de di-isopropil- y tri-isopropil-naftalen sulfonatos de sodio), éter sulfatos, alcohol éter sulfatos (por ejemplo lauret-3-sulfato de sodio), éter carboxilatos (por ejemplo lauret-3-carboxilato de sodio), fosfato ésteres (productos de la reacción entre uno o varios alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente mono-ésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo la reacción entre lauril alcohol y ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, parafina o olefino sulfonatos, tauratos y lignosulfonatos.

Los SFA adecuados del tipo anfotérico incluyen a botainas, propionatos y glicinatos.

Los SFA adecuados del tipo no iónico incluyen a productos de condensación de óxidos de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, con alcoholes grasos (tal como oleil alcohol o cetil alcohol) o con alquilfenoles (tal como octilfenol, nonilfenol o octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo polietilen glicol ésteres de ácido graso); óxidos de amina (por ejemplo óxido de lauril dimetil amina); y lecitinas.

Los agentes de suspensión adecuados incluyen a coloides hidrofílicos (tal como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas expansivas (tal como bentonita o atapulgita).

Un compuesto de fórmula (1) se puede aplicar mediante cualquiera de los medios conocidos de aplicación de compuestos fungicidas. Por ejemplo, se puede aplicar, formulada o sin formular, a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de ser plantada o a otro medio en el cual las plantas están creciendo o van a ser plantadas (tal como la tierra que rodea las raíces, en términos generales la tierra, agua de arrozal o sistemas de cultivo hidropónico), directamente o se puede rociar, espolvorear, aplicar mediante inmersión, aplicar como una formulación en crema o pasta, aplicar como un vapor o aplicar a través de distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en tierra o en un ambiente acuoso.

Un compuesto de fórmula (1) también puede ser inyectado dentro de las plantas o rociado sobre la vegetación utilizando técnicas de rociado electrodinámicas u otros métodos de volumen bajo, o aplicarse por sistemas de riego por tierra o aéreos.

Las composiciones para utilizar como preparaciones acuosas (soluciones acuosas o dispersiones) por lo general se suministran en la forma de un concentrado que contiene una alta proporción del ingrediente activo, siendo el concentrado agregado al agua antes de su uso. Estos concentrados, los cuales pueden incluir a *DC*, *SC*, *EC*, *EW*, *ME*, *SG*, *SP*, *WP*, *WG* y *CS*, con frecuencia se requieren para soportar el almacenamiento por períodos prolongados y, luego de dicho almacenamiento, son capaces de agregar al agua para formar preparaciones acuosas las cuales permanecen homogéneas por un tiempo suficiente para hacer posible su aplicación mediante equipos convencionales de

rociado. Dichas preparaciones acuosas pueden contener cantidades variadas de un compuesto de fórmula (1) (por ejemplo 0,0001 a 10%, en peso) dependiendo del propósito para el cual van a ser utilizadas.

- 5 Un compuesto de fórmula (1) puede utilizarse en mezclas con fertilizantes (por ejemplo fertilizadores que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Los tipos de formulaciones adecuadas incluyen a gránulos de fertilizantes. Las mezclas contienen adecuadamente hasta 25% en peso del compuesto de fórmula (1).
- 10 La invención por lo tanto también proporciona una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (1).

- Las composiciones de esta invención puede contener otros compuestos que poseen actividad biológica, por ejemplo micronutrientes o compuestos que poseen
- 15 actividad fungicida similar o complementaria o que tiene actividad reguladora del crecimiento de las plantas, herbicida, insecticida, nematocida o acaricida.

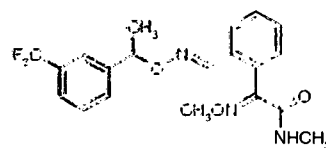
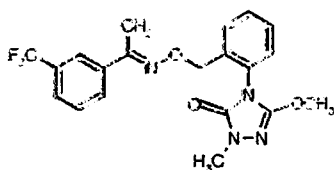
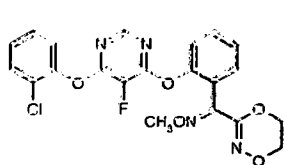
- Mediante la inclusión de otro fungicida, la composición resultante puede tener un espectro de actividad más amplio o un nivel de actividad intrínseco mayor que el
- 20 compuesto de fórmula (1) solo. Además el otro fungicida puede tener un efecto sinergista en la actividad fungicida del compuesto de fórmula (1).

- El compuesto de fórmula (1) puede ser solo el ingrediente activo de la composición o puede mezclarse con uno o varios ingredientes activos adicionales
- 25 tal como un pesticida, fungicida, sinergista, herbicida o regulador del crecimiento de las plantas cuando resulte apropiado. Un ingrediente activo adicional puede proporcionar una composición que tenga un espectro de actividad más amplio o

mayor persistencia en el sitio; coordinar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo aumentando la velocidad del efecto o superando la resistencia) del compuesto de fórmula (1); o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de resistencia a componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular
 5 dependerá de la utilidad deseada de la composición.

Los ejemplos de compuestos fungicidas que pueden incluirse en la composición de la invención son AC 382042 (*N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi) propionamida), acibenzolar-S-metil, alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol,
 10 azafenidin, azoxistrobin, benalaxil, benomil, bentiavalicarb, biloxazol, bitertanol, blasticidin S, boscalid (nuevo nombre para nicobifen), bromuconazol, bupirinato, captafol, captan, carbendazim, carbendazim clorhidrato, carboxin, carpropamid, carvone, CGA 41396, CGA 41397, quinometionato, clorbenztiazona, clorotalonil, clorozolinate, clozilacon, compuestos que contienen cobre tal como oxiclورو de
 15 cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, tallato de cobre, y mezcla de Bordeaux, ciamidazosulfamid, ciazofamid (IKF-916), ciflufenamid, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, di-2-piridil bisulfuro 1,1'-dióxido, diclofluanid, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, O,O-di-iso-propil-S-bencil tiofosfato, dimefluazol, dimetconazol,
 20 dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobin, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecil dimetil amonio, dodemorf, dodina, doguadine, edifenfos, epoxiconazol, etaboxam, etirimol, etil (Z)-N-bencil-N([metil(metil-tioetilidenaminooxicarbonil)-amino]tio)-β-alaninato, etridiazol, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil (AC 382042), fempiclonil, fen-
 25 propidin, fenpropimorf, fentin acetato, fentin hidróxido, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf, fluoroimide, fluoxastrobin, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio,

fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatine, hexaconazol, hidroxiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminoctadine, iminoctadine triacetato, ipconazol, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb, isopropanil butil carbamato, isoprotiolane, kasugamicin, kresoxim-metil, LY186054, LY211795, LY 248908, 5 mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metalaxil M, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominostrobin, metrafenona, MON65500 (*N*-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida), miclobutanil, NTN0301, neoasozin, níquel dimetilditiocarbamato, nitrotale-isopropil, nuarimol, ofurace, compuestos organomercurio, orisastrobin, oxadixil, oxasulfuron, ácido oxolínico, 10 oxpoconazol, oxicarboxin, pefurazoato, penconazol, pencicuron, fenazin óxido, ácidos de fósforo, ftalide, picoxistrobin, polioxin D, poliram, probenazol, procloraz, procimidone, propamocarb, propamocarb clorhidrato, propiconazol, propineb, ácido propiónico, proquinazid, protioconazol, piraclostrobin, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrin, compuestos de amonio cuaternario, 15 quinometionato, quinoxifen, quintozeno, siltiofam (MON 65500), S-imazalil, simeconazol, sipconazol, pentaclorofenato de sodio, spiroxamina, streptomycin, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnazene, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metil, tiram, tiadinil, timibenconazol, tolclufos-metil, tolilfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, triciclazol, 20 tridemorf, trifloxistrobin, triflumizol, triforine, triticonazol, validamicin A, vapam, vinclozolin, XRD-563, zineb, ziram, zoxamide y compuestos de las fórmulas:



Los compuestos de fórmula (1) pueden mezclarse con tierra, césped u otro medio de afianzamiento para la protección de plantas contra enfermedades fúngicas que tienen las semillas, que tienen las tierras o las hojas.

- 5 Algunas mezclas pueden contener ingredientes activos, que poseen propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes de manera tal que no se prestan fácilmente al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias se pueden preparar otro tipo de formulaciones. Por ejemplo, cuando un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro un líquido
- 10 insoluble en agua, no obstante puede existir la posibilidad de dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua mediante la dispersión el ingrediente activo sólido como una suspensión (utilizando una preparación análoga a aquella de un SC) pero dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (utilizando una preparación análoga a aquella de una EW). La
- 15 composición resultante es una formulación suspoemulsión (SE).

La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO 1

- 20 Este Ejemplo ilustra la preparación de 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (compuesto No.1 de Tabla 1).

Etapas 1: Preparación de 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ol

Paso 1: Preparación de 8-Metil-6-nitro-quinolina

- Se agregaron sal de sodio de ácido 3-Nitro-bencenosulfónico (78,8 g) y propano-
- 25 1,2,3-triol (108,95 g) a temperatura ambiente a una solución recién preparada de ácido sulfúrico (95-97%) (193,4 g) en agua (82,9 g). La solución resultante es agitada a 100°C y se agregó 2-Metil-4-nitro anilina (50,0 g). La mezcla de

reacción es luego agitada a 150°C durante 4 hrs. La mezcla de reacción es enfriada a temperatura ambiente y luego tratada con agua, se neutralizó cuidadosamente con NaHCO₃ en polvo y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con solución NaCl saturada, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante filtración instantánea sobre gel de sílice (hexano/acetato de etilo) y luego se recrystalizó en isopropanol para dar 8-Metil-6-nitro-quinolina (27,44 g) como un sólido de color amarillo.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 9,10 (1H, sm); 8,62 (1H, sm); 8,30 (2H, sm); 7,58 (1H, dd), 2,88 (3H, s).

Paso 2: Preparación de 3-Cloro-8-metil-6-nitro-quinolina

Se agitaron 8-Metil-6-nitro-quinolina (8,22 g) y N-Clorosuccinimida (11,66 g) en ácido acético libre de agua (100 ml) a 80°C durante 48 hrs. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente luego, se trató con agua, se neutralizó cuidadosamente con NaHCO₃ sólido (polvo) y luego se agitó a T.A. durante 30 minutos. Se agregó cuidadosamente tiosulfato de sodio en polvo para eliminar el exceso de N-Clorosuccinimida. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 hrs., se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con solución NaCl saturada, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró bajo presión reducida. El residuo se trituró en *ter*-butil metil éter para dar 3-Cloro-8-metil-6-nitro-quinolina (6,36 g) como un sólido de color blanco.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 9,00 (1H, sd); 8,54 (1H, sm); 8,31 (1H, sm); 8,27 (1H, sd), 2,88 (3H, s).

Paso 3: Preparación de 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ilamina

Se agregó a temperatura ambiente hierro (17,52 g) a una mezcla de 3-Cloro-8-metil-6-nitro-quinolina (10,58 g) en ácido acético /agua/acetato de etilo (145 ml/6,3 ml/14,3 ml). La mezcla de reacción se agitó a 60°C durante 2 hrs. luego, se

filtró sobre celite. El cuidadoso agregado de solución de hidróxido de sodio acuosa (2N) llevó el pH del medio a 10. Luego de la extracción con acetato de etilo, la fase orgánica se lavó con solución NaCl saturada, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró bajo presión reducida para dar 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ilamina (9,21 g) como un residuo crudo sólido de color marrón claro el cual se utilizó en el siguiente paso sin purificación adicional.

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8,52 (1H, sm); 7,80 (1H, sm); 6,98 (1H, sm); 6,63 (1H, sm), 3,95 (2H, bs); 2,68 (3H, s).

Paso 4: Preparación de 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ol

Se calentaron 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ilamina (12,00 g) en una mezcla de ácido fosfórico (400 ml) y agua (40 ml) a 170°C durante 24 hrs. en un autoclave (presión: 1,0–2,7 bar). La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente luego, se trató con agua (1000 ml) y se agitó a temperatura ambiente durante 2 hrs. El precipitado se filtró completamente para dar un primer lote de 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ol (5,39 g + 1,36 g = 6,75 g) como un sólido de color marrón. El filtrado se extrajo (4x) con acetato de etilo. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró bajo presión reducida para dar un segundo lote de 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ol (6,41 g) como un sólido de color marrón claro.

^1H NMR ($\text{DMSO } d_6$) δ ppm: 10,1 (1H, bs); 8,61 (1H, sd); 8,29 (1H, sd); 7,18 (1H, sm), 6,96 (1H, sm); 2,62 (3H, s).

Etapas 2: Preparación etil éster de ácido Cloro-metilsulfanil-acético

A una solución agitada de etil (metiltio)acetato (10,8 ml) en diclorometano (300ml) enfriada a -15°C se agregó por goteo cloruro de sulfuril (8,1ml). La mezcla se dejó entibiar a temperatura ambiente por dos horas y luego se concentró bajo presión reducida para dar etil éster de ácido cloro-metilsulfanil-acético crudo como un líquido incoloro. El producto se utilizó en el siguiente paso sin purificación adicional.

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 5,35 (1H, s); 4,25 (2H, m); 2,30 (3H,s); 1,30 (3H, t).

Etapas 3: Preparación de 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida de acuerdo con el Esquema 1

Paso 1: Preparación de etil éster de ácido (3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-metilsulfanil-acético

Etil éster de ácido Cloro-metilsulfanil-acético (7,03 g) del Ejemplo 1, etapa 2 anterior y , carbonato de potasio seco (24,02 g) se agregaron a una solución de 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ol (6,73 g) en N,N-dimetilformamida (50 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a 60°C durante 3 hrs. luego se trató con agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con una solución NaCl saturada, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía instantánea (hexano/acetato de etilo) para dar etil éster de ácido (3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-metilsulfanil-acético (7,58 g) como un aceite de color amarillo.

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8,70 (1H, sm); 7,98 (1H, sm); 7,34 (1H, sm); 6,95 (1H, sm), 5,68 (1H, s); 4,35 (2H, qd); 2,76 (3H, s); 2,25 (3H, s); 1,34 (3H, t).

Paso 2: Preparación de ácido (3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-metilsulfanil-acético

A etil éster de ácido (3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi) metilsulfanil acético (7,53 g) en metanol (100 ml) a temperatura ambiente se agregó una solución acuosa de hidróxido de sodio (2N; 17,33 ml). La mezcla de reacción se agitó a 70°C durante 1 hr y se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego, ~90% del solvente se evaporó. El residuo se trató con agua y la mezcla resultante se llevó a pH=1 con el agregado de una solución acuosa de HCl (1N). El precipitado se filtró completamente, se lavó con agua y se secó bajo presión reducida para dar ácido (3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi) metilsulfanil acético (6,69 g) como un sólido de color amarillo.

^1H NMR (DMSO d_6) δ ppm: 13,5 (1H, bs); 8,73 (1H, sm); 8,34 (1H, sm); 7,42 (1H, sm); 7,29 (1H, sm), 6,04 (1H, s); 2,68 (3H, s); 2,25 (3H, s); 2,17 (3H, s).

Paso 3: Preparación de 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida

Se agregaron secuencialmente N-Etil diisopropil amina (0,130 g), (Benzotriazol-1-iloxi)-tris-(dimetilamino)-fosfonio-hexafluorofosfato (0,205 g) y, N,N-dimetil amino piridina (cat.) a una solución agitada de ácido (3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi) metilsulfanil acético (0,120 g) y 1,1-Dimetil-but-2-inilamina clorhidrato (0,054 g) en DMF seco (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 hrs. luego se trató con agua y acetato de etilo. Luego de una extracción líquido-líquido, la fase orgánica se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía instantánea sobre gel de sílice (hexano/acetato de etilo: 7/3) para dar 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (0,150 g) como un sólido de color amarillo pálido.

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8,75 (1H, sm); 8,02 (1H, sm); 7,31 (1H, sm); 7,02 (1H, sm), 6,22 (1H, bs); 5,60 (1H, s); 2,78 (3H, s); 2,20 (3H, s); 1,83 (3H, s); 1,69 (3H, s); 1,68 (3H, s).

20

EJEMPLO 2

Este Ejemplo ilustra la preparación de 2-(3-Bromo-8-etil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (compuesto No.34 de Tabla 4).

Etapas 1: Preparación de 3-Bromo-8-etil-quinolin-6-ol

25 Paso 1: Preparación de 2-etil-4-metoxi-1-nitro-benceno

Una solución de cloruro de etil magnesio en THF (2,8M, 16,2ml, 45mmol) se agregó por goteo a una solución agitada de nitroareno (4,5g, 30 mmol) en THF

(150 ml) se enfrió a -70°C bajo argón. Luego de 10 min, se agregó KMnO_4 en polvo (7,2g) seguido de NH_3 líquido condensado (ca. 150 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min, se agregó NH_4Cl (318 mg, 6 mmol) y el baño de enfriamiento se eliminó. Al alcanzar -30°C , la mezcla se agitó 15min y se agregó una solución saturada de ácido oxálico en HCl ac. (20 ml, 10%). Luego de la extracción con CH_2Cl_2 , la capa orgánica se secó sobre MgSO_4 , se filtró y se concentró *in vacuo*. Purificación sobre gel de sílice mediante cromatografía en columna utilizando mezclas diclorometano/hexano proporcionó 1,9g de 2-etil-4-metoxi-1-nitro-benceno.

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8,04–8,01 (1H, m); 6,80–6,78 (2H, m); 3,83 (3H, s); 2,97 (2H, q); 1,28 (3H, t).

Paso 2: Preparación de 2-etil-4-metoxi-fenilamina

A 2-etil-4-metoxi-1-nitro-benceno (750 mg) del Paso 1 en etanol (20 ml) se agregó hierro en polvo (1,6 g) y 37% HCl acuoso (160 μl). La mezcla se agitó durante 2h a temperatura ambiente luego de lo cual se agregó 2M NaOH para llevar el pH a 8. Extracción con acetato de etilo seguido de filtración sobre celite brindó 621 mg de 2-etil-4-metoxi-fenilamina la cual se utilizó como tal en el Paso 3 a continuación.

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 6.68 (1H, s); 6,62–6,61 (2H, m); 3,74 (3H, s); 2,50 (2H, q); 1,23 (3H, t).

Paso 3: Preparación de 3-bromo-8-etil-6-metoxi-quinolina 2-etil-4-metoxi-fenilamina (300 mg) del Paso 2 en ácido acético (3 ml) se trató con 2,2,3-tribromopropanal (544 mg) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1h luego de lo cual se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con 2N NaOH , se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se evaporó bajo presión reducida para dar 216 mg de 3-bromo-8-etil-6-metoxi-quinolina luego de cromatografía (sílice; hexano/acetato de etilo) (M^{+2} 268).

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8,74 (1H, d); 8,16 (1H, d); 7,22 (1H, d); 6,81 (1H, d), 3,21 (3H, s); 2,50 (2H, q); 1,35 (3H, t).

Paso 4: Preparación de 3-bromo-8-etil-quinolin-6-ol

Una mezcla de 3-bromo-8-etil-6-metoxi-quinolina (190 mg) del Paso 3 en
5 diclorometano (14 ml) y tribromuro de boro en diclorometano (1M, 2,25 ml) se agitó a temperatura ambiente durante 26 horas. La mezcla se enfrió a 0°C , se trató con MeOH y se agitó durante la noche. La mezcla luego se filtró y el filtrado se evaporó bajo presión reducida para proporcionar 134mg de 3-bromo-8-etil-quinolin-6-ol (M^{+2} 254).

10 ^1H NMR ($\text{DMSO } d_6$) δ ppm: 8,69 (1H, d); 8,47 (1H, d); 7,21 (1H, d); 6,99 (1H, s), 3,12 (2H, q); 1,26 (3H, t).

Etapas 2: Preparación de 2-(3-Bromo-8-etil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida de acuerdo con el Esquema 1 según analogía a los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, etapa 3, pasos 1 a 3; a
15 partir de 3-bromo-8-etil-quinolin-6-ol y etil éster de ácido Cloro-metilsulfanil-acético; p.f. = $104-106^\circ\text{C}$.

Las siguientes amidas de la fórmula general (1) se prepararon utilizando procedimientos similares a aquellos descritos en Ejemplos 1 y 2; utilizando los correspondientes bloques de construcción:

20 3-Cloro-8-metil-quinolin-6-ol: preparado según se describió en Ejemplo 1, etapa 1;

3-Bromo-8-metil-quinolin-6-ol: preparado según se describió en WO 2006058700 A1;

3-Iodo-8-metil-quinolin-6-ol: preparado según se describió en WO 2006058700
25 A1;

3-Bromo-8-etil-quinolin-6-ol: preparado según se describió en Ejemplo 2, etapa 1;

etil éster de ácido Cloro-metilsulfanil-acético: preparado según se describió en Ejemplo 1, etapa 2;

- 5 derivados 1,1-Dialquil-prop-2-inilamina clorhidrato son compuestos ya sea conocidos o pueden prepararse a partir de compuestos comercialmente disponibles y/o conocidos por aquellos con experiencia en el arte.

Amidas de la fórmula general (1):

- 10 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No1 de Tabla 2 y No2 de Tabla 4);
2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(4-metoxi-1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No23 de Tabla 2 y No3 de Tabla 4);
2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-pent-2-inil)-2-
15 metilsulfanil-acetamida (Compuesto No3 de Tabla 2 y No4 de Tabla 4);
2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(5-metoxi-1,1-dimetil-pent-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No24 de Tabla 2 y No5 de Tabla 4);
2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(6-cloro-1,1-dimetil-hex-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No6 de Tabla 4);
20 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1-etil-1-metil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No7 de Tabla 4);
2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1-etil-1-metil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No8 de Tabla 4);
N-(1,1-Dimetil-but-2-inil)-2-(3-iodo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-2-metilsulfanil-
25 acetamida (Compuesto No2 de Tabla 3 y No9 de Tabla 4);
N-(1,1-Dimetil-prop-2-inil)-2-(3-iodo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No1 de Tabla 3 y No10 de Tabla 4);

- 2-(3-Iodo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(4-metoxi-1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No23 de Tabla 3 y No11 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1-isopropil-1-metil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No12 de Tabla 4);
- 5 N-(1-Etil-1-metil-prop-2-inil)-2-(3-iodo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No13 de Tabla 4);
- N-(1-Etil-1-metil-but-2-inil)-2-(3-iodo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No14 de Tabla 4);
- N-(1,1-Dimetil-pent-2-inil)-2-(3-iodo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-2-metilsulfanil-
- 10 acetamida (Compuesto No3 de Tabla 3 y No15 de Tabla 4);
- 2-(3-Iodo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(5-metoxi-1,1-dimetil-pent-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No24 de Tabla 3 y No16 de Tabla 4);
- 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No1 de Tabla 1 y No17 de Tabla 4);
- 15 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No2 de Tabla 1 y No18 de Tabla 4);
- 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(4-metoxi-1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No23 de Tabla 1 y No19 de Tabla 4);
- 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-pent-2-inil)-2-
- 20 metilsulfanil-acetamida (Compuesto No3 de Tabla 1 y No20 de Tabla 4);
- 2-(3-Cloro-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(5-metoxi-1,1-dimetil-pent-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No24 de Tabla 1 y No21 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(4-etoxi-1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No25 de Tabla 2 y No22 de Tabla 4);
- 25 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(6-cloro-5-hidroxi-1,1-dimetil-hex-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No23 de Tabla 4) 2-(3-Bromo-8-

- metil-quinolin-6-iloxi)-N-((E)-6-hidroxi-1,1-dimetil-hex-4-en-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No24 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-[5-(2-metoxi-etoxi)-1,1-dimetil-pent-2-inil]-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No43 de Tabla 2 y No25 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-[1,1-dimetil-3-(2-metil-oxiranil)-prop-2-inil]-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No26 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(5-cloro-4-hidroxi-1,1,4-trimetil-pent-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No27 de Tabla 4);
- 10 N-(4-Aliloxi-1,1-dimetil-but-2-inil)-2-(3-bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No36 de Tabla 2 y No28 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-4-prop-2-iniloxi-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No39 de Tabla 2 y No29 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(4-hidroxi-1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No21 de Tabla 2 y No30 de Tabla 4);
- 15 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-(4-metoximetoxi-1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No46 de Tabla 2 y No31 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-metil-quinolin-6-iloxi)-N-[4-(2-metoxi-etoximetoxi)-1,1-dimetil-but-2-inil]-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No55 de Tabla 2 y No32 de Tabla 4);
- 20 2-(3-Bromo-8-etil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-prop-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No33 de Tabla 4);
- 2-(3-Bromo-8-etil-quinolin-6-iloxi)-N-(1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No34 de Tabla 4);
- 25 2-(3-Bromo-8-etil-quinolin-6-iloxi)-N-(4-metoxi-1,1-dimetil-but-2-inil)-2-metilsulfanil-acetamida (Compuesto No35 de Tabla 4).

EJEMPLO 3

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

Los compuestos son evaluados en un ensayo de disco de hojas, con métodos descriptos a continuación. Los compuestos de prueba son disueltos en DMSO y diluidos en agua a 200 ppm. En el caso de la prueba sobre *Pythium ultimum*, son disueltos en DMSO y diluidos en agua a 20 ppm.

Erysiphe graminis f.sp. hordei (oídio de la cebada): Segmentos de hoja de cebada son ubicados en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto cuatro días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

Erysiphe graminis f.sp. tritici (oídio del trigo): Segmentos de hoja de trigo son ubicadas en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto cuatro días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

Puccinia recondita f.sp. tritici (roya anaranjada del trigo): Segmentos de hoja de trigo son ubicadas en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto nueve días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

Septoria nodorum (mancha de la gluma del trigo): Segmentos de hoja de trigo son ubicadas en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una
5 suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto cuatro días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

Pyrenofora teres (mancha en red de la cebada): Segmentos de hoja de cebada son ubicadas en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del
10 compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto cuatro días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

Pyricularia oryzae (espiga blanca del arroz): Segmentos de hoja de arroz son ubicadas en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una
15 suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto cuatro días después de inoculación como actividad
20 funguicida preventiva.

Botrytis cinerea (podrición gris): Segmentos de hoja de poroto son ubicadas en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y
25 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto cuatro días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

Phytophthora infestans (tizón tardío de la papa y tomate): Segmentos de hoja de tomate son ubicadas en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto cuatro días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

Plasmopara viticola (mildiu de la vid): Segmentos de hoja de vid son ubicadas en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto siete días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

Pythium ultimum (marchitamiento fúngico): Fragmentos micelial del hongo, preparado a partir de un medio de cultivo líquido fresco, son mezclados en un caldo de papa dextrosa. Se diluye una solución del compuesto de prueba en dimetil sulfóxido con agua a 20ppm luego se ubica en una placa de 96 pocillos de microtitulación y se agrega el caldo nutriente que contiene las esporas del hongo. La placa de prueba se incuba a 24°C y se determina la inhibición de crecimiento por medio de un fotómetro luego de 48 horas.

Los siguientes compuestos (primero número de compuesto, seguido del número de tabla entre paréntesis) dieron al menos 60% control de la siguiente infección fúngica a 200ppm:

- Plasmopara viticola*, compuestos 1(4), 2(4), 3(4), 4(4), 5(4), 7(4), 8(4), 12(4), 17(4), 18(4), 19(4), 21(4), 22(4), 24(4), 25(4), 26(4), 27(4), 32(4), 33(4), 34(4), 35(4), 36(4)
- Phytophthora infestans*, compuestos 1(4), 2(4), 3(4), 5(4), 17(4), 18(4), 19(4), 20(4), 21(4), 24(4), 25(4), 26(4), 28(4), 30(4), 31(4), 32(4), 35(4), 36(4)
- Erysiphe graminis f.sp. tritici*, compuestos 1(4), 2(4), 3(4), 5(4), 7(4), 17(4), 18(4), 19(4), 21(4), 24(4), 27(4), 28(4), 29(4), 30(4), 31(4), 32(4), 33(4), 34(4), 35(4), 36(4)
- Pyricularia oryzae*, compuestos 2(4), 3(4), 7(4), 17(4), 18(4), 29(4), 30(4), 33(4), 35(4)
- Botrytis cinerea*, compuestos 1(4), 28(4), 29(4), 30(4)
- Pyrenofora teres*, compuestos 2(4), 17(4), 33(4)
- Puccinia recondita f.sp. tritici*, compuestos 2(4), 36(4)
- Septoria nodorum*, compuesto 1(4), 2(4), 3(4), 7(4), 8(4), 12(4), 17(4), 18(4), 28(4), 30(4), 33(4), 35(4), 36(4)
- Los siguientes compuestos (primero número de compuesto, seguido del número de tabla entre paréntesis) dieron al menos 60% control de la siguiente infección fúngica a 20ppm:
- Pythium ultimum*, compuestos 1(4), 2(4), 5(4), 17(4), 18(4), 19(4), 21(4), 24(4), 25(4), 26(4), 28(4), 30(4), 31(4), 33(4), 34(4), 35(4), 36(4)

Comparación de la actividad fúngica del compuesto No 17 de la Tabla 4 de acuerdo con la invención con el compuesto estrechamente relacionado por estructura No 1 de la Tabla 23 de WO 2004/108663 A1.

Compuesto 17(4) de acuerdo con la invención	Compuesto 1(23) de acuerdo con WO 2004/108663 A1
---	--

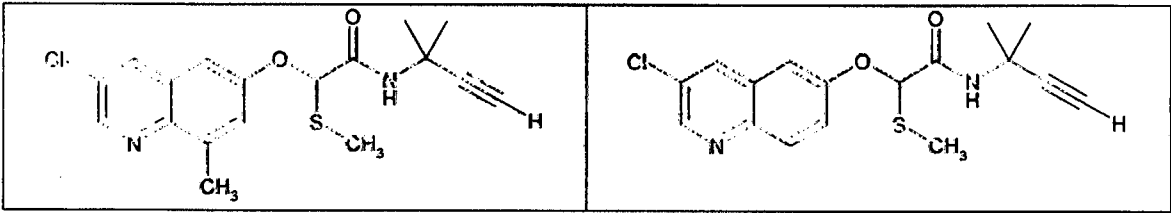


Tabla 5: Actividad contra *Septoria nodorum*

Descripción de prueba: Segmentos de hoja de trigo se ubican en agar en una placa de 24 pocillos y se rocía con una solución del compuesto de prueba. Luego de permitir que seque completamente, por un período entre 12 y 24 horas, los discos de hoja son inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Luego de incubación apropiada se evalúa la actividad del compuesto cuatro días después de inoculación como actividad funguicida preventiva.

10

Concentración (ppm)	Eficacia (%) del compuesto 17(4) de acuerdo con la invención	Eficacia (%) del compuesto 1(23) de acuerdo con WO 2004/108663
200	100	0
60	100	0
20	80	0

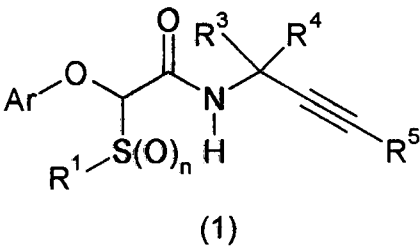
La Tabla 5 muestra que el compuesto No 17 de la Tabla 4 de acuerdo con la invención ejerce una actividad funguicida sustancialmente mejor contra *Septoria nodorum* que el compuesto del estado del arte (compuesto No 1 de la Tabla 23 descrito en la página 110 de WO 2004/108663 A1). En todas las proporciones de aplicación, el compuesto de acuerdo con la invención es mucho mejor que el compuesto del estado del arte. Este efecto mejorado no era de esperarse sobre la base de la similitud estructural de estos compuestos.

15

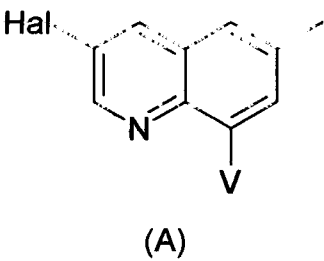
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula general (1):

5



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



10

donde

Hal es cloro, bromo o yodo,

15 V es metilo o etilo, donde V es diferente de metilo cuando Hal es iodo,

R¹ es metilo o etilo;

R³ y R⁴ son de manera independiente H, alquilo C₁₋₃, alquenilo C₂₋₃ o alquinilo C₂₋₃, o

20 R³ y R⁴ se unen con el átomo de carbono al cual se encuentran conectado para formar un anillo carbocíclico de 4 a 5 miembros que opcionalmente contiene un átomo O, S o N y está opcionalmente sustituido con halo o alquilo C₁₋₄;

R⁵ es H, alquilo C₁₋₄ o cicloalquilo C₃₋₆ o cicloalcoxi C₃₋₆ o alquenilo C₂₋₄, donde el grupo alquilo o cicloalquilo o cicloalcoxi o alquenilo está opcionalmente sustituido con halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄-alcoxi C₁₋₄, ciano, alqueniloxi C₃₋₅ o alquiniloxi C₃₋₅, y n es 0, 1 o 2.

5

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

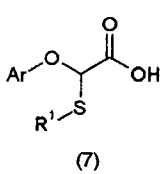
3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde V es metilo.

10 4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R³ y R⁴ son de manera independiente H o alquilo C₁₋₃ o R³ y R⁴ se unen al átomo de carbono al cual se encuentran conectado para formar un anillo carbocíclico de 4 ó 5 miembros.

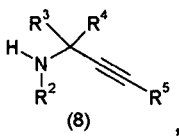
15 5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R⁵ es H, alquilo C₁₋₄, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxialquilo C₂₋₆, alqueniloxialquilo C₃₋₆, alquiniloxialquilo C₃₋₆, hidroxialquilo C₁₋₄ o haloalquilo C₁₋₄.

20 6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde Hal es bromo, V es metilo, R¹ es metilo, n es 0, R³ y R⁴ son metilo y R⁵ es H, alquilo C₁₋₄, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxi C₁₋₆-alquilo C₁₋₄, alqueniloxi C₃₋₅-alquilo C₁₋₄, alquiniloxi C₃₋₅-alquilo C₁₋₄, hidroxialquilo C₁₋₄, o haloalquilo C₁₋₄.

25 7. 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 (7)



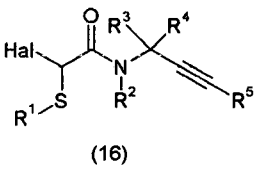
donde Ar y R¹ son según se definieron en la reivindicación 1, con un compuesto de la fórmula (8)



5 donde R³, R⁴ y R⁵ son según se definieron en la reivindicación 1 y R² es hidrógeno, en presencia de un agente de activación.

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

10 la fórmula (16)



donde Hal es halógeno, R¹, R³, R⁴ y R⁵ son según se definieron en la reivindicación 1 y R² es hidrógeno, con un compuesto de la fórmula ArOH, donde Ar es según se definió en la reivindicación 1, en presencia de una base.

15

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

20

10. Un método para combatir o controlar hongos fitopatogénicos que comprende aplicar una cantidad eficaz como funguicida de un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o una composición de acuerdo con la



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

SUPERINTENDENCIA PATENTE DE INVENCION ____ PCT X 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 BEAUDEGNES, FREDRIK CEDERBAUM, FIONA MURPHY KESSABI**

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

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	Pais
		0717258.8		05/09/2007		GB

(85) Fecha inicio fase nacional:

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **03/09/2008**

No. de solicitud **PCT/EP2008/007195**

(87) Publicación internacional

Fecha: **12/03/2009**

N° publicación: **WO 2009/030469 A1**

(F) Título: **DERIVADOS DE 2-ALQUILTIO-2-QUINOLINILOXI-ACETAMIDA COMO FUNGICIDAS**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-026462- -00000-0000

Fecha: 2010-03-05 16:03:07 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 105

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 17,553
FECHA : MARZO 5 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANDS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175518243	05/03/2010	14,457,000.00

***** 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. _____



No. 10-026462- -00000-0000

Fecha: 2010-03-05 16:03:07 Dep. 2020 DIR.NUEVASCH
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 105**Industria y Comercio**
SUPERINTENDENCIA**LISTA DE CHEQUEO**
ADMISION A TRAMITE - NUEVAS CREACIONES**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 ☐